

CO-Oxidation an Mangan- und Eisenoxid-basierten Katalysatoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich
genehmigte

DISSERTATION
von
Dipl.-Chem. Marina Tepluchin
aus
Schemonaicha

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky

Referent: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Korreferent: Prof. Dr. Sven Kureti

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2014

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Grunwaldt und Prof. Dr. Kureti für die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen sowie ihre Unterstützung während der ganzen Promotionszeit bedanken. Ihr Engagement und Erfahrung haben einen großen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Außerdem danke ich Prof. Dr. Kureti für die Übernahme des Korreferats.

Mein herzlicher Dank gilt Dr. Casapu für die große Unterstützung beim Anfertigen der Publikationen und anregende Diskussionen der Ergebnisse.

Weiterhin möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken:

Prof. Dr.-Ing. Mädler für die Möglichkeit die Katalysatorsynthese an der TU Bremen durchzuführen sowie Dipl.-Ing. D. K. Pham für seine Hilfe bei der Präparation.

Dipl.-Chem. Weber und Dipl.-Chem. Ogel für den engagierten Einsatz bei der Anfertigung ihrer Diplomarbeiten.

Jan Pesek für seine kompetente Hilfe bei technischen Fragen.

Angela Beilmann für die Durchführung von BET-Messungen.

Dem ANKA-Team, insbesondere Dr. S. Mangold, M.Sc. A. Boubnov, Dr. M. Casapu und Dr. D. Doronkin für die Unterstützung bei der Durchführung von XAS-Experimenten.

Dr. Lichtenberg für die Korrektur der Arbeit.

Dr. Wang für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Für die finanzielle Unterstützung des Projekts sowie spannende Seminare möchte ich mich bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) bedanken.

BMBF-Projekt „Materials in Action“ danke ich für die finanzielle Unterstützung beim Aufbau des EXAFS-Laboratoriums.

Außerdem danke ich meinen Kollegen und Kolleginnen für die persönliche Unterstützung und angenehmes Arbeitsklima. Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für jegliche Unterstützung herzlich bedanken!

*Man merkt nie, was schon getan wurde,
man sieht immer nur, was noch zu tun
bleibt.*

Marie Curie

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1	Einleitung	1
1.1	Stand der Forschung und Technik	4
1.1.1	Edelmetall-haltige Katalysatoren	4
1.1.2	Alternative Katalysatormaterialien	5
1.1.3	Katalysatorherstellungsmethoden	7
1.1.4	Industriell eingesetzte Wabenkörper	8
1.1.5	Katalysatordeaktivierung	9
1.2	Grundlagen zur Struktur der Übergangsmetalloxide, Deaktivierungsmechanismen und der Mikro- und Makrokinetik	11
1.2.1	Manganoxide	11
1.2.2	Eisenoxide	12
1.2.3	Spinelle und Perowskite	13
1.2.4	Trägerkatalysatoren	14
1.2.5	Deaktivierungsmechanismen	15
1.2.6	Kinetische Prozesse	18
1.3	Ziele der Arbeit	21
2	Methoden und Charakterisierungstechniken	22
2.1	Präparationsmethoden für Katalysatorherstellung	22
2.1.1	Trockenimprägnierung	22
2.1.2	Flammensprühpyrolyse	23
2.1.3	Zweiflammensprühpyrolyse	26
2.1.4	Präparation von Wabenkörper-beschichteten Katalysatoren	27
2.2	Charakterisierung der Katalysatoren	29
	N ₂ -Physisorption	29
	Röntgendiffraktometrie	29
	UV-Vis-Spektroskopie	30
	Transmissionselektronenmikroskopie	31

H ₂ -Temperaturprogrammierte Reduktion	34
Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)	35
2.3 Katalytische Tests	36
2.3.1 Katalysatoralterung	39
3 Vergleich von konventionell- und mittels Flammensprühyrolyse hergestellten Katalysatoren.....	41
3.1 Katalytische Aktivität der konventionell-hergestellten Katalysatoren	41
3.2 Katalytische Aktivität der Flammensprühyrolyse-synthetisierten Katalysatoren	48
3.3 Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren	49
Röntgendiffraktometrie	51
Transmissionselektronenmikroskopie	54
H ₂ -Temperaturprogrammierte Reduktion	56
Röntgenabsorptionsspektroskopie	58
3.4 Diskussion der Ergebnisse	64
4 Transfer der Pulverkatalysatoren auf Wabenkörper.....	69
4.1 Katalytische Aktivität der Katalysatoren an Wabenkörpern	69
4.2 Diskussion der Ergebnisse	71
5 Untersuchungen zur Stabilität der Katalysatoren.....	72
5.1 Hydrothermale Alterung der Pulverkatalysatoren	72
5.2 Hydrothermale Alterung an Wabenkörpern	74
5.3 Katalytische Aktivität der SO ₂ -behandelten Katalysatoren	77
5.4 Charakterisierung der gealterten Katalysatoren	78
Röntgenabsorptionsspektroskopie	78
Transmissionselektronenmikroskopie	80
Röntgendiffraktometrie	82
5.5 Diskussion der Ergebnisse	86
6 Vergleich der mittels Flammensprühyrolyse und der Zweiflammensprühyrolyse hergestellten Katalysatoren.....	88
6.1 Katalytische Aktivität der Zweiflammensprühyrolyse-synthetisierten Katalysatoren	88
6.2 Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren	91

Röntgendiffraktometrie	91
N ₂ -Physisorption	92
Röntgenabsorptionsspektroskopie	93
UV-Vis-Spektroskopie	96
6.3 Einfluss von Precursor und Lösungsmittel bei der Flammensprühpyrolyse	98
6.4 Diskussion der Ergebnisse	99
6.5 Kinetische Untersuchungen am Eisenoxid-basierten Katalysator	101
6.5.1 Oberflächenadsorbate (DRIFTS-Untersuchungen)	103
6.6 Diskussion der Ergebnisse	104
7 Schlussfolgerungen und Ausblick	106
8 Literatur	109
Nomenklatur	
Abkürzungsverzeichnis	i
Symbole	ii

Zusammenfassung

Ziele dieser Arbeit waren die Synthese von auf Al_2O_3 geträgerten Cer-, Mangan- und Eisenoxid-Katalysatoren, Untersuchung der Eigenschaften und die Durchführung katalytischer Tests in Bezug auf die Oxidation von Kohlenmonoxid in sauerstoffreicher Atmosphäre sowie Stabilitätsuntersuchungen der Katalysatoren unter hydrothermalen Bedingungen. Die Präparation der Katalysatoren erfolgte im ersten Teil mittels konventioneller Trockenimprägnierung (IWI), wobei eine Metallbeladung zwischen 0,1 und 20 Gew.% gewählt wurde. Anschließend wurden die Katalysatoren mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingehend charakterisiert und unter Verwendung von synthetischem Dieselaabgas auf ihre katalytische Aktivität getestet. Als Referenzkatalysatoren wurden auch reine Cer-, Eisen- und Manganoxid-Katalysatoren sowie der reine Al_2O_3 -Träger eingesetzt.

Die Mangan- und Eisenoxid-haltigen Katalysatoren zeigen im Temperaturbereich zwischen 100 und 350°C eine höhere katalytische Aktivität in der CO-Oxidation als die Ceroxid-basierten Proben, die nur eine geringe katalytische Aktivität aufwiesen. Geträgerte Eisenoxide wiesen insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 250°C eine vielversprechende katalytische Aktivität auf, während Manganoxide bei gleichen Reaktionsbedingungen bereits bei 150°C CO-Umsätze von über 50% erreichten. Bei höheren Metallbeladungen zeigten Katalysatoren höhere Effizienz, so konnte beim geträgerten Mn/ Al_2O_3 -Katalysator mit 20 Gew.% Mn bei 250°C ein Umsatz von 95% erreicht werden. Die Zugabe von 10 Vol. % Wasser zum Abgas führte jedoch zu einer Deaktivierung des Katalysators im niedrigen Temperaturbereich (150 bis 200°C), während die katalytische Effizienz bei Temperaturen von 250 bis 300°C erhalten blieb.

Die XRD-Messungen weisen bei dem mittels Trockenimprägnierung synthetisierten Mn/ Al_2O_3 -Katalysator mit hohem Mangengehalt auf MnO_2 als aktive Phase hin. Dieses Ergebnis konnte durch XAS bestätigt werden. Weiterhin ist die Bildung der Phase durch die Kalzinierungstemperatur steuerbar. So liegt bei 500°C MnO_2 vor, während bei 600°C Mn_2O_3 Phase resultiert.

Wie die TEM- und XRD-Untersuchungen zeigten, weisen jedoch die mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren inhomogene Strukturen mit großen Agglomeraten auf. Aus diesem Grund wurde eine weitere Methode angewendet, die sogenannte Flammensprühyrolyse. Diese basiert auf der Verbrennung von gelösten Precursoren in einer Flamme und erlaubt eine einstufige Präparation. Auf diese Weise wurden hochdispergierte Manganoxid- und Eisenoxid-Partikel mit einer Metallbeladung von 20 Gew.% mit Partikelgrößen von ca. 5-15 nm hergestellt.

Weiterhin konnte mittels XAS und XRD gezeigt werden, dass Flammensprühyrolyse Katalysatoren mit Mangan- bzw. Eisenoxidphasen in verschiedenen Oxidationsstufen liefert. Außerdem wurden bei dieser Methode Hinweise auf die Ausbildung von Spinell-ähnlichen Einschlussverbindungen mit dem Trägermaterial gefunden, welche die Aktivität der Katalysatoren vermindern. Wie die katalytischen Tests zeigten, ist dies insbesondere für die niedrigbeladenen Fe/Al₂O₃-Katalysatoren (0,1-1 Gew.%) zutreffend.

Um die Ausbildung der Einschlussverbindungen zu vermeiden, wurde in Kooperation mit Prof. Mädler (TU Bremen) eine weitere Synthesemethode, die Zweiflammensprühyrolyse mit zwei separaten Flammen, angewendet. Die Strukturuntersuchungen der auf diesem Weg hergestellten Katalysatoren weisen auf die Ausbildung von Eisen- bzw. Manganoxiden hin, die jeweils auf dem Al₂O₃-Träger vorliegen, sodass Einschlussverbindungen vermieden werden können. Allerdings haben die DFSP-synthetisierte Katalysatoren aufgrund der erhöhten Temperatur in zwei Flammen eine um ca. 20% verringerte BET-Oberfläche, wodurch ihre katalytische Effizienz beeinträchtigt wird.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität unter realitätsnahen Bedingungen fanden an den aktivsten Fe- bzw. Mn-basierten Katalysatoren mit einer Beladung von 20 Gew.% und reinen Oxiden statt. Hierzu wurden die pulverförmigen Katalysatoren auf technisch relevante Wabenkörper aufgebracht und bei Raumgeschwindigkeiten von bis zu 60.000 h⁻¹ getestet. Dabei wurde für die Mn/Al₂O₃-Katalysatoren eine Aktivitätsminderung bei tiefen Temperaturen (< 200°C) festgestellt, während mit reinen Manganoxid-Katalysatoren nahezu im ganzen Temperaturbereich Umsätze über 90% erreicht wurden.

Da die Katalysatoreffizienz mit dem Alterungsgrad abnimmt und dies große praktische Bedeutung hat, wurde das Alterungsverhalten der Katalysatoren unter extremen Temperaturen und Anwesenheit von Katalysatorgiften untersucht. Hierzu wurden die Katalysatoren einer hydrothermalen Alterung bei 700°C unterzogen. Dabei zeigte sich eine erhebliche Deaktivierung solcher Katalysatoren, die mittels IWI-Methode hergestellt wurden. Bereits nach einer Alterung von 2h wurde bei diesen Katalysatoren ein Aktivitätsverlust von etwa 60% festgestellt. Die entsprechenden FSP-synthetisierten Katalysatoren weisen hier eine deutlich verbesserte Stabilität auf. In beiden Fällen konnte die Deaktivierung auf die Phasenumwandlung der Aktivkomponente sowie Sinterung zurückgeführt werden. Die Partikelagglomeration wurde dabei sowohl für den Träger als auch für Mangan- bzw. Eisenoxid beobachtet.

Schließlich wurde der Einfluss von schwefelhaltigen Komponenten exemplarisch an den effektivsten Mn/Al₂O₃-Katalysatoren untersucht. Bei mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten Mn/Al₂O₃-Katalysatoren führte die Anwesenheit von SO₂ zu einem geringen Aktivitätsverlust von ca. 15%. Im Gegensatz zu dem mittels IWI-synthetisierten Katalysator konnte die Aktivität des mittels FSP-hergestellten Mn/Al₂O₃-Katalysators nach der Regeneration bei 700°C unter Sauerstoffüberschuss nahezu vollständig wiederhergestellt werden.

Die effizientesten Katalysatoren, Mn/Al₂O₃ mit einer Manganbeladung von 20 Gew.% sowie reines Mn₂O₃ wurden mit einem Pt/Al₂O₃-Referenzkatalysator mit einer Pt-Beladung von 4 Gew.% verglichen. Die Aktivität der mittels konventioneller Methode synthetisierten Referenz-Probe wurde am Wabenkörper unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Manganoxid-basierte Probe vermessen. Die berechneten Turn-Over-Frequencies (TOF's) bei 150°C für alle drei Katalysatoren zeigen, dass die Effizienz des aktivsten Mn₂O₃-Vollkatalysators um zwei Größenordnungen, die des geträgerten Katalysators mit 20 Gew.% Mangan um vier Größenordnungen unter dem Pt-basierten Katalysator liegt.

Summary

The objective of this work is a systematic characterization of supported Ce, Mn and Fe oxide catalysts for CO oxidation under O₂ rich conditions. These materials can potentially replace noble metal based catalysts commonly used for exhaust gas aftertreatment. Different synthesis methods were applied and their influence on the catalytic performance was investigated by catalytic activity tests. First, a series of catalysts was prepared by conventional incipient wetness impregnation (IWI) with various metal loading (0.1-20 wt.%). Additionally, pure Ce-, Fe-, Mn oxides were characterized and tested under laboratory conditions with synthetic diesel exhaust gas.

Compared to Ce- based catalysts, which show only minor catalytic activity, Mn- and Fe oxides present a high oxidative potential in the temperature region 100-350°C. Especially at temperatures of about 250°C supported Fe oxides exhibit significant catalytic performance. Mn oxides are the most reactive materials (more than 50% conversion at 150°C), e.g. for 20 wt.% MnO₂/Al₂O₃ 95% conversion could be reached at 250°C. Unfortunately, the presence of 10 Vol. % of H₂O in the feed gas leads to deactivation of the Mn based catalysts in the low temperature regime (150-200°C), while at higher temperatures (250-300°C) the catalytic performance is not influenced by H₂O.

X-ray diffraction (XRD) results show that MnO₂ is the active phase of Mn based catalysts with a high oxidative potential. This was also confirmed by X-ray absorption near edge structure (XANES) studies. Moreover, a strong influence of the calcination temperature on the phase formation could be observed. During calcination at 500°C MnO₂ is formed, whereas at 600°C Mn₂O₃ is present.

As shown by transmission electron microscopic (TEM) and XRD studies, conventional incipient wetness impregnation leads to formation of inhomogeneous, agglomerated powders. To avoid agglomeration, a more advanced preparation method, flame spray pyrolysis (FSP), was used. This method is based on the combustion of organic precursors and allows catalysts synthesis in one single step. This work shows, that FSP leads to formation of highly dispersed active compo-

nents (MnO_x and FeO_x) with particle sizes of 5-15 nm. Moreover, XANES and XRD results clearly indicate formation of partially reduced phases and incorporated species. This especially applies for low loaded samples and in case of 0.1-1 wt.% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ leads to a decrease in catalytic activity.

To prevent formation of incorporated species, a further preparation method, double flame sprays pyrolysis (DFSP) was included in collaboration with Prof. Mädler (TU Bremen). DFSP is based on the combustion of organic precursor solutions in two separate flames and leads to formation of separate Fe-, Mn oxides and Al_2O_3 phases. Unfortunately the catalysts prepared by DFSP have a low surface area due to high temperature in the two flames, which leads to a decrease in catalytic activity.

To test the catalytic activity under realistic conditions, honeycombs carriers were coated with 20 wt.% Fe and Mn powder catalysts as well as pure oxides. These monoliths, which are widely used in the industry, were tested under high gas hours space velocity (GHSV) up to 60.000 h^{-1} . The results of this work show that this step leads to a decrease in performance of supported catalysts, while pure Mn catalysts on monoliths maintain the same activity as powder catalysts in the entire temperature region.

Since the efficiency of the catalysts decreases with the degree of ageing, which is of great practical importance, the ageing behavior of the catalysts was tested under high temperature and the presence of catalyst poisons. For this purpose, the catalysts were tested under hydrothermal conditions at 700°C . The investigation shows a strong decrease of catalytic performance for IWI prepared catalysts, e.g. a drop of catalytic activity of ca. 60% was observed after 2h treatment at 700°C . In contrast, FSP prepared catalyst shows an improved stability. Nevertheless, in both cases deactivation takes place due to phase transformation of MnO_x and FeO_x as well as sintering of carrier and Mn-, Fe oxide phases.

Finally, the influence of sulfur containing components was investigated on two most active $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. The treatment in the presence of SO_2 in the feed gas leads to a slightly decrease of catalytic activity for both catalysts independent on preparation method. In contrast to

IWI prepared sample, the FSP prepared 20 wt.% Mn/Al₂O₃ catalyst could be regenerated in O₂ atmosphere at 700°C. This could be due to highly dispersed MnO_x and shows the advantages of FSP as preparation method.

The activity of the most efficient 20 wt.% Mn/Al₂O₃ catalyst as well as pure Mn₂O₃ prepared by FSP have been compared with activity of reference 4 wt.% Pt/Al₂O₃ catalyst prepared by IWI. Comparison of the turnover frequencies (TOF) calculated at 150°C shows a four times lower activity of supported and two times lower activity of pure manganese based catalysts relative to the Pt catalyst.

1 Einleitung

Der Kraftfahrzeugbestand so wie die Anzahl der stationären Verbrennungsanlagen bzw. Schiffsverkehr sind in den letzten Jahrzehnten stetig gestiegen und hatten einen enormen Anstieg an Emissionen zu Folge. Um dem entgegenzuwirken, wurde in den USA bereits Anfangs der 1970er [1] Abgasgrenzwerte für den Schadstoffausstoß der Kraftfahrzeuge vorgeschrieben. Beinahe gleichzeitig traten in Deutschland die ersten Abgaslimitierungsnormen mit dem Ziel in Kraft, Schadstoffe wie Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickstoffoxide (NO_x) und Blei auf ein Zehntel der Emissionswerte von 1969 zu verringern. Die zunehmende Verbrennung von Energieträgern, die auf fossilen Rohstoffen basieren, lies die Schadstoffkonzentration in der Luft weiter ansteigen und führte zu weiteren Umweltschäden. Daraufhin folgte 1977 die erste NO_x-Emissionsbegrenzung [2, 3].

Die motorischen Betriebsbedingungen, d.h. Luft zu Kraftstoff-Verhältnis, Kompressionsdruck, Verbrennungstemperatur sowie die Kraftstoffzusammensetzung beeinflussen unmittelbar die Zusammensetzung des Abgases. Neben den Produkten der vollständigen Verbrennung wie Wasser und Kohlendioxid enthält das Abgas die Schadstoffe wie CO, HC, NO_x und PM. Ein wichtiger Betriebsparameter beim Verbrennungsmotor ist die Luftzahl λ (Abb. 1-1), die Verhältnis von der zugeführten Luftmenge zu der zur Verbrennung benötigten Luftmenge bei stöchiometrischem Gemisch darstellt. So ist bei der Luftzahl $\lambda > 1$, die für Dieselmotoren typisch ist [4], genügend Sauerstoff vorhanden um CO und HC vollständig zu verbrennen. Allerdings besteht dabei die Problematik der NO_x-Entstehung, da seine Bildung umgekehrt proportional zu CO ist.

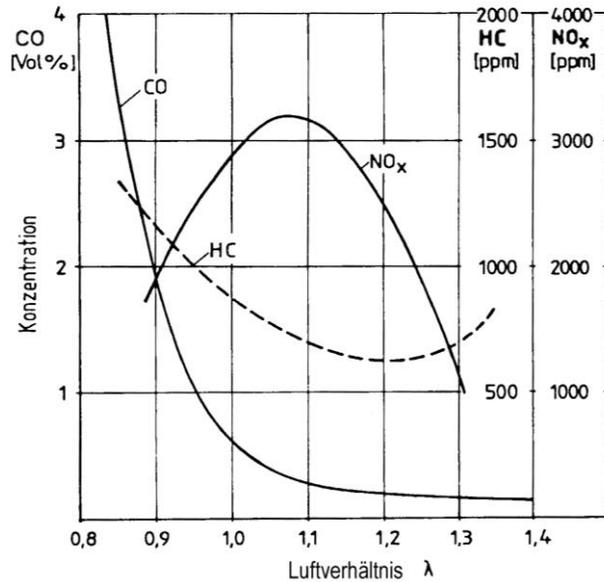


Abb. 1-1. Schadstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl λ [2].

Die in Europa eingeführte Abgasnorm legt die Grenzwerte für den Maximalausstoß von Schadstoffen fest. Die derzeit geltende Euro-5-Norm wird 2015 von der Euro-6-Norm abgelöst. Mit ihr wird auch für den Benzinmotor ein Grenzwert für den Partikelausstoß eingeführt. Dabei werden die Abgaswerte von Diesel antrieben bei Personenkraftwagen (Pkw) an den Ottoantrieb angeglichen. In Tabelle 1-1 sind die aktuellen und kommenden Grenzwerte der zu limitierenden Schadstoffe aufgeführt [2].

Tabelle 1-1. Aktuelle Abgasgrenzwerte für Pkw in der EU [2].

Antrieb	Kategorie	CO [g/km]	HC [g/km]	HC/NO _x [g/km]	NO _x [g/km]	PM [g/km]
Benzin	Euro-5	1,00	0,10	-	0,06	0,005
	Euro-6	1,00	0,10	-	0,06	0,005
Diesel	Euro-5	0,50	-	0,23	0,18	0,005
	Euro-6	0,50	-	0,17	0,08	0,005

In den vergangenen Jahrzehnten konnten die Emissionen dank innermotorischer Maßnahmen wie die Abgasrückführung und genaue Anpassung der Gemischzusammensetzung an Motorbetriebszustand bereits deutlich reduziert werden [5]. Allerdings reichen diese Maßnahmen nicht zur Einhaltung heute geltender Abgasgrenzwerte aus, sodass weitere Maßnahmen zur Abgasnachbe

handlung notwendig sind. In Abb. 1-2 ist ein Beispiel des Abgasnachbehandlungssystems von einem Diesel-betriebenen Motor dargestellt. Dabei werden mehrere Katalysatoren hintereinander geschaltet. In unmittelbarer Nähe des Motors, welcher unter mageren Bedingungen betrieben wird, sind für die Oxidationsreaktionen zuständige Dieseloxidationskatalysator (DOC) und Dieselpartikelfilter (DPF) angebracht. Dabei übernimmt der DOC die Oxidation von CO und adsorbierten HC, sodass die ausgestoßene Partikelmasse vermindert wird [1, 6]. Weiterhin erfolgt in diesem Teil des Nachbehandlungssystems die Oxidation von NO_x zu NO_2 , welches bei der Ruß-Oxidation im nachgeschalteten DPF eine wichtige Rolle spielt und außerdem an weiterer Reduktion von NO_x teilnimmt. Im Anschluss befindet sich das System für die Selektive Katalytischen Reduktion (SCR), welches die Reduktion der NO_x übernimmt. Hierzu wird Ammoniak als Reduktionskomponente eingesetzt, welches aus separat eingebauten Harnstofflösung bzw. Ammoniumcarbamat bereitgestellt wird. Zurzeit wird zur katalytischen Reaktion ein $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysator eingesetzt.

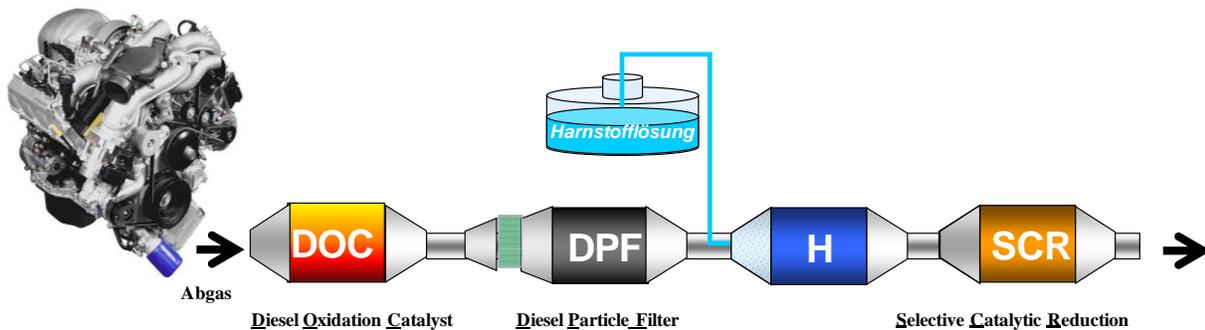


Abb. 1-2. Aufbau eines Abgasnachbehandlungssystems bei einem Dieselmotor.

Durch die hierfür eingesetzten heterogenen Katalysatoren [7-10] kann eine weitere signifikante Minderung der schädlichen Abgase um bis zu 95% erreicht werden. Der typische Aufbau eines Katalysators ist in Abb. 1-3 dargestellt. Die Katalysatoren bestehen aus Monolithen, die mit einem Aluminiumoxid-Washcoat beschichtet werden. Als eigentlicher Katalysator wirken dabei die in dem Washcoat enthaltenen Edelmetalle [6,10].

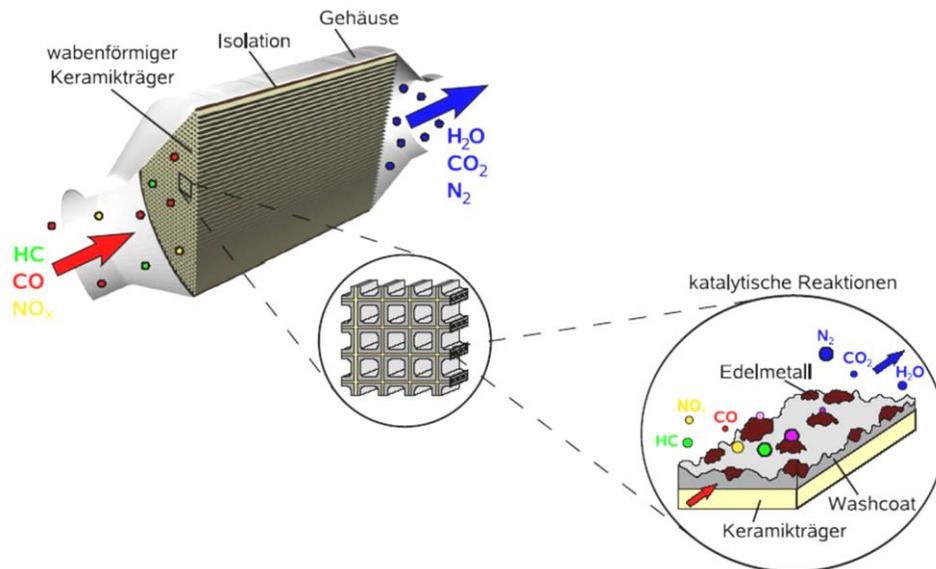


Abb. 1-3. Aufbau eines typischen Abgaskatalysators. Bild entnommen aus [11].

1.1 Stand der Forschung und Technik

1.1.1 Edelmetall-haltige Katalysatoren

Über 95% der Emissionen bei Kraftfahrzeugen werden in der Startphase (auch Kaltstartphase) genannt produziert. Um diese zu minimieren wurde intensiv nach Materialien gesucht, die schon bei niedrigen Temperaturen katalytisch aktiv sind. Auf dem Gebiet der CO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen (im Bereich 25 bis 100°C) gibt es zahlreiche Veröffentlichungen und Patente. Viele der dabei untersuchten Katalysatoren basieren auf den Edelmetallen wie Pt, Pd und Rh, die hochdispergiert auf verschiedenen oxidischen Trägern aufgebracht vorliegen[3, 6, 12-15]. Neben Pd und Pt wurden auch geträgerte Au-haltige Katalysatoren intensiv untersucht [16-18]. Allerdings führte die stetig steigende Nachfrage nach Platin, Palladium und Rhodium in den letzten Jahrzehnten zum kontinuierlichen Preisanstieg. So beträgt der gegenwärtige Preis für ein Gramm Platin 1478 US-Dollar, hingegen liegen die Kosten für eine Tonne Eisenerz bei 136 US-Dollar (Stand am 14.02.2014) [19]. Außerdem sind die Edelmetallverbindungen leicht durch Katalysatorgifte angreifbar [20, 21]. Aus diesem Grund wird eine Minimierung des Edelmetallgehalts in Katalysatoren bzw. vollständige Substitution durch kostengünstige Materialien angestrebt. Bekannterweise kann die CO-Oxidation an Pt-basierten Katalysatoren nach einem Langmuir-

Hinshelwood-Mechanismus verlaufen. Weiterhin treten unter bestimmten Bedingungen aufgrund periodischer Oberflächenrekonstruktionen Oszillationen auf, die in den letzten Jahren großes Interesse auf sich gelenkt haben [22, 23].

1.1.2 Alternative Katalysatormaterialien

Um den hohen Anforderungen an die Katalysatorsysteme gerecht zu werden sowie aus ökonomischen Gründen, sind in Bezug auf die CO-Oxidation viele Übergangsmetalle wie Ni, Cu und Zn bereits erforscht worden [24, 25]. Eine gute katalytische Aktivität von Co_3O_4 bzw. $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ für die CO-Oxidation unter Sauerstoffüberschuss ist ebenfalls lange bekannt und wurde intensiv untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass CO an Kobalt-basierten Materialien schon bei Temperaturen unter 0°C oxidiert wird [26]. Geträgerte $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -bzw. $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren, welche bei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurden, zeigten gute katalytische Aktivitäten. Auch in weiteren Studien wurde Co als sehr effektiver CO-Oxidationskatalysator beschrieben [27-29]. Vielversprechende Aktivitäten wurden von Lopez et al. [30] und Wang et al. [31] an Co_3O_4 auf dem SBA-15-Träger und anderen Substraten erhalten.

Im Vergleich zu Kobalt-haltigen Katalysatoren gibt es nur wenige Arbeiten zu CO-Oxidation an CuO_x -basierten Katalysatoren. Dennoch wurden gemischte $\text{CuO}_x\text{-Mn}_x\text{O}_y$ -Katalysatoren von Draper et al. vorgestellt [32]. In verschiedenen Oxidationsstufen wurden Kupferoxide im Temperaturbereich $200\text{-}350^\circ\text{C}$ von Jernigan et al. [33] untersucht. Huang et al. berichtete über die hohe katalytische Aktivität von Cu_2O unter sauerstoffreichen- und armen Bedingungen [34]. Neben Cu- und Co- wurden auch Ni-Oxide von You et al. [35] bezüglich ihres CO- und CH_4 -Oxidationspotentials im Temperaturbereich von $200\text{-}400^\circ\text{C}$ untersucht.

Trotz hoher Effektivität ist die Verwendung dieser Materialien aufgrund ihrer Toxizität wie z.B. im Fall von Kobalt oder hoher Empfindlichkeit gegenüber den Katalysatorgiften, wie im Fall von Kupfer, begrenzt [36].

Deutlich niedrigere Kosten im Vergleich zu Edelmetallen weisen zum Beispiel Eisenoxid-basierte Katalysatormaterialien auf. Außerdem ist Eisen im Gegensatz zu den Edelmetallen in ausreichenden Mengen in der Erdkruste (5 %) enthalten, toxikologisch unbedenklich und als reaktives Katalysatormaterial bekannt (z.B. Haber-Bosch-Verfahren, Hochtemperatur-Wassergas-Shift). Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass sich Eisenoxid-haltige Katalysatoren mittlerweile bei

der NO_x -Minderung in Pkw-Dieselabgas für die Selektive Katalytische Reduktion durchgesetzt haben und für die simultane NO_x - und N_2O -Entfernung bei Salpetersäureanlagen in Betracht gezogen werden (Envi NO_x -Verfahren) [37]. Zudem sind Eisenoxid-Materialien auch als effektive Katalysatoren bei der Oxidation von höheren Alkoholen [38], Ruß-Oxidation [39] und ungetragen für die CO- und CH_4 -Oxidation bekannt [40, 41]. Somit sind Eisenoxid-Materialien effektive Oxidationskatalysatoren und besitzen ein hohes Potential für die Anwendung im Bereich der Abgasreinigung. Für die CO-Oxidation wurden nicht geträgerte nano- Fe_2O_3 Katalysatoren erfolgreich eingesetzt [42]. Von essentieller Bedeutung für eine optimale Effizienz der Eisenoxid-basierten Katalysatoren ist die Kenntnis über die Struktur der Eisenoxid-Einheiten. Die Struktur der bereits in der SCR-Technik als Katalysatoren eingesetzten Fe-Zeolithe wurde eingehend untersucht. Es wurde gezeigt, dass die am Zeolith vorliegenden Eisenoxid-Zentren je nach Größe in drei Gruppen eingeordnet werden können: isolierte, oligomere und partikuläre Einheiten [43]. Dabei weisen tendenziell die isolierten Spezies die höchste SCR-Aktivität auf, während stark aggregierte Einheiten die NH_3 -Oxidation beschleunigen [44]. Neben Eisenoxiden stellen die Manganoxide vielversprechende und günstige Materialien für die CO-Oxidation dar. Wie aus der Literatur bekannt ist, wurden für diese Anwendung verschiedene reine Manganoxide getestet [24, 45]. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Aktivität der Oxide in folgender Reihe zunimmt: $\text{MnO}_x \leq \text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3$ [45]. Beispielsweise zeigte der mittels Imprägnierung hergestellte Manganoxid an Yttrium-dotiertem ZrO_2 gute katalytische Aktivität in CO- und CH_4 -Oxidation [46]. Hu et al. [47] zeigten, dass Manganoxid auf SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 sehr aktiv in der CH_4 -Oxidation ist. $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren wurden weiterhin für die Dehydrierung von Ethylbenzen angewendet [48]. Frey und Iablokov et al. [49] berichteten über die hohe katalytische Aktivität in der CO-Oxidation vom ungeträgerten nicht stöchiometrischen MnO_x , welches mittels thermischer Zersetzung von Manganoxalat hergestellt wurde. Neben reinen Oxiden bzw. auf Trägermaterialien aufbrachten Oxiden sind die Perowskite zu erwähnen, die katalytisch aktiv sind. Seit 2012 werden Perowskite als Basismaterial für günstige Solarzellen angewendet [50, 51]. Weiterhin berichteten mehrere Gruppen über hohe katalytische Aktivitäten der La-haltigen Perowskiten in Bezug auf die CO-Oxidation, die auf ihre Struktur zurückzuführen sind [52, 53].

Tabelle 1-2 zeigt die relativen Aktivitäten verschiedener Edelmetalle und Übergangsmetalloxide in sauerstoffreicher Atmosphäre.

Tabelle 1-2. Relative Aktivität der Edelmetalle und einiger Übergangsmetalloxide [8, 54]. Bedingungen: 1 Vol. % CO, O₂ Überschuss bei 300°C.

Metall bzw. Metalloxid	Relative Aktivität
Pd	500
Pt	100
Co ₂ O ₃	80
Au	15
MnO ₂	4,4
Fe ₂ O ₃	0,4

Obwohl die hier gezeigten Aktivitäten von Mangan- und Eisenoxiden weit unter denen von Edelmetallen liegen, ist die Entwicklung dieser günstigen Materialien wirtschaftlich von Interesse und können auch in größeren Konzentrationen aufgebracht werden.

1.1.3 Katalysatorherstellungsmethoden

Die meisten Studien berichten über Katalysatoren, die mittels konventionellen Methoden wie Fällung und Imprägnierung hergestellt wurden. Eine weitere Herstellungsmethode, die bisher für Mangan- und Eisenoxid-basierte Katalysatoren nicht oft angewendet wurde, stellt die Flammensprühpyrolyse (FSP) dar. Gegenüber konventionellen Methoden, wie zum Beispiel die Nas-simprägnierung, wird die Herstellung mittels Flammensprühpyrolyse um viele Präparationsschritte verkürzt und führt zu veränderten katalytischen Eigenschaften [55]. Mit Hilfe der FSP-Technik wurde bereits eine Reihe von Systemen hergestellt und getestet. Zum Beispiel zeigen FSP-hergestellte Pt/Al₂O₃- oder Pd/Al₂O₃-Katalysatoren hohe katalytische Aktivität in der enantioselektiven Hydrierung [55]. Dillon et al. [56] berichteten über die auf NiO-, Fe₂O₃- und CoO_x-Nanoröhre, welche mittels FSP-Methode hergestellt wurden. Strobel et al. [57] demonstrierten die Herstellung von verschiedenen Eisenoxid-Modifikationen mittels FSP-Methode unter kontrollierten Bedingungen. Neben bereits erwähnten verkürzten Präparationszeiten führt diese Methode bei trägerfixierten Materialien zu Eigenschaften, die für die Katalyse vorteilhaft sind, wie hoch dispergierte, homogenverteilte Aktivkomponenten. Außerdem können damit infolge der hohen Temperatur in der Flamme spinellartige Materialien hergestellt werden, die je nach Reaktion vorteilhaft [58] oder wie im Fall von Høj et al. [59] störend sind und vermieden werden sol-

len. Auf den Apparaturaufbau sowie Funktionsweise der Methode wird im Kap 2.1.2 näher eingegangen.

Eine Variation der Flammensprühpyrolyse stellt die Sprühpyrolyse unter Einsatz von zwei separaten Sprüheinheiten, die sogenannte Zweiflammensprühpyrolyse dar. Beispielsweise fand diese Methode Anwendung bei der Herstellung eines Pt/Ba/Al₂O₃ Katalysators, der als NO_x-Speicherkatalysator (NSR) eingesetzt wird. Dabei konnte die Ausbildung von BaAl₂O₄, welches nur eine geringe katalytische Aktivität zeigt, verhindert werden [60]. In einer weiteren Arbeit konnte mittels dieses modifizierten Ansatzes die Ausbildung von CoAl₂O₄ vermieden werden [61]. Weitere Details zu der Methode sind in Kap. 2.1.3 gegeben.

1.1.4 Industriell eingesetzte Wabenkörper

Seit Jahrzehnten werden für die Reinigung von Autoabgasen Katalysatoren eingesetzt, die auf Wabenkörpern aufgebracht werden [8, 9]. Diese zeichnen sich durch hohe mechanische Stabilität, niedrigen Druckabfall und folglich geringen Leistungsverlust des Motors bei großer spezifischer Oberfläche. Üblicherweise sind Wabenkörper in einem Metallgehäuse angebracht. Eine zwischen Monolith und Metallgehäuse liegende elastische Quellmatte aus 45-60 Gew.-% Glimmer und 30-45 Gew.% Aluminium-Silikat-Fasern [62] dient der thermischen Isolierung, bruchfester Lagerung und kompensiert die unterschiedliche Wärmeausdehnung von Keramik und Metall [8, 63]. In der überwiegenden Zahl handelt es sich dabei um Cordierit, einem Magnesium-Aluminiumsilikat (2 MgO·2Al₂O₃·5SiO₂). Weitere gebräuchliche keramische Materialien sind Siliziumcarbid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Siliciumnitrid, Bariumtitanat oder Titanoxid [6]. Üblicherweise werden Wabenkörper durch Extrusion hergestellt, weisen eine offene Porenstruktur auf und bestehen aus mehreren parallelen Kanälen, die im Allgemeinen einen quadratischen Querschnitt haben. Die Zahl der Strömungskanäle pro Querschnittsfläche wird als Zelldichte bezeichnet und kann bei 400 bis 800 cpsi (cells per square inch; 62-124 Zellen cm⁻²) liegen. Neben der Struktur der eingesetzten Katalysatoren spielt auch die Beschichtung der Monolithe eine große Rolle. Die Washcoat-Komponenten, die einerseits an der Reaktion beteiligt sind, andererseits für eine entsprechende Stabilität bei hohen Temperaturen sorgen, sind oft einer der wichtigsten Schritte bei der Herstellung [1, 3, 7-9].

Der Washcoat besteht aus Aluminium-, Cer-, Zirkon-, Titan- und Siliziumoxiden sowie Aktivkomponenten und weist eine spezifische Oberfläche von bis zu $200 \text{ m}^2/\text{g}$ [10].

1.1.5 Katalysatordeaktivierung

Aufgrund von verschiedenen Effekten, auf die in Kap 1.2.5 näher eingegangen wird, kommt es mit der Zeit zur Katalysatordeaktivierung und folglich Aktivitätsverlust. Das Bestreben, die Deaktivierungsprozesse zu verlangsamen oder gar ganz zu umgehen, ist aus ökonomischen und ökologischen Gründen einer der wichtigsten Punkte in der Entwicklung effizienter Abgaskatalysatorsysteme und wurde intensiv erforscht.

Beispielsweise wurde in der Arbeit von Fathali et al. [64] der Einfluss der hydrothermalen Alterung an mono- und bimetalischen kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren untersucht. Dabei zeigte sich eine klare Deaktivierung der behandelten Proben, bei der ihre Eigenschaften wie light-off Temperatur, bei der die katalytische Reaktion startet, die spezifische Oberfläche und die Dispersion des Metalls enorm beeinträchtigt wurden und zur verminderten katalytischen Aktivität führten. Stenbom et al. [65] untersuchten den Einfluss der Alterung an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren in einer reduzierenden Atmosphäre. Eine starke Deaktivierung trat bereits bei 200°C infolge der Sinterung von Pt-Partikeln in Anwesenheit von NO auf. Weiterhin wurde für Rh/Al₂O₃-basierte Katalysatoren in sauerstoffreicher Atmosphäre bei Temperaturen über 600°C eine starke Wechselwirkung mit dem Aluminiumoxid-Träger festgestellt, die zu reduzierter Zugänglichkeit der reagierenden Komponenten und folglich zum Aktivitätsverlust führte. Von Stenbom [65] wurde gezeigt, dass reine- und edelmetallimprägnierte Monolithe relativ hohe Stabilität an der trockenen Luft bei Temperaturen bis zu 1000°C aufweisen, während unter hydrothermalen Bedingungen bei 814°C bereits nach 2h eine Agglomeration des Trägers erfolgt.

Weiterhin wurden beispielsweise Fe-Zeolithe, die in der SCR-Technik Einsatz finden, in Bezug auf ihre Stabilität untersucht [44]. Hierzu wurden die Fe-BEA-Katalysatoren in Form von beschichteten Wabenkörpern einer hydrothermalen Alterung bei 600°C und 700°C für 3-100 h unterzogen um die Zeit- sowie Temperatureffekte beim Alterungsprozess zu erfassen. Dabei konnte eine Aktivitätsänderung als Folge der Strukturumwandlung von Eisenspezies in zwei Schritten beobachtet: eine milde Deaktivierung infolge der Abnahme der Menge isolierter Spezies als Ergebnis der Partikelmigration und eine viel stärkere Deaktivierung als Resultat einer Agglomerat-

bildung [66]. Fujimura et al. [67] berichteten über die Ausbildung von Spinellverbindungen als Folge der Temperaturbehandlung bei oxidischem Fe auf Al_2O_3 .

Mehrere Arbeiten zur Untersuchung des Einflusses von hohen Temperaturen auf die Struktur und katalytische Aktivität für Manganoxid-basierte Materialien wurden bereits publiziert. Beispielsweise berichteten Ferrandon et al. [68] von reinen Manganoxiden, welche nach der hydrothermalen Alterung bei 900°C in eine stabile Mn_3O_4 -Phase mit hoher katalytischen Aktivität umgewandelt wurden, während Mn-basierte Katalysatoren eine relativ resistänt gegenüber Sinterungsprozessen sind und zeigten selbst bei 750°C und 1050°C eine stabile Struktur [69].

Bulavchenko et al. [70] zeigten die Ausbildung von Mn-Aluminat während der Behandlung der Mn/ Al_2O_3 -Katalysatoren bei 700°C unter sauerstoffreichen Bedingungen, welche zum Aktivitätsverlust führte. Beim Erhöhen der Temperatur auf über 950°C wurde ein Übergang von Mn-Aluminat zu Mn_3O_4 auf Al_2O_3 beobachtet, welches die katalytische Aktivität des Katalysators erneut steigerte. Casapu et al. berichteten über die Ausbildung von Bariumaluminat in Pt/Ba- Al_2O_3 bei 850°C , welcher als NSC angewendet wird [71].

Bekannterweise gehört Schwefel (SO_2 , SO_3 , H_2S) zu den meisten untersuchten Katalysatorgiften. Der Einfluss von schwefelhaltigen Komponenten an Manganoxid-basierten Katalysatoren wurde von mehreren Gruppen intensiv untersucht [68, 72, 73]. Dabei wurde eine Sulphatisierung der Katalysatoren in Anwesenheit von SO_2 im Gasstrom beobachtet. Sowohl von Mulk et al. [74] als auch von Mc Williams et al. [75] wurde über die Möglichkeiten das so gebildete MnSO_4 bei Temperaturen über 800°C in N_2 - oder O_2 -Atmosphäre zu zersetzen berichtet. Dabei fand in Abhängigkeit von der Atmosphäre eine Phasenumwandlung zu Mn_3O_4 und entsprechend zu Mn_2O_3 statt.

1.2 Grundlagen zur Struktur der Übergangsmetalloxide, Deaktivierungsmechanismen und der Mikro- und Makrokinetik

1.2.1 Manganoxide

Mangan kommt in der Natur in gebundener Form recht häufig vor. Nach Eisen und Titan ist es das dritthäufigste Übergangsmetall. Die stabilste und wichtigste Manganverbindung ist das Mineral Braunstein MnO_2 . In den natürlich vorkommenden Braunsteinen sind neben dem Hauptbestandteil $\beta\text{-MnO}_2$ (Pyrolisit) auch Anteile an orthorombischem $\alpha\text{-MnO}_2$ (Ramsdellit) und hexagonalem $\gamma\text{-MnO}_2$ (Akhtenskit) enthalten. Zu den weiteren Manganmineralien zählen das Manganosit (MnO) und Hausmannit (Mn_3O_4). Die Übersicht über die verschiedenen Manganoxid-Modifikationen ist in Abb. 1-4 gegeben.

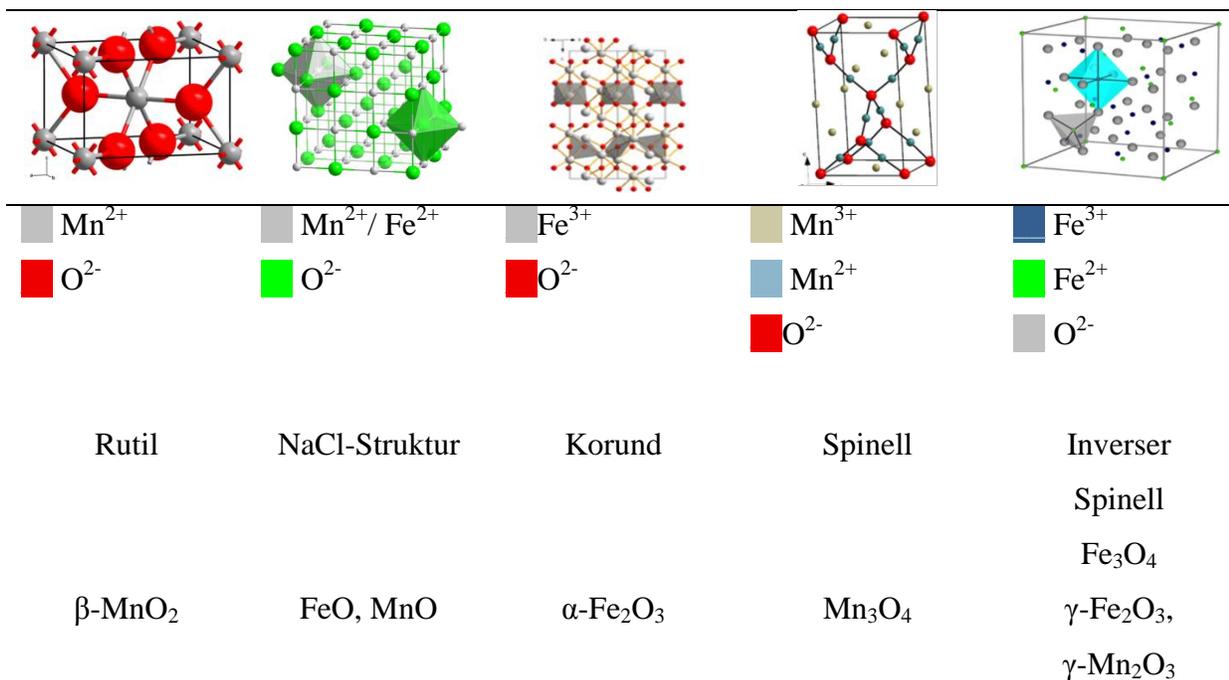


Abb. 1-4. Modifikationen von Mangan- und Eisenoxiden mit typischen Vertretern der jeweiligen Struktur [76, 77]. Das Bild wurde von [78] entnommen.

Wird Braunstein an der Luft erhitzt, so bildet sich das Mn_2O_3 bei Temperaturen von 550°C . Die α -Form besitzt eine Struktur aus verzerrten MO_6 Oktaedern [76]. Dabei bilden die Mn^{3+} -Ionen eine kubisch dichteste Packung (kdp), in der $\frac{3}{4}$ der Tetraeder-Lücken von O^{2-} -Ionen eingenom-

men werden Die γ -Form des Mangan(III)oxids (Mn_2O_3) entspricht der Struktur des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Bei weiterem Erhitzen bis auf 900°C wird Mn_3O_4 gebildet. Mn_3O_4 gehört zu der Klasse der Spinelle, in der die Tetraederplätze der kdp von O^{2-} -Ionen von Mn^{2+} -Ionen besetzt werden. Die Mn^{3+} -Ionen verteilen sich auf doppelt so vielen durch Jahn-Teller-Effekt verzerrten Oktaeder.

Im Fall von Mangan(IV)-Oxid verläuft die Reduktion in zwei Schritten. Die Gleichung 1.2-1 zeigt den Reduktionsvorgang:



Im ersten Schritt entsteht Mn_3O_4 , wobei bei Temperaturen oberhalb 250°C erst Mn_2O_3 als Intermediat gebildet wird [79]. Oberhalb von 250°C wird eine Reduktion zu MnO beobachtet. Im zweiten Schritt findet die Reduktion des Mn_3O_4 zu MnO statt. Erst bei Temperaturen oberhalb von 1200°C wird das MnO zu metallischem Mn reduziert. Wie von Hu et al. [47] demonstrierte, verhalten sich die $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bereits bei einer Metallbeladung von 4 Gew.% Mangan wie die Bulk-Materialien.

1.2.2 Eisenoxide

Vom Eisen gibt es drei Oxide: FeO , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 (Abb. 1-4). Das Eisenmonoxid (FeO) ist nur oberhalb 560°C stabil und kristallisiert in der NaCl -Struktur, d.h. in einer kubisch dichtesten Packung von O^{2-} -Ionen in der Fe^{2+} -Ionen alle Oktaederlücken besetzen. Fe_3O_4 findet man in der Natur als Magnetit mit einer inversen Spinell-Struktur.

Fe_2O_3 existiert in drei Modifikationen: es kommt vor als rotbraunes, rhomboedrisches, antiferromagnetisches $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit), das durch Oxidation von Eisen mit Sauerstoff unter Druck hergestellt werden kann. Eine weitere Form ist das kubische, paramagnetische $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, welches man durch Gasabscheidung von Fe_2O_3 erhält. Die dritte Form ist das schwarze, kubische, ferrimagnetische $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, das sich durch vorsichtiges Oxidieren von Fe_3O_4 mit O_2 gewinnen lässt. Die wichtigsten Modifikationen des Eisen(III)oxids sind jedoch das α - und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Während sich die Struktur des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ von Fe_3O_4 ableiten lässt, ist die Struktur von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ähnlich zu Korund, in welchem die Sauerstoff-Ionen hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp) bilden. Die Fe^{3+} -Ionen werden dabei auf $\frac{2}{3}$ der oktaedrischen Lücken verteilt.

Die Reduktion von Eisenoxiden mittels Wasserstoff gibt Informationen bezüglich der vorliegenden Phase sowie Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Träger und Eisenoxid-Spezies bei geträgerten Materialien. Das Reduktionsverhalten der Eisenoxide wurde intensiv untersucht und wird oft als zweistufiger Mechanismus beschrieben [81-83]. Gemäß der Gleichung (1.2-2) wird Hämatit im ersten Schritt zu Magnetit und schließlich zu elementarem Eisen reduziert.



In der Literatur findet sich auch ein weiterer Mechanismus, der nach drei Schritten abläuft [82-86]. Es wird folgender Ablauf postuliert:



Gemäß diesem Reduktionsmechanismus wird Magnetit erst zu Wüstit reduziert, das bei H_2 -Reduktionen oberhalb 570°C als Intermediat beobachtet werden kann.

Bei trägerfixierten Eisenoxiden findet die Reduktion aufgrund von Metalloxid-Träger-Wechselwirkungen erst bei höheren Temperaturen statt [86]. Ferner läuft die Reduktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen nicht bis zum elementaren Eisen, sondern FeO , das wahrscheinlich durch starke Wechselwirkungen mit dem Träger auch oberhalb von 570°C stabil ist [86].

1.2.3 Spinelle und Perowskite

Neben bereits beschriebenen Oxiden, sind binäre Verbindungen von Eisen und Mangan mit Al_2O_3 zu erwähnen. Hercynit mit der chemischen Zusammensetzung FeAl_2O_4 gehört strukturell zur Gruppe der Spinelle, ist ein relativ selten vorkommendes Mineral und kristallisiert in einer kubisch dichtesten Packung [76]. Ähnlich zu Eisen- bildet auch Manganoxid bei Temperaturen oberhalb von 700°C eine Spinellstruktur mit Al_2O_3 [69]. Das Mineral wird als Galaxit bezeichnet und kristallisiert im kubischen Kristallsystem mit der Zusammensetzung $\text{Mn(II)Al}_2\text{O}_4$.

Neben Spinellen ist bei der Wechselwirkung von Eisen- bzw. Manganoxiden mit Al_2O_3 die Bildung von Perowskiten mit der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{Mn})\text{AlO}_3$ möglich. Ihre Struktur lässt sich von der Struktur des typischen Perowskit-Vertreterers CaTiO_3 ableiten. Aufgrund des zu kleinen Radius der Ca^{2+} -Kationen ist die Kristallstruktur des eigentlichen Perowskits verzerrt, wodurch dieser im orthorhombischen Kristallsystem kristallisiert. Neben Calcium und Titan können Perowskite andere Metalle wie Alkalimetalle, Seltenerdmetalle und Eisen enthalten [76].

1.2.4 Trägerkatalysatoren

Zur Erhöhung der Effektivität, werden oft statt Vollkatalysatoren, die geringe spezifische Oberfläche vorweisen, trägerfixierte Materialien eingesetzt. Dabei liegen die aktiven Komponenten hochdispersiert vor, wodurch ein besserer Zugang der reagierenden Stoffe durch Vergrößerung der Oberfläche gewährleistet wird. Außerdem wird nur eine geringere Menge der aktiven Spezies benötigt, was die Katalysatoreffizienz steigert. Als Träger werden im Allgemeinen inerte Stoffe verwendet, die während der Reaktion stabil bleiben und an der Reaktion nicht teilnehmen. Zu den am meisten angewendeten Substraten zählen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , Zeolithe sowie Aktivkohle.

Das Aluminiumoxid kommt in der Natur als Mineral Korund vor ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), dabei bilden die O^{2-} -Ionen die kubisch dichteste Kugelpackung, während Al^{3+} -Ionen zwei Drittel der oktaedrischen Zwischenräume besetzen. Die technisch bedeutende Form ist das in der Natur nicht vorkommende $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es entsteht beim Erhitzen von Böhmit ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) auf 600°C . Diese Modifikation des Aluminiumoxids bildet eine defekte Spinellstruktur, bei der die vorhandenen Lücken statistisch von Al^{3+} -Kationen besetzt werden. Das Aluminiumoxid weist eine relativ große Oberfläche zwischen 100 und $200\text{ m}^2/\text{g}$ auf und stellt dadurch ein hervorragendes Trägermaterial für andere Metalle bzw. Metalloxide dar und wird außerdem als Adsorptions- und Dehydrierungsmittel eingesetzt [88]. Des Weiteren zeichnet sich $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch eine relativ hohe hydrothermale Beständigkeit bei Temperaturen bis 800°C aus, die von Reaktionsbedingungen abhängig ist [89].

Aufgrund der ähnlich großen Ionenradien von Fe^{3+} und Mn^{3+} können diese bei bestimmten Bedingungen gegen Al^{3+} -Ionen im Al_2O_3 -Gitter ausgetauscht werden. Dieser Effekt wurde bereits in mehreren Studien gezeigt und führte zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Aluminiumoxid [91-94].

1.2.5 Deaktivierungsmechanismen

Bei der Deaktivierung werden physikalisch-chemische Eigenschaften der Materialien verändert, wodurch folglich ihre katalytische Aktivität abnimmt. Dies kann in verschiedene Mechanismen eingeteilt werden. Einige Beispiele sind in Tabelle 1-3 zusammengefasst.

Tabelle 1-3. Übersicht über die Deaktivierungsmechanismen.

Thermische Deaktivierung	Chemische Deaktivierung	Deaktivierung durch Verschmutzung	Mechanische Deaktivierung
z.B. Sintern, Feststoff-Feststoff-Reaktion Abb. 1-5 C) +D)	z.B. Vergiftung durch Schwefel Abb. 1-5 B)	z.B. Kohlenstoffabla- gerung, SiO ₂ Abb. 1-5 A)	z.B. Abrieb /

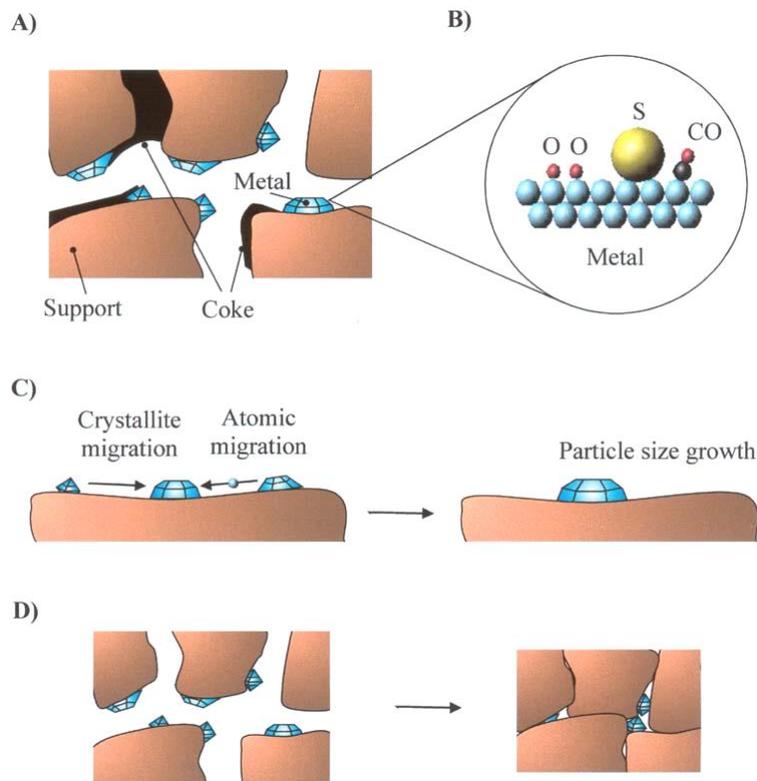


Abb. 1-5. Deaktivierungsmechanismen bei Abgaskatalysatoren; a) Kohlenstoffablagerung, b) Vergiftung durch Schwefel, c) und d) Sinterung. Das Bild wurde aus [94] entnommen. Details sind in [21, 95] zu finden.

Bei der Deaktivierung von Autoabgaskatalysatoren, welche in der Nähe des Motors eingebaut sind, spielt die Temperatur eine wichtige Rolle [89, 96, 97, 98]. Somit sind die katalytischen Materialien zum Teil Temperaturen bis zu 1000°C ausgesetzt, wobei substanzabhängig schon ab 800°C eine thermische Degradierung des Katalysators stattfinden kann. Unter einer thermischen Deaktivierung versteht man solche Prozesse, bei denen die Katalysatoroberfläche durch Sinterung abnimmt. Dabei findet infolge der Agglomeration durch Migration von kleinen Metallpartikeln eine Reduktion der aktiven Oberfläche von geträgerten Katalysatoren statt. Die Temperatur, bei der die feste Phase mobil wird hängt von der Struktur, Größe und Morphologie des Katalysators ab und liegt für Dieseloxydationskatalysator bei ca. 600°C und für Dreiwegekatalysator bei ca. 1000°C. Ferner können bei diesem Prozess infolge einer Feststoff-Feststoff-Reaktion die auf dem Träger aufgebrachtten Aktivkomponenten in den Washcoat eingebaut werden. Dieses Phänomen wird insbesondere bei mageren (d.h. bei Sauerstoffüberschuss) Bedingungen beobachtet. Somit entstehen neue Kristallstrukturen (z.B. Spinelle wie FeAl_2O_4) mit anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften, die abhängig von der Reaktion nachteilig für die Katalyse sind.

Es ist bekannt, dass Deaktivierung der geträgerten Metallkatalysatoren unter oxidierenden Verhältnissen schneller erfolgt als in reduzierenden oder inerten Atmosphären [99]. Ferner wird das Sintern auch durch Wasserdampf beschleunigt [20]. Diese Art der Deaktivierung ist irreversibel und führt zur Zerstörung der Struktur der aktiven Phase, des Monolithen und Washcoats, oder einer Ausbildung von Komponenten, die damit geringere katalytische Aktivität aufweisen [89].

Eine extreme Form des Sinterns tritt bei sehr hohen Temperaturen auf und ist als eine Umwandlung der kristallinen Phase des Trägers in eine andere angesehen. Wie in Kap. 1.2.4 beschrieben, wird in Abgaskatalysatoren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgrund seiner hohen hydrothermalen Beständigkeit als Washcoat-Material benutzt. Jedoch beobachtet man bei Temperaturen über 900°C eine signifikante Abnahme der spezifischen Oberfläche des Aluminiumoxids, die mit der Phasenumwandlung in das nicht poröse, thermisch stabile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zusammenhängt. Die Phasenumwandlungen des Böhmits in Abhängigkeit von der Temperatur sind Abb. 1-6 zu entnehmen [100].

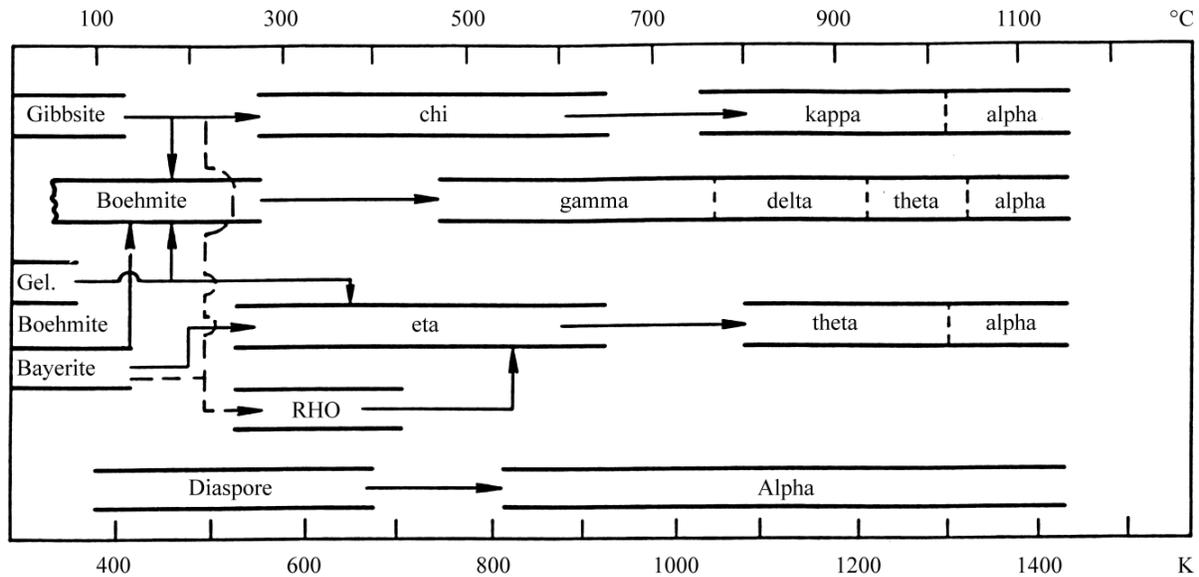


Abb. 1-6. Temperaturabhängige Phasenübergänge und spezifische Oberflächen des Böhmits [101-103].

Es konnte festgestellt werden, dass Zugabe von Additiven wie La_2O_3 , ZrO_2 und CeO_2 die thermische Deaktivierung der Katalysatoren verzögert [104]. Einige geträgerte Katalysatoren sind besonders anfällig gegenüber hohen Temperaturen.

Zu einer weiteren Deaktivierungsart zählt die chemische Deaktivierung durch bestimmte im Abgas vorzufindende Schadstoffe, welche auf der Katalysatoroberfläche chemisorbiert werden und blockieren damit den Zugang der Reaktanden zu den aktiven Zentren. Dieser Prozess ist oft irreversibel. Insbesondere Schwefel- (S), Phosphor- (P), Zink- (Zn), Kalzium- (Ca), Magnesium (Mg)-, früher auch Blei (Pb)- und Quecksilber (Hg)-haltige Verbindungen sind typische Katalysatorgifte [96]. Die beste Methode die Katalysatorvergiftungen zu vermeiden, ist die Menge an solchen Giften in Kraftstoff und Schmieröl auf ein Minimum zu verringern.

Eine mildere Form der chemischen Deaktivierung kommt durch die reversible Interaktion der Substanzen mit den aktiven Zentren zustande. Diese Art der Blockierung der katalytischen Oberfläche tritt beispielsweise bei der Carbonatbildung auf, welches zu CO_2 zersetzt werden kann. Die schwach adsorbierten Stoffe, die die aktiven Zentren nur vorübergehend deaktivieren, werden Inhibitoren genannt. In diesem Fall kann die katalytische Aktivität teilweise durch Regeneration wiederhergestellt werden.

Weitere Deaktivierung kann durch Kontaminierung der aktiven Oberfläche des Abgaskatalysators erfolgen. Die bekannteste Form ist die Rußbildung. Dabei werden innere Poren des Katalysators durch Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Rückständen blockiert.

Mechanische Deaktivierung der Katalysatorsysteme in einem Fahrzeug kommt durch Brüche oder Abrieb der Wabenkörper infolge öfter starker Erschütterungen und führt zur Beschädigung des Washcoats. Da die Autoabgaskatalysatorsysteme durch wechselndes Fahrverhalten ständigen Temperaturschwankungen unterzogen sind, kann ein Temperaturschock zum Zerschlagen des Katalysators führen. Die vorgestellten Deaktivierungsmechanismen können separat oder in Kombinationen auftreten.

1.2.6 Kinetische Prozesse

Die Kinetik der CO-Oxidation wird zum einen auf der mikroskopischen Ebene durch die Adsorptions- und Desorptionsprozesse sowie die Oberflächenreaktionen beeinflusst. Zum anderen spielt auch die Makrokinetik, insbesondere bei schnellen Reaktionen wie die CO-Oxidation eine Rolle. Auf metallischen Oberflächen ist oft die Reaktion zwischen adsorbiertem atomarem Sauerstoff und CO der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Im Falle der Übergangsmetalloxide wie MnO_x oder FeO_x kommt zusätzlich der sogenannte Mars-van-Krevelen Mechanismus hinzu, bei dem der Bulk-Sauerstoff zur Reaktion beiträgt.

Neben diesen Reaktionen an der Katalysatoroberfläche sind, wie bereits erwähnt, auch die Transportvorgänge in und am Katalysatorkorn für den Reaktionsablauf zu betrachten. Dazu zählen Transportprozesse wie Film- (externer Stofftransport) und Porendiffusion (interner Stofftransport). Im Fall von Gas-Feststoff-Reaktionen kann in der Regel bei tieferen Temperaturen die Filmdiffusion vernachlässigt werden. Dagegen muss die Diffusion der Edukte in und aus den Katalysatorporen bei porösen Materialien betrachtet werden, da diese abhängig von der Porosität und der Mikrokinetik gehemmt werden kann und zur Verringerung der katalytischen Aktivität führt.

Zum Abschätzen, ob der Prozess diffusions- oder reaktionskontrolliert abläuft, wird das sogenannte Thiele-Modul ϕ , eine dimensionslose Zahl herangezogen und stellt einen Zusammenhang zwischen der charakteristischen Katalysatorlänge, der Geschwindigkeitskonstante, Konzentration und dem effektiven Diffusionskoeffizienten dar [103].

$$\phi = R \sqrt{\frac{k * c}{D_{eff}}} \quad (1.2-4)$$

R	Charakteristische Katalysatorlänge
k	Geschwindigkeitskonstante
D _{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient
c	Konzentration

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} kann wie folgt beschrieben werden und hängt von der Porosität- sowie Vernetzungsgrad des jeweiligen Materials ab:

$$D_{eff} = D_0 \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (1.2-5)$$

D ₀	Stoffspezifischen Gasdiffusionskoeffizienten
ε	Porositätsfaktor
τ	Labyrinthfaktor

Der Porositätsfaktor gibt den Flächenanteil der Porenöffnungen der äußeren Oberfläche wieder und kann als Verhältnis des Porenvolumens zum Gesamtvolumen des Katalysators berechnet werden während der Labyrinthfaktor die innere Vernetzung beschreibt.

Ferner treten in porösen Stoffen zwei Arten von Diffusion auf: die molekulare Diffusion, die für Poren mit großem Durchmesser relevant ist und auf molekulare Stöße der Gasmoleküle untereinander zurückzuführen ist. Die zweite Diffusionsart, die sogenannte Knudsen-Diffusion, tritt in Poren mit kleinem Durchmesser auf und beruht auf den Wandstößen mit nachfolgender Sorption und Reflexion. Beide Diffusionsarten, deren Vorausberechnung eine anspruchsvolle Aufgabe darstellt und experimentelle Charakterisierung erfordert, hängen in unterschiedlicher Weise von der Zusammensetzung, Temperatur und Druck ab.

Bei einem kleinen Thiele-Modul, typischerweise $\phi < 0,3$ ist die Stoffkonzentration im Inneren der Pore groß, sodass die Porendiffusion vernachlässigt werden kann. Dagegen bedeuten große Werte ($\phi > 3$) geringere Konzentration der Edukte im Katalysatorkern, d.h. Porendiffusion ist geschwindigkeitsbestimmend [103]. Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung der Katalysatoreffizienz ist der Katalysatorwirkungsgrad η . Dieser hängt mit dem Thiele-Modul zusammen und ist für sphärische Partikel als $3/\phi$ gegeben. Bei der Annahme, dass Katalysatorwirkungsgrad den Wert 1 bei $\phi = 0$ einnimmt, d.h. der ganze Katalysatorkorn ist aktiv, kommt man zu der Schlussfolgerung, dass kleine Partikel große Diffusionskoeffizienten bewirken womit Porendiffusionslimitierung verringert wird.

Da normalerweise die Aktivierungsenergie der Diffusion kleiner als die der Reaktion ist, führen hohe Reaktionstemperaturen und Katalysatorgröße zu Diffusionskontrolle, während niedrige Temperaturen und kleiner Katalysatorkorn Reaktionskontrolle bewirken.

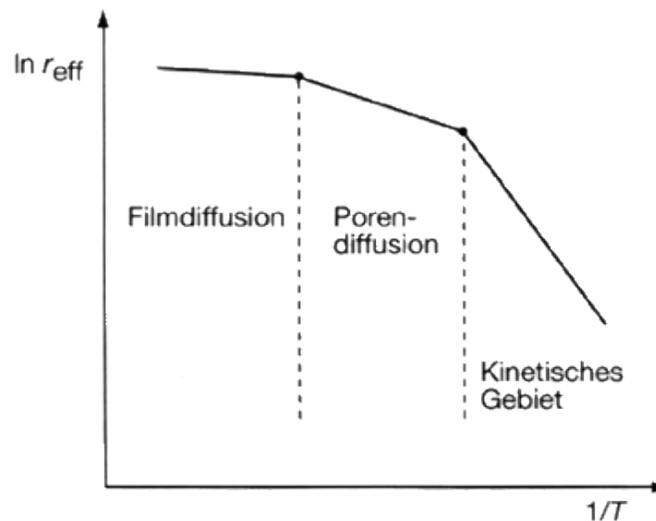


Abb. 1-7. Bereiche der Film- und Porendiffusion bei einer heterogen-katalysierten Reaktion sowie kinetisch kontrollierter Bereich in Abhängigkeit von der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit und von der Temperatur [105].

1.3 Ziele der Arbeit

Die Suche nachkatalytisch aktiven Materialien, um zukünftig die Edelmetalle im Bereich Abgasnachbehandlung zu substituieren, ist ein wichtiger Punkt der aktuellen Forschung. Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung edelmetallfreier Katalysatoren für die CO-Oxidation unter sauerstoffreichen Bedingungen, die typisch für Dieselmotoren und magerbetriebene Ottomotoren sind. Hierzu sollen Mangan-, Eisen- und Ceroxid-basierte Katalysatoren auf Al_2O_3 -Träger mittels unterschiedlicher Methoden präpariert und auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden. Weiterhin werden die aussichtsreichsten Katalysatoren an kommerziellen Wabenkörpern unter realitätsnahen Bedingungen, d.h. hohen Raumgeschwindigkeiten, getestet. Einer der wichtigsten Punkte ist die Untersuchung der Stabilität von Katalysatoren. Dabei wird der Einfluss von Temperaturen über 700°C und Wasser an aktivsten Katalysatoren untersucht sowie die Anwesenheit von weiteren im Abgas vorhandenen Komponenten wie NO_x getestet. Um die Resistenz der Katalysatoren gegenüber Katalysatorgiften abzuschätzen, werden die effektivsten Katalysatoren mit SO_2 behandelt. Zur Katalysatorentwicklung auf rationalem Wege, werden diese mit Hilfe von verschiedenen Methoden eingehend untersucht. Hierzu werden neben der Methode zur Oberflächenuntersuchung wie die N_2 -Physisorption (BET) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die röntgenbasierten Methoden wie Röntgendiffraktometrie (XRD) Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) zur Strukturaufklärung angewendet. Angesichts der XRD-amorphen Phasen sowie der Vielfalt der Manganoxide und binären Verbindungen, die durch die Wechselwirkungen von Al_2O_3 mit Mangan- bzw. Eisenoxiden resultieren können, wird zusätzlich für die Identifizierung der gebildeten Oxidationsphasen Methode wie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) angewendet. Die Untersuchungen zum Redoxverhalten der Katalysatoren sollen die Hinweise über die Stärke der Wechselwirkungen von Aktivkomponente und dem Träger sowie dem Oxidationszustand der Eisen- bzw. Manganoxide liefern. Diese Informationen sind für weitere Katalysatorentwicklung unerlässlich und bilden die Grundlage für eine spätere Systemauslegung. Anhand der gewonnenen Ergebnisse über die Struktur-Aktivität-Beziehung werden die Syntheseparameter variiert, um vorteilhafte Eigenschaften der Katalysatoren beizubehalten und die Katalysatoren durch weitere Maßnahmen zu verbessern.

2 Methoden und Charakterisierungstechniken

2.1 Präparationsmethoden für Katalysatorherstellung

2.1.1 Trockenimprägnierung

Die Präparation der Modellkatalysatoren erfolgte mit Hilfe der „Incipient-Wetness-Imprägnierung“ (Tränkung ohne Lösungsmittel), die breite Anwendung in der Katalysatorherstellung findet [106,107]. Typischerweise werden Nitrat-Lösungen benutzt. Hierfür wurde im ersten Schritt das Porenvolumen des Trägers experimentell bestimmt. Dabei wurde zur bestimmten Menge des getrockneten Trägers so viel Wasser zugegeben, bis eine homogene Paste entstand. Die benötigte Wassermenge wurde zur Herstellung der Precursorlösung verwendet. Parallel zur experimentellen Bestimmung des Porenvolumens erfolgte der Vergleich mit dem errechneten Porenvolumen aus der BET-Analyse. Der Unterschied betrug 5,8% ist somit vernachlässigbar. Bei der Katalysatorherstellung wurde die abgewogene Menge des Aluminiumoxids mit der entsprechenden Menge der gelösten Aktivkomponente tropfenweise beschichtet, wobei verschiedene Katalysatorbeladungen eingestellt wurden, sodass sich der Anteil an isolierten, oligomeren und partikulären Metalloxiden in Abhängigkeit von der Beladung veränderte.

Folgende Beladungen von Ce, Mn bzw. Fe in Gew.% wurden eingestellt: 0,1, 1, 5, 10, 15, 20, 100. Als Precursor wurden Fe(III)nitrat-Nanohydrat (Sigma Aldrich, 99%) und Mn(II)nitrat-Tetrahydrat (Sigma Aldrich, 97%) und Cer(III)nitrat-Hexahydrat (Alpha Aesar, 99,5%) verwendet. Der Nitratprecursor wurde tropfenweise gleichmäßig auf dem Träger verteilt und mit einem Spatel bis zu einer homogenen Mischung verrührt. Diese wurde bei 70°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet und anschließend kalziniert um das vorliegende Metallnitrat in die aktiven oxidischen Spezies zu überführen. Die Kalzinierung erfolgte 3h lang bei 500°C bzw. 600°C an der Luft im Falle von Manganoxid-basierten Katalysatoren und im Falle von Cer- und Eisenoxid-haltigen Katalysatoren ausschließlich bei 500°C.

Im Folgenden werden die Katalysatoren nach der Menge in Gew.% des jeweiligen Metalls Mn bzw. Fe auf dem Al₂O₃-Träger bezeichnet z.B. 20 Mn/Al₂O₃. Dabei steht die Abkürzung „Mn“ für die Bezeichnung der Manganoxide steht.

2.1.2 Flammensprühpyrolyse

Ein hochaktives katalytisches System sollte eine möglichst große Oberfläche, hochdispergierte, nano-kristalline Aktivkomponente besitzen und thermisch stabil sein. Die Flammensprühpyrolyse (engl. *flame spray pyrolysis*, FSP) bietet eine Möglichkeit, Katalysatoren mit derartigen Eigenschaften herzustellen. Dabei wird ein Precursor, wie zum Beispiel Acetylacetonat, in einem brennbaren Lösungsmittel gelöst und durch eine Spritze (Precursorinjektor) mittels einer Pumpe mit einer konstanten Geschwindigkeit dosiert. Die Lösung wird mittels Sauerstoff durch eine Düse dispergiert und in einer unterstützenden CH_4/O_2 -Gasmischung verbrannt. Während der Verbrennung entstehen durch Nukleation erste kleine Metall- bzw. Metalloxidpartikel (Abb. 2-1 b), die in weiteren Schritten zu größeren Partikeln agglomerieren. Die Partikeln werden auf einem gekühlten Glasfaserfilter mit Hilfe einer Vakuumpumpe gesammelt. Durch das schnelle Abkühlen der Partikel wird eine weitere Agglomeration verhindert und damit die Bildung von Nanopulvern ermöglicht.

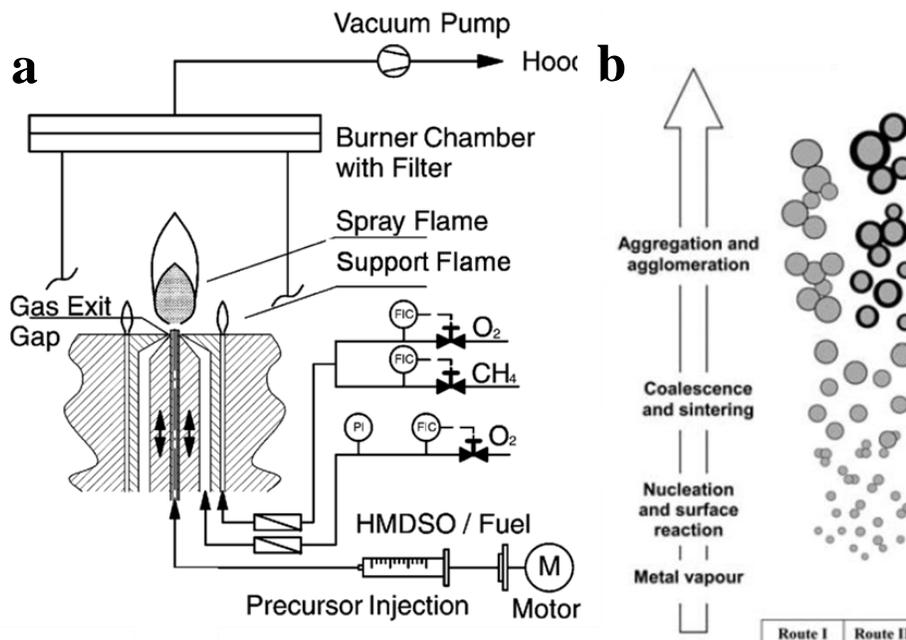


Abb. 2-1. a) schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbau der FSP-Apparatur und b) auf molekularer Ebene ablaufende Prozesse bei der Verbrennung [108].

Beispielsweise konnten Mädler et al. [109] durch die Variation des dispergierenden Sauerstoffstroms, Veränderung des Druckes und der Geschwindigkeit der Precursor-Zugabe unterschiedlich große Ceroxid-Nanopartikeln herstellen. Auch durch eine unterschiedliche Konzentration der Ausgangslösung lässt sich die Partikelgröße steuern. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Partikelgröße sowie die spezifische Oberfläche durch die Wahl des Lösungsmittels regulierbar sind [108].

Wie aus der Literatur bekannt, wurden einige Eisenoxide mit Hilfe der Flammen-Synthese hergestellt. Beispielsweise ist es Strobel und Pratsinis gelungen durch kontrollierte Herstellungsbedingungen unterschiedliche Eisenoxidmodifikationen wie Maghemit, Magnetit und Wüstit herzustellen [57].

Abb. 2-2 zeigt die für die Präparation verwendete Apparatur am KIT. Für die Synthese der Materialien wurden jeweils 50 ml der Precursor-Lösung entnommen und mit Hilfe einer Spritzpumpe (World Precision Instruments) mit einer konstanten Geschwindigkeit von 5 ml/min bei einem Druckabfall von ca. 3 bar zerstäubt. Die Lösung wurde mit der unterstützenden Flamme aus 750 ml/min Methan und 1600 ml/min Sauerstoff verbrannt. Die Gasdosierung erfolgte mit Hilfe von Massendurchflussregler (Bronkhorst) während die gebildeten Partikeln auf einem Glasfaserfilter (Whatman) mit Hilfe einer Vakuumpumpe (Busch R 5) gesammelt wurden. Die Ausbeute betrug dabei ca. 250 mg Pulver pro Injektion. Typischerweise wurden vier Injektionen in einer Reihe durchgeführt.



Abb. 2-2. Darstellung der FSP-Apparatur am KIT.

Die FSP-Synthese wurde unter Einsatz von 0,3 M Lösungen mit entsprechendem Gewichtsanteil an Eisen bzw. Mangan durchgeführt. Für Eisenoxid-basierte Katalysatoren dienten Eisen(III)acetylacetonat (Merck), für die Manganoxid-basierenden Katalysatoren Mangan(II)acetylacetonat und für den Träger Aluminium(III)acetylacetonat (Merck) als Ausgangsmaterialien. Eisen- und Aluminiumacetylacetonat wurde in Toluol (Prolabo, 99,5%) gelöst. Für Mangan wurde Methanol (Prolabo, 99,9%), Xylol (Prolabo, 98,5%) und Acetonitril (Prolabo, 99%) mit einem Verhältnis von 2:2:1 verwendet. Zum Vergleich wurden reine Aluminium-, Mangan-, und Eisenoxide hergestellt. Zur besseren Übersicht sind die hergestellten Katalysatoren in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1. Übersicht der mit Flammensprühpyrolyse hergestellter Systeme mit entsprechenden Lösungsmitteln und Ausgangssubstanzen.

Kat.-System	Fe/Al ₂ O ₃	Mn/Al ₂ O ₃
Lösungsmittel	Toluol	Methanol:Xylol:Acetonitril
Precursor	Fe(acac) ₃ :Al(acac) ₃	Mn(acac) ₂ :Al(acac) ₃
Metallbeladung [Gew.%]	0,1, 1, 5, 10, 15, 20, 100	0, 0,1, 1, 5, 10, 20, 100

2.1.3 Zweiflammensprühpyrolyse

Bei der Zweiflammensprühpyrolyse (engl. *double flame spray pyrolysis, DFSP*) [60] werden zwei Lösungen der Ausgangssubstanzen gleichzeitig versprüht wodurch die Oxide des Trägers und der aktiven Komponente individuell gebildet werden. In Abb. 2-3 b ist der Apparaturaufbau schematisch dargestellt. Je nach Winkel erfolgt dabei die Vermischung der Oxide früher, ähnlich zu der FSP-Methode oder später wie bei einer physikalischen Vermischung. Vorteil dieser Methode ist, dass durch die separate Herstellung des Mangan- bzw. Eisenoxids und des Trägermaterials der Einbau in die Trägermatrix verhindert werden kann. Die Synthese wurde im Arbeitskreis von Prof. Mädler (TU Bremen) mit Unterstützung von Dipl.-Ing. David K. Pham durchgeführt.

Mit Hilfe der Zweiflammensprühpyrolyse wurden folgende Proben hergestellt: 0,2, 2 und 10 Mn/Al₂O₃ und im Fall von Eisenoxid-basierten Katalysatoren: 0,2-; 2-; 5-; 10-; 15-; 20- und 30%. Als Precursor wurden Aluminium-sec.-butylat, 97% (Alpha Aesar, 97%), Eisennaphthenat (80%, Alpha Aesar 12% Fe) und Mangan(II) naphthenat (56%, Alpha Aesar, 8% Mn) verwendet. Es wurde von 1M Al-Lösung ausgegangen. Komplementär dazu wurden jeweils für Mangan- und Eisenoxid-basierte Katalysatoren mit 10 Gew. % Metallbeladung unter Einsatz von Einflammensprühpyrolyse (SF-Methode) hergestellt. Die Herstellung der übrigen Katalysatoren mittels SF-Methode erfolgte an der Anlage am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

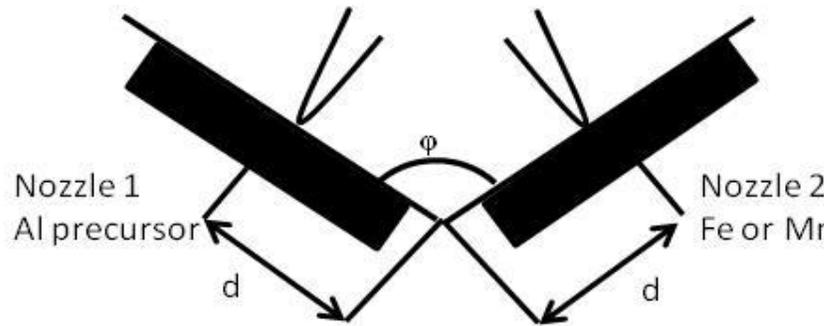
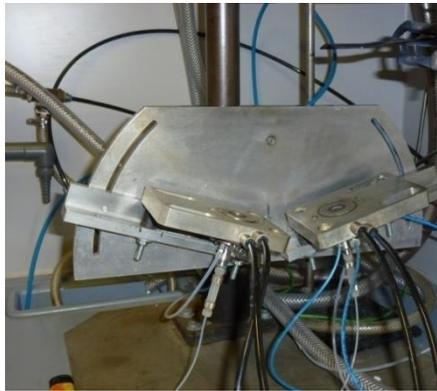


Abb. 2-3. a) Darstellung der DFSP-Apparatur (TU Bremen) und b) schematische Darstellung der DFSP-Apparatur.

2.1.4 Präparation von Wabenkörper-beschichteten Katalysatoren

Die Beschichtung der Wabenkörper erfolgte mit zuvor synthetisierten Pulverkatalysatoren mit einer Metallbeladung von 20 Gew.%, deren Herstellung im Kap. 2.1 beschrieben ist. Hierzu wurden 5 g feingemahlener pulverförmigen Probe mit ca. 15 ml entmineralisiertem Wasser zu einer Suspension vermischt. Zu dieser Mischung wurden 0,75 ml Al-Bindemittel Disperal (Sasol) bzw. SiO_2 -Suspension (Aldrich, 40%) hinzugefügt. Für eine gute Durchmischung wurde es für 10 Min. im Ultraschallbad platziert. Die Wabenkörper wurden aus einem kommerziellen Monolith (Umicore) mit der Zelldichte 400 cpsi (62 Kanäle pro cm^2) ausgeschnitten. Zum Einsatz kamen Wabenkörper mit einer Länge von 1,2 cm und einem Durchmesser von 2,1 cm und wurden in die gut durchmischte Suspension eingetaucht. Anschließend wurden die Kanäle des Monolithen mittels einer Heißluftpistole getrocknet. Der Prozess der Beschichtung wiederholte sich bis ca. 0,5 g Probe auf den Wabenkörper aufgebracht wurden. Die beschichteten Wabenkörper wurden anschließend bei 550°C an der Luft 3 Stunden lang kalziniert. In Abb. 2-4 sind die einzelnen Schritte der Monolithebeschichtung dargestellt. Die Schichtdicke betrug $0,21 \text{ g/cm}^3$.

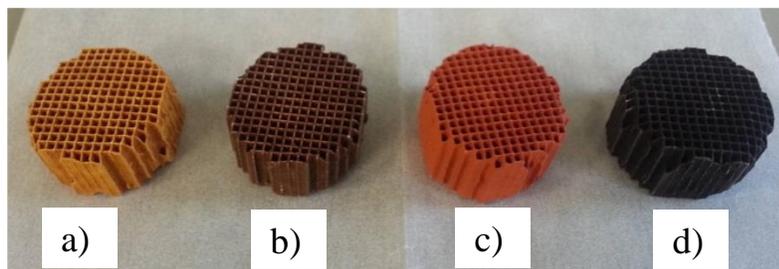
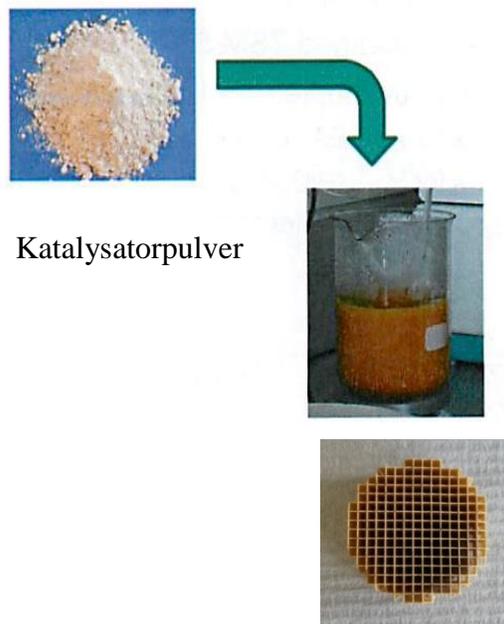


Abb. 2-4. Einzelne Schritte der Monolithebeschichtung mit resultierenden Katalysatoren. a) 20 Fe/Al₂O₃ FSP, b) 20 Mn/Al₂O₃ FSP, c) 20 Fe/Al₂O₃ IWI, d) 20 Mn/Al₂O₃ IWI.

2.2 Charakterisierung der Katalysatoren

N₂-Physisorption

Die Oberflächenbestimmung wurde nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller durchgeführt, die auf der Multilagenadsorption basiert [110]. Zu Beginn wurden die Proben zur Oberflächenreinigung innerhalb 30 Minuten bei 300°C ausgeheizt, die Messung wurde am Belsorp Mini II (Bel Japan) bei -196°C durchgeführt, bei der eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme erstellt wurde, über die die spezifische Oberfläche berechnet werden kann. Für die BET-Berechnung wurden 11 Messpunkte berücksichtigt. Es ist zu beachten, dass geringe Fehler (10%) bei der Einwaage der Probe auftreten können und es sich bei der Methode um eine Abschätzung der Oberfläche handelt. Weiterhin ist die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels BET-Methode für Materialien, die Mikroporen enthalten fehlerhaft. Dies liegt daran, dass bei der Adsorption von Stickstoff in Mikroporen die freiwerdende Wärme wesentlich größer als in Mesoporen ist, was jedoch in der BET-Konstante nicht berücksichtigt wird.

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist ein Verfahren zur Bestimmung der Kristallstruktur [111,112] und beruht auf der Eigenschaft von Kristallen, Röntgenstrahlung zu beugen. Dabei kann jeder Feststoff durch sein typisches Beugungsmuster (Diffraktogramm) identifiziert werden. Die Röntgenbeugung wird mit Hilfe der Bragg-Gleichung (2.2.-1) beschrieben, die die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlen, Netzebenenabstand d und den Beugungswinkel θ miteinander verknüpft. Die Reflexion kann nur dann beobachtet werden, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt wird und Nanokristallite groß genug sind. Die Untersuchungen wurden an einem Advance D8-Gerät (Bruker) im Bereich $2\theta = 20 - 80^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,016^\circ$ und Messzeit pro Schritt von 2s durchgeführt. Als Quelle wurde Cu K _{α} -Anode, $\lambda=1,54$ nm verwendet, ein Ni-Filter wurde eingesetzt um K _{β} -Strahlung heraus zu filtern. Die Spannung und Stromstärke betragen 40 kV und 35 mA.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \tag{2.2-1}$$

Mittels Scherrer-Gleichung (2.2-1) kann eine Abschätzung der Partikelgröße vorgenommen werden. Sie beschreibt die Verbreiterung der Bragg-Reflexe folgendermaßen [113]:

$$\langle L \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta_0} \quad (2.2-2)$$

$\langle L \rangle$	Partikelgröße
K	Scherrer-Konstante (≈ 1)
λ [nm]	Wellenlänge der Röntgenstrahlen
β	Halbwertsbreite, FWHM (engl. <i>full width at half maximum</i>)
θ [°]	Beugungswinkel
d	Abstand zwischen parallelen Gitterebenen
n	Grad des Beugungsmaximums

Bei den XRD-Messungen ist die Detektionsgrenze der kleinen Partikeln zu beachten. Außerdem ist die spezifische Elementnachweisgrenze wichtig, da unterhalb von dieser keine Reflexe erfasst werden können. Um die Halbwertsbreite der Reflexe zur Bestimmung von Partikelgröße zu berechnen, ist die instrumentelle Breite des Gerätes mit einem externen Standard notwendig. Andernfalls entsteht ein systematischer Fehler, der allerdings für alle Proben gleich ist, sodass der Vergleich der Proben untereinander weiterhin möglich ist.

UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektroskopie ist eine spektroskopische Methode, bei der Valenzelektronen der Verbindung angeregt werden [114, 115]. Es ermöglicht die Spektren im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichts zu untersuchen. In der Festkörperchemie wird es zur Bestimmung der Partikelgröße und der Oxidationsstufe angewendet. Bei den Messungen von geträgerten Systemen aus mehreren Komponenten wird vor jeder Messung ein Referenzspektrum von reinem Träger aufgenommen, das bei der Messung der Probe abgezogen wird. Die Messungen wurden an einem Perkin Elmer Lambda 850 Spektrometer im Bereich 190-850 nm bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Intensität der angewendeten diffusen Streuung hängt stark von der Oberflächenbeschaffen-

heit ab sowie von dem Abstand der Oberfläche zur Lichtquelle, sodass selbst geringe Abweichungen im μm -Bereich zur Intensitätsänderung führen können.

Die Auswertung erfolgte unter Verwendung der Kubelka-Munk-Theorie [116], die zur Beschreibung des Strahlungstransports in streuenden Medien angewendet wird.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.2-3)$$

F(R) Kubelka-Munk

R Reflektion

Zur Zerlegung der Absorptionsbanden wurde Gauß-Funktion angewendet mit Hilfe von Origin 8.6, wobei der Fehlerfaktor R = bei 0,98 lag.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie stellt eine lokale Methode zur Untersuchung der Oberfläche dar [117]. Dank hoher Auflösung bis in den atomaren Bereich ermöglicht diese Methode eine direkte Betrachtung der Oberflächenmorphologie. Die Messungen wurden an einem Mikroskop des Typ CM 200 FEG/ST (Philips) am Institut für Physik (KIT, Campus Süd) durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte durch das mechanische Aufbringen vom Pulver auf den Probenträger (Kupfernetz). Bildkontrast wird dabei nach der Hellfeldmethode durch zentrale Positionierung der Objektivblende in die Beugungsbildebene erreicht, sodass abhängig von der Blendengröße die Beugungslichtanteile mit großen und mittleren Streuwinkeln ausgeblendet werden. Damit erscheinen die Partikeln aus Elementen höherer Ordnungszahlen dunkler. Im Dunkelfeld-Modus werden nur in einem bestimmten Winkel gebeugte Elektronen detektiert, was üblicherweise zu höheren Kontrasten führt [118].

STEM (engl. *scanning transmission electron microscopy*) - Messungen wurden am Institut für Nanotechnologie (KIT, Campus Nord) am Gerät Titan 80-300 mit einem high angle angular darkfield (HAADF)-Detektor für die und einem energy dispersive X-ray-Detektor (EDX) durchgeführt.

Aufgrund von kleinen Massenunterschieden bei nicht homogenen Proben wie in der vorliegenden Arbeit (Mangan- bzw. Eisenoxide und Aluminiumoxid) resultiert ein geringer Kontrast, sodass

die Differenzierung dieser Elemente bzw. deren Oxide ohne Anwendung von weiteren Techniken nur sehr schwierig bis gar nicht möglich ist.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) beruht auf der Absorption von Röntgenstrahlung und wird in der heterogenen Katalyse zur Untersuchung der Struktur von Materialien, insbesondere deren, die aufgrund der amorphen Struktur nicht mit Hilfe von XRD untersucht werden können, angewendet [119].

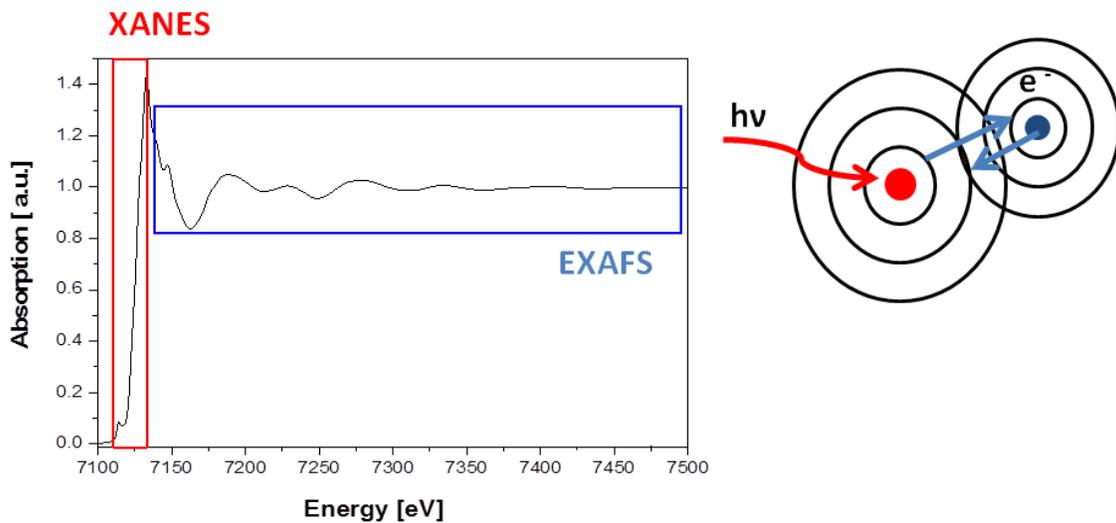


Abb. 2-5. Typisches Absorptionsspektrum an der Fe K-Kante mit XANES- und EXAFS-Bereich .

Dabei werden die kernnahen Elektronen (Abb. 2-5) durch ein Röntgenquant energetisch in einen unbesetzten Zustand bzw. das Kontinuum angehoben. Sobald die Energie des Röntgenquants groß genug ist, erfolgt die Absorption, die durch starke Zunahme der Absorptionsintensität gekennzeichnet ist und als Absorptionskante bezeichnet wird. Die Absorption wird als Funktion der Energie der Photonen aufgenommen (Abb. 2-5). Jedes Element weist dabei eigene spezifische Absorptionskante auf. Aufgrund der Durchlässigkeit von harten Röntgenstrahlen durch den Stoff ist die harte Synchrotronstrahlung (über 1 keV) für *in situ* Messungen geeignet [120].

XAS unterteilt man in zwei Bereiche: XANES und EXAFS. XANES (eng. *X-ray Absorption Near-Edge Structure*) beschreibt den Teil vom Spektrum direkt an der Absorptionskante und gibt Informationen über die unbesetzten Zustände des untersuchten Atoms, was zur Bestimmung des Oxidationszustandes und der elektronischen Geometrie vom absorbierenden Atom dient.

EXAFS (engl. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) ist der Teil vom Spektrum, der oberhalb 100 eV der Absorptionskante auftritt und Informationen über die Nahordnung vom absorbierenden Atom gibt. Mit Hilfe von EXAFS können die Art, die Anzahl der Nachbaratome und deren Entfernung von einem Atom der untersuchten Substanz bestimmt werden. Dabei variiert man die Energie der Röntgenstrahlung, was zur Variation der Energie der herausgeschlagenen Elektronen führt. Durch die Wechselwirkung mit den Nachbaratomen wird das herausgeschlagene Elektron zum Atom zurückgestreut. Hierdurch wird die austretende Wellenfunktion moduliert. Aus der Stärke und Art dieser Modulation können die Art und Anzahl der Nachbaratome sowie deren Abstände ermittelt werden. Die Fourier-Transformation wurde im Bereich 0 bis 6 Ångström durchgeführt.

Sowohl Mangan- als auch Eisenoxid-haltige Katalysatoren wurden mittels XAS untersucht. Als Referenzen wurden reine Manganoxide (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO , MnO_2) und Eisenoxide (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) verwendet. Um das Reduktionsverhalten der Katalysatoren zu untersuchen, wurde die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) in einer in situ Zelle durchgeführt, deren Aufbau in Abb. 2-6 demonstriert ist. Hierzu wurde der Pulverkatalysator gepresst und granuliert, wobei um Druckverlust zu vermeiden eine Siebfraktion zwischen 100 und 200 μm zum Einsatz kam. Das Granulat wurde in eine Quarzglaskapillare mit 20 μm Wandstärke, $\varnothing_{\text{au\ss en}} = 1 \text{ mm}$ (Hilgenberg GmbH) mit Quarzglaswolle fixiert und über einen Ofen (Oxford) [121], der durch erhitzten Gasstrom die Temperatur der Glaskapillare regeln kann, positioniert. Die Analyse der Spektren sowie die Linearkombination (LK) der XANES-Spektren wurde mit Hilfe von Athena IFEFFIT-Programmdurchgeführt [122]. Dabei werden die Anteile an Oxiden in verschiedenen Oxidationsstufen basierend auf dem Vergleich mit reinen, kommerziell erworbenen Mangan- und Eisenoxiden als Referenzsubstanzen ermittelt.



Abb. 2-6. Aufbau der *in situ* Zelle mit einer Glaskapillare und Heizofen [120].

Während der Messung wurde die Probe mit einer Temperaturrampe von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ von $25\text{-}625^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. Als Reduktionsgas wurde eine Mischung aus 5 Vol. % H_2 und He mit einem Gesamtfluss von $50\text{ ml}/\text{min}$ verwendet. Während der H_2 -TPR-Methode wurden die Quick-EXAFS-Spektren an der Fe K-Kante (7112 eV) bzw. der Mn K-Kante (6539 eV) im Transmissions- und im Fluoreszenzmodus mit Hilfe eines Fluoreszenzdetektors aufgenommen. Da die Absorption der Röntgenstrahlung bei XAS konzentrationsabhängig ist, ist die Homogenität der Proben extrem wichtig. Weiterhin ist es zu beachten, dass die für die Linearkombination verwendeten Referenzspektren von reinen Metalloxiden stammen und entsprechen somit nicht vollständig den in dieser Arbeit untersuchten auf Aluminiumoxid-geträgerten Systemen. Somit sind die erhaltenen Daten als eine Näherung anzusehen.

H_2 -Temperaturprogrammierte Reduktion

Die Untersuchungen mittels temperaturprogrammierter Reduktion wurden an der Apparatur, deren Aufbau in Abb. 2-7 demonstriert ist, durchgeführt. Die hierfür verwendeten 5 Vol. % Wasserstoff (Air Liquid) wurden mit 95 Vol. % Argon (Air Liquid) als Trägergas verdünnt und in einen Quarzglasreaktor mit dem Katalysator geleitet bei Gesamtfluss von $100\text{ ml}/\text{min}$. Die Gasdosierung erfolgte mittels Massendurchflussregler (Bronkhorst).

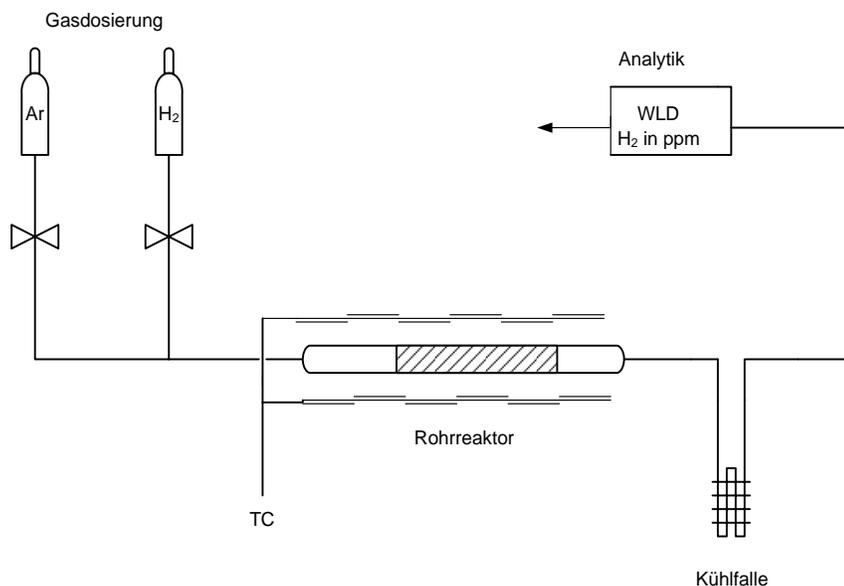


Abb. 2-7. TPR-Anlage mit Gasdosierung, Offen mit Reaktor und Analytik.

Der Reaktor befand sich in einem temperaturprogrammierbaren Ofen und wurde an einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) gekoppelt. Die Datenerfassung erfolgte mittels eines Analogschreibers GC.14 A (Shimadzu GmbH). Für die Messungen wurden 0,5 g Katalysators mit der Korngröße 125-250 μm in der Mitte des Reaktors mit Hilfe von Quarzglaswolle und zwei Thermoelementen fixiert. Die Gasmischung wurde durch den Reaktor geleitet, dabei wurde der Katalysator mit 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt. Vor dem Experiment wurden die Proben zur Oberflächenreinigung bei 350 $^{\circ}\text{C}$ in einem O₂/N₂-Strom ausgeheizt. Da es sich bei dem TPR-Experiment um eine Methode zur Untersuchung der Oberfläche handelt, ist es wichtig vor jedem Experiment die Oberfläche von allen adsorbierten Spezies zu reinigen.

Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)

Die Infrarot-Spektroskopie (IR) wird in der Chemie seit langem erfolgreich zur Analyse der Metalloxidphasen eingesetzt und bietet außerdem die Möglichkeit, heterogenkatalysierte Gasphasenreaktionen unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen [123]. Da im Fall von Pulvern die Infrarot-Strahlung nur im geringen Maße durchgelassen wird, erfolgen in diesem Fall die Untersuchungen mittels Diffuser-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS).

DRIFTS basiert auf dem partiellen Eindringen des IR-Strahls in die Probe. Mit Hilfe eines Spiegelsystems wird die diffuse Streuung gesammelt und auf den Detektor des Spektrometers gelenkt. Die Untersuchungen wurden an pulverförmigen Proben mit Hilfe eines DRIFTS-Spektrometers (Thermofischer) durchgeführt. Vor jeder Messung erfolgte eine Oberflächenreinigung der Probe bei 350°C in einer N₂/O₂-Gasmischung. Reaktionsmischung aus 1 Vol. % CO, 5 Vol. % O₂ in N₂ wurde über die Probe bei Gesamtfluss von 100 ml/min für 30 min geleitet. Anschließend wurde die Probe mittels N₂ bzw. einer Gasmischung aus 5 Vol. % O₂ in N₂ gespült. Die Datenauswertung erfolgte mittels Opus-Software.

2.3 Katalytische Tests

Die Messungen erfolgten in einem Strömungsrohrreaktor mit dem Innendurchmesser von 8 mm bei Pulvern bzw. 22 mm bei Wabenkörpern (Abb. 2-8). Hierzu wurde der Katalysator der Länge 1 cm in der Mitte eines Quarzrohrreaktors mit Hilfe von Quarzwolle fixiert. Die Temperatureaufnahme erfolgte dabei vor und nach der Katalysatorschüttung mittels zwei Thermoelemente. Schematische Darstellung der Anlage ist in Abb. 2-9 gezeigt. Die Gasdosierung erfolgte mit Hilfe von Massendurchflussreglern (Bronkhorst), wobei die Gase vor dem Reaktor auf einer Dosierstrecke vermischt wurden. Die Gaszusammensetzung wurde nach dem Reaktor mittels eines Nicht-Dispersiven-Infrarot-Spektrometers (NDIR, 10E. Hartmann und Braun) untersucht.

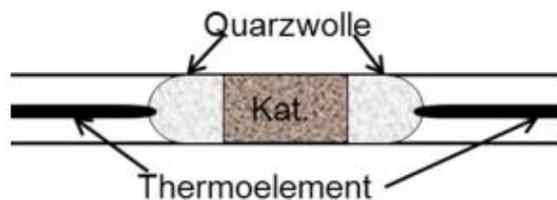


Abb. 2-8. Schematische Darstellung des Reaktors mit dem Katalysator.

Um die Stofftransportlimitierung zu vermeiden, wurden die Pulverkatalysatoren nach 5 Tonnen und 2 min langer Verdichtung gepresst granuliert, Siebfraktion 125–250 µm. Für die Messungen wurden je 500 mg Probe verwendet. Die Gaszusammensetzung von 500 ppm CO, 5 Vol. % O₂ in N₂ (Air Liquid) bei Gesamtfluss 250 ml/min (GHSV= 25.000 h⁻¹) wurde für die Messungen verwendet.

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Partikelgrößen wurde ein $7,5 \text{ Mn/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in zwei verschiedenen Siebfraktionen ($125\text{-}250 \mu\text{m}$ bzw. $250\text{-}500 \mu\text{m}$) vermessen. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass bei geringen Unterschieden die Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden kann.

Im Fall von Wabenkörpern wurde ein hoher Fluss von 3 l/min ($\text{GHSV} = 60.000 \text{ h}^{-1}$) verwendet. Die Untersuchungen fanden im Temperaturbereich von 100 bis 350°C in 50°C -Schritten statt, wobei stationäre Bedingungen eingestellt wurden. Details zur Präparation sind in Kap. 2.1.4 gegeben.

Die katalytischen Aktivitätstests von mittels DFSP-Methode hergestellten Katalysatoren wurden im Quarzrohrreaktor unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 500 ppm CO , 5 Vol. \% O_2 , 250 ml/min . Die Katalysatormenge betrug dabei 100 mg und wurde mit 400 mg von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vermischt. Für alle Experimente wurden die Katalysatoren als Granulat ($125\text{-}250 \mu\text{m}$) verwendet.

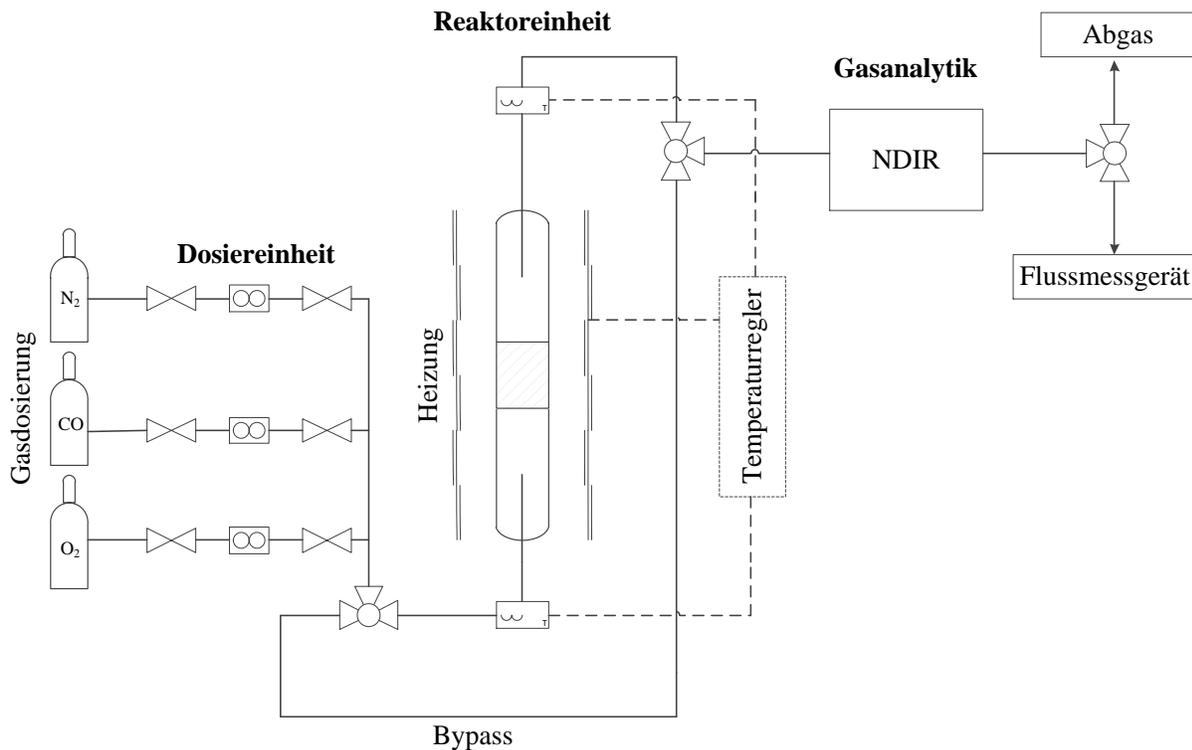


Abb. 2-9. Schematische Darstellung der Messanlage.

Der CO-Umsatz wurde wie folgt berechnet.

$$X(\text{CO}) = \frac{(\text{CO})_{in} - (\text{CO})_{aus}}{(\text{CO})_{in}} \quad (2.3-1)$$

$$TOF = \frac{r}{n_{Me}} [\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{Me}}\cdot\text{s}] \quad (2.3-2)$$

$C_{(\text{CO})in}$	CO-Anfangskonzentration
$C_{(\text{CO})aus}$	CO-Konzentration nach der Reaktion
V_m	molares Gasvolumen
\dot{V}	Gasstrom
r	Reaktionsrate
n_{Me}	Molzahl der aktiven Komponente
$X_{(\text{CO})}$	CO-Umsatz [0:1]

Die Fehlerquellen bei der Gasanalytik können in zwei Gruppen unterteilt werden, die zufälligen und die systematischen Fehler. Zu den systematischen Fehlern zählt die Messgenauigkeit des Detektors. Als systematischer Fehler sind Genauigkeit des Kalibriergases ΔC_{Gas} von 7 ppm und die Linearitätsabweichung $\Delta C_{\text{Linearität}}$ des Detektors, die gemäß Herstellerangaben bei 5 ppm liegt, zu berücksichtigen. Da sich die Fehler teilweise gegenseitig aufheben, wird zur Berechnung des gesamten systematischen Fehlers die quadratische Funktion der beiden Beiträge genommen.

$$\Delta C_{\text{systematisch}} = (\Delta C_{\text{Gas}}^2 + \Delta C_{\text{Linearität}}^2)^{1/2} \quad (2.3-3)$$

Zum Berechnen des Gesamtfehlers werden die Einzelbeiträge erneut quadratisch addiert, sodass der Gesamtfehler von 9 ppm resultiert.

$$\Delta C_{\text{gesamt}} = (\Delta C_{\text{zufällig}}^2 + \Delta C_{\text{systematisch}}^2)^{1/2} \quad (2.3-4)$$

Der relative Fehler ΔC_{rel} errechnet sich mit Hilfe des ΔC_{gesamt} in Abhängigkeit von der Konzentration c .

$$\Delta C_{\text{rel}} = (\Delta C_{\text{ges}}/c) \cdot 100\% \quad (2.3-5)$$

Dadurch liegt der relative Fehler bei einer Konzentration von 100 ppm bei 9%.

Da die Durchflussregler während der Messung stationär arbeiten, ist die Gasdosierung als Fehlerquelle auszuschließen. Den zufälligen Fehlern sind Aufnahme der Temperatur sowie die Ungenauigkeit der Thermoelemente vor und nach dem Reaktor, die ca. 15°C beträgt zu zählen. Da die CO-Konzentrationen im stationären Zustand aufgenommen wurden, ist davon auszugehen, dass die dem tatsächlichen CO-Umsatz entsprechen.

2.3.1 Katalysatoralterung

Katalysatordeaktivierung ist das Ergebnis einer Reihe von unerwünschten chemischen und physikalischen Vorgängen und führt zu einem Aktivität- bzw. Selektivitätsverlust. Details zu unterschiedlichen Deaktivierungsmechanismen sind in Kap. 1.2.5 gegeben.

Die hydrothermale Alterung wurde an Pulverkatalysatoren unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 12h, 700°C, 10 Vol. % H₂O, 5 Vol. % O₂ in N₂ Strom mit einem Gesamtfluss von 1 l/min.

Die hydrothermale Alterung an Wabenkörpern erfolgte unter folgenden Bedingungen: 700°C, 10 Vol. % H₂O, 5 Vol. % O₂ in N₂ Strom mit einem Gesamtfluss von 1 l/min. Um die genaue Zeit erfassen zu können, ab der es zur Abnahme der Stabilität bzw. katalytischen Aktivität kommt, wurde der Alterungsprozess in 2h-Schritten bis maximal 6h durchgeführt.

Die Untersuchungen des Einflusses von SO_2 wurden unter Einsatz von ca. 10 ppm SO_2 in N_2 bei Gesamtfluss 1 l/min durchgeführt. Hierzu wurden die Katalysatoren als Pulver in einem Rohrreaktor platziert und mit der SO_2 -haltigen Gasmischung bei 150°C gespült. Nach 1,5h wurde die Katalysatoren mit reinem N_2 durchströmt und ihre katalytische Aktivität gemessen.

Die Regeneration der Proben erfolgte bei verschiedenen Temperaturen: 400°C , 700°C und 750°C unter Verwendung von einer Gasmischung von 10 Vol. % O_2 in N_2 bei Gesamtfluss 1 l/min. Dabei wurden die Proben bei jeweiliger Temperatur 1h lang behandelt.

3 Vergleich von konventionell- und mittels Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Im ersten Schritt wurden Cer-, Mangan- und Eisenoxid-basierte Katalysatoren mittels konventioneller Methode (Trockenimprägnierung) unter Einsatz von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Träger synthetisiert. Dabei wurde die Metallbeladung zwischen 0,1 und 20 Gew.% variiert. Außerdem erfolgte an Manganoxid-basierten Katalysatoren die Untersuchung des Einflusses der Kalzinierungstemperatur auf die Phasenbildung. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese ist in Kap. 2.1.1 gegeben. Zum Vergleich wurden analoge Katalysatoren mittels Flammensprühpyrolyse hergestellt. Anschließend erfolgten die katalytischen Tests sowie Charakterisierung der Katalysatoren mittels diverser Methoden, um Struktur-Aktivitäts-Beziehungen bei mit Hilfe unterschiedlicher Methoden präparierten Katalysatoren zu erstellen.

3.1 Katalytische Aktivität der konventionell-hergestellten Katalysatoren

Abb. 3-1 gibt die katalytischen Aktivitäten von Ce-basierte Katalysatoren bei der CO-Oxidation wieder. Diese zeigen für alle Beladungen bei Temperaturen unterhalb 200°C geringe Umsätze

unter 20%. Erst bei 250°C werden hohe Umsatzraten beobachtet. Dabei steigt die Aktivität bis zu einer Metallbeladung von 8 Gew.% an. Bei weiterer Erhöhung des Cer-Gehalts wird ein negativer Einfluss auf die katalytische Aktivität beobachtet. Beispielsweise erreicht der 8 Ce/Al₂O₃ bei 250°C ca. 93%, während der 20 Ce/Al₂O₃ nur 80% CO Umsatz gibt.

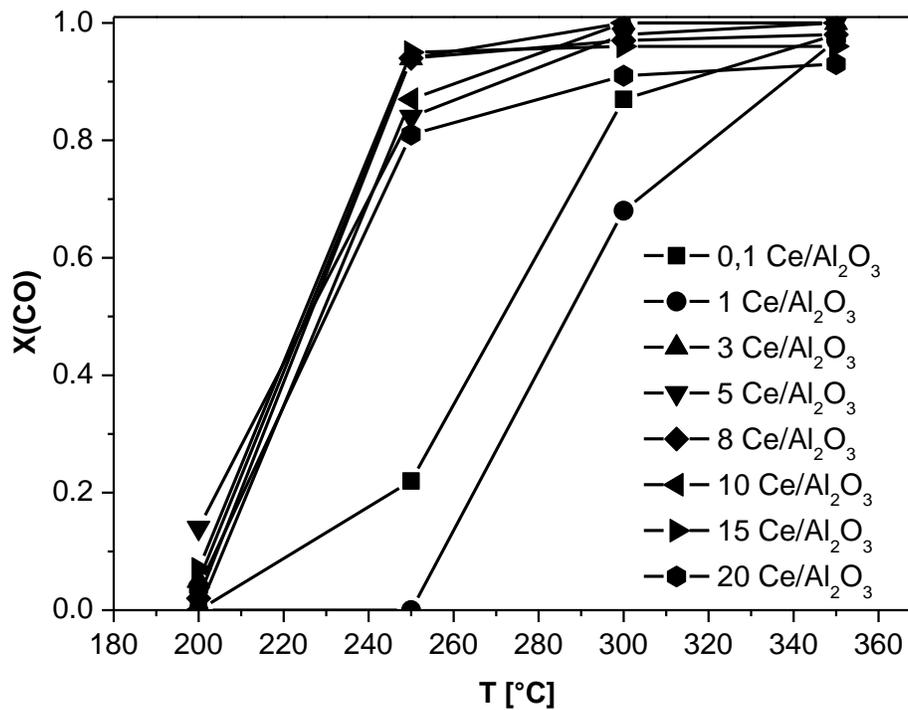


Abb. 3-1. CO-Umsatz von Ce/Al₂O₃-Katalysatoren. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \% in N}_2$, $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$, $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$.

Ergebnisse der katalytischen Aktivität von Mn/Al₂O₃-Katalysatoren, die bei 600°C kalziniert wurden sind in Abb. 3-2 dargestellt und zeigen steigende Umsätze mit steigender Manganbeladung. Beispielsweise liegen die Umsatzwerte des 20 Mn/Al₂O₃-Katalysators im höheren Temperaturbereich(200-300°C) bei über 90%. Dagegen ist die Aktivität bei 100°C gering und erreicht maximal 40%. Niedriger beladene Katalysatoren mit einer Beladung von 0,1-1 Gew.% erreichen dagegen selbst bei Temperaturen über 250°C die Umsätze von maximal 40%. Zum Vergleich wurden die Aktivitäten des reinen Trägers und kommerziellen Mn₂O₃ untersucht. Sowohl Al₂O₃ als auch Mn₂O₃ weisen niedrigere katalytische Aktivität auf als der 20 Mn/Al₂O₃-Katalysator.

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Bei 400°C liegt der Umsatz des Trägers unter 10% und bei niedrigeren Temperaturen von 100 bis 150°C bei 0%. Die Aktivität des Bulk-Mn₂O₃ bei 250°C liegt dagegen unter der vom geträgerten Katalysator mit 10 Gew.% Mangan.

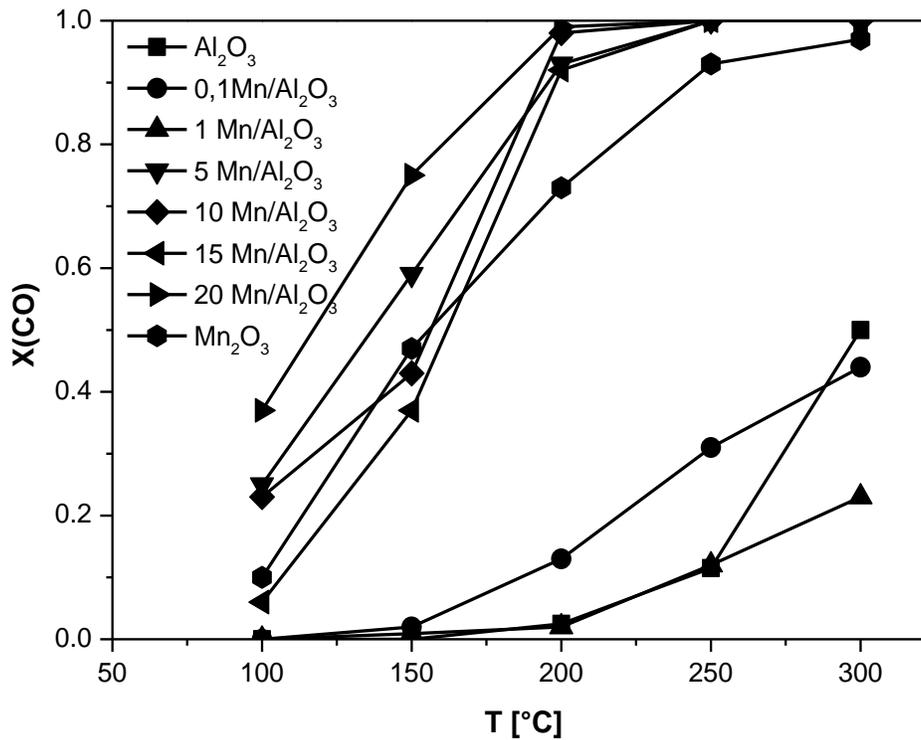


Abb. 3-2. CO-Umsatz von Mn/Al₂O₃-Katalysatoren, kalziniert bei 600°C. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \% in N}_2$, $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$, $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$.

Die katalytische Aktivität verschiedener Manganoxid-Phasen sowie deren Bildung wurden in Abhängigkeit von Kalzinierungstemperatur untersucht. Die Aktivitäten der Mn/Al₂O₃-Katalysatoren, die durch Kalzinieren bei 500°C hergestellt wurden, sind in Abb. 3-3 gezeigt. Erwartungsgemäß steigt die Aktivität mit steigender Beladung und beträgt für den höchst beladenen, 20 Mn/Al₂O₃-Katalysators nahezu im ganzen Temperaturbereich über 95% Umsatz.

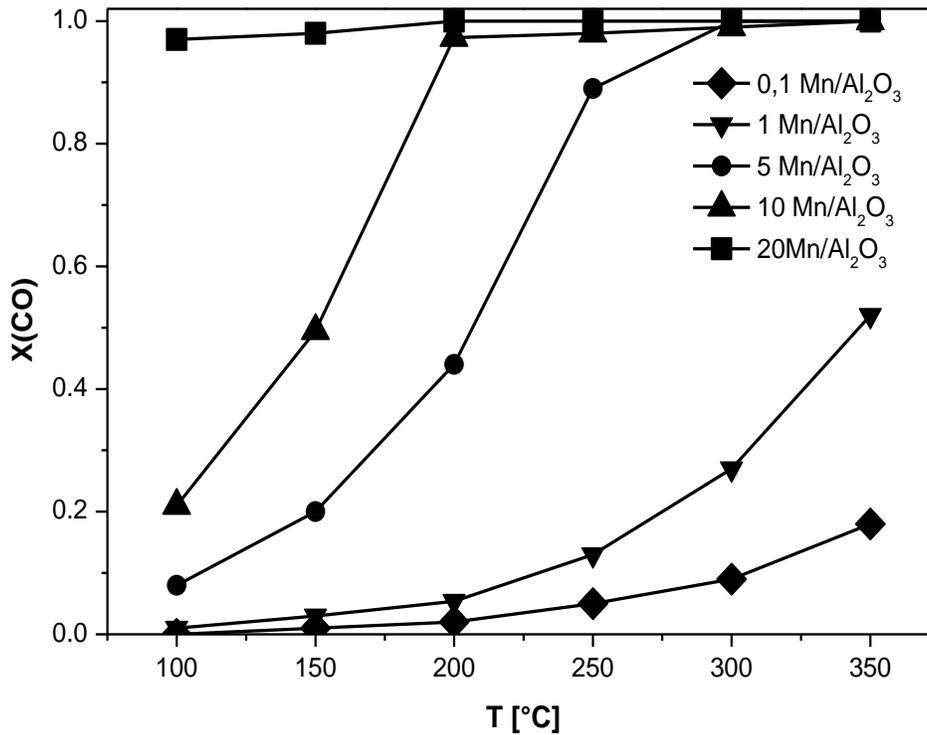


Abb. 3-3. CO-Umsatz von Mn/Al₂O₃-Katalysatoren, kalziniert bei 500°C. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \% in N}_2$, $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$, $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$.

Die katalytische Aktivität der Eisenoxid-basierten Katalysatoren zeigt denselben Trend wie die Manganoxid-haltigen Katalysatoren: mit steigender Metallbeladung steigt der Umsatz. Im Gegensatz zu Manganoxid-basierten Katalysatoren ist die Effizienz der Eisenoxid-Katalysatoren besonders bei Temperaturen unter 250°C gering (Abb. 3-4). Beispielsweise erreicht der aktivste 20 Fe/Al₂O₃-Katalysator bei T = 300°C einen Umsatz von 100%, dagegen geht die Aktivität bei 150°C nahezu gegen Null. Interessanterweise zeigt der 0,1 Fe/Al₂O₃-Katalysator bei T = 350°C einen Umsatz von ca. 55%.

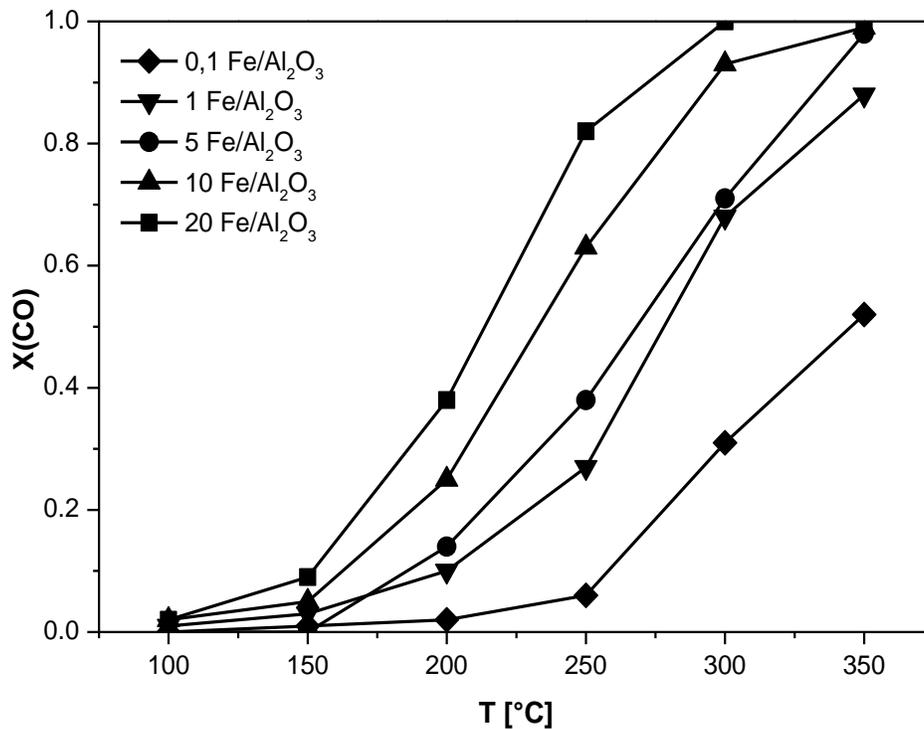


Abb. 3-4. CO-Umsatz von Fe/Al₂O₃-Katalysatoren. Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \% in N}_2$, $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$, $\text{GHSV} = 25.000 \text{ h}^{-1}$.

Für die katalytische Aktivität ist das im Abgas enthaltene Wasser von großer Bedeutung. Zur Abschätzung des Wassereinflusses auf die katalytische Aktivität wurden die effektivsten 20 Mn/Al₂O₃- und Fe/Al₂O₃-Katalysatoren in Anwesenheit von 5 Vol. % H₂O getestet. Die Ergebnisse sind in Abb. 3-5 dargestellt und zeigen eine erhebliche Deaktivierung beider Katalysatoren. Insbesondere bei Temperaturen unter 250°C ist eine deutliche Aktivitätsabnahme um ca. 60% zu beobachten. Dagegen bleibt die Effizienz der Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb von 300°C erhalten.

Da reale Abgase neben Wasser und CO weitere Schadstoffkomponenten enthalten, wurde der Einfluss von NO im Abgasstrom auf die katalytische Aktivität exemplarisch an einem 5 Mn/Al₂O₃-Katalysator untersucht. In Abb. 3-5 b sind die Ergebnisse der CO-Oxidation in Anwesenheit von NO dargestellt und zeigen, dass die katalytische Aktivität in keiner Weise beeinflusst wird. Die Bilanzierung der Produkte belegt, dass keine Reduktion von NO_x mittels CO stattfindet. Außerdem zeigt sich bei Temperaturen über 350°C ein geringer NO_x-Umsatz von ca. 50%, wäh

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

rend bei niedrigen Temperaturen nahezu keine Aktivität gegenüber NO beobachtet wurde. Die Effizienz der beiden Katalysatoren bleibt bei Temperaturen oberhalb von 300°C erhalten.

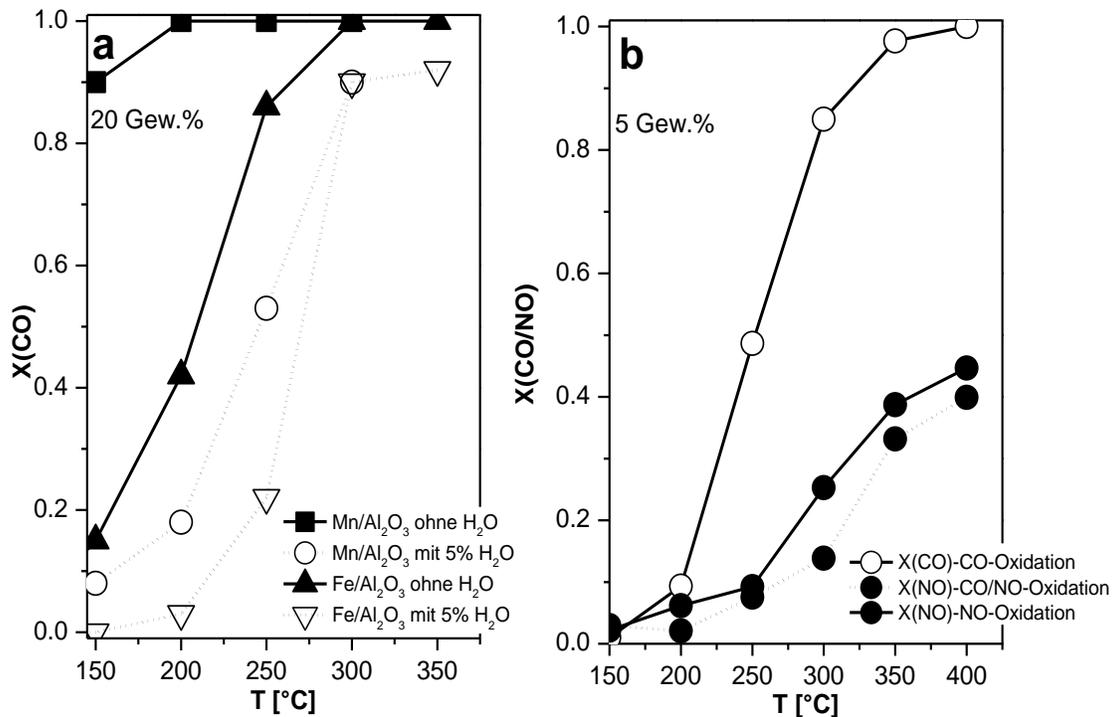


Abb. 3-5.a) CO-Umsatz von 20 Mn/Al₂O₃ und 20 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren, präpariert mittels IWI-Methode. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5$, $y(CO) = 500$ ppm, $y(H_2O) = 10$ Vol.-%, $y(O_2) = 5$ Vol. % in N₂, $\dot{V} = 500$ ml/min, GHSV = 25.000h⁻¹ und b) CO- und NO-Umsatz von Mn/Al₂O₃-Katalysator präpariert mittels IWI-Methode. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5$ g, $y(CO) = 500$ ppm, $y(O_2) = 5$ Vol. % in N₂, $\dot{V} = 250$ ml/min, GHSV = 25.000h⁻¹.

Um die Homogenität der Katalysatoren bzw. bessere Dispersion der Aktivkomponente auf dem Träger zu erhalten wurden die Katalysatoren komplementär zur Trockenimprägnierung mittels Flammensprühpyrolyse hergestellt. Die Details zu der Methode können dem Kap. 2.1.2 entnommen werden.

Anschließend wurde der Einfluss der Korngröße am Beispiel der Manganoxid-basierten Katalysatoren untersucht. Hierzu wurden Siebfraktionen mit Korngrößen 125-250 µm und 250-500 µm unter gleichen Bedingungen getestet (Details in Kap. 2.3). Die Ergebnisse sind in Abb. 3-6 dargestellt und zeigen einen höheren Umsatz bei kleineren Partikeln.

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der
Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

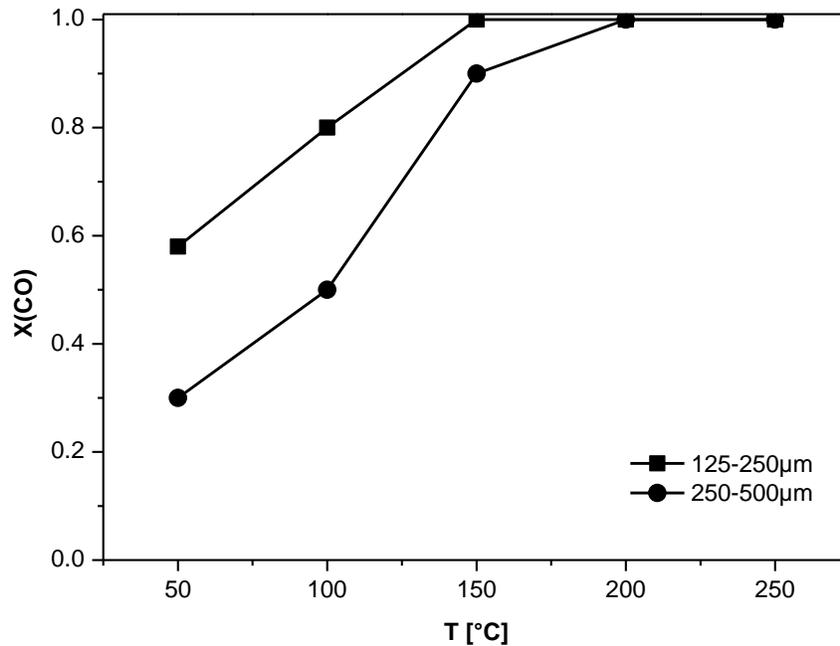


Abb. 3-6. CO-Umsatz von 7,5 Mn/Al₂O₃-Katalysatoren mit verschiedenen Siebfraktionen. Bedingungen: $m_{Kat} = 1 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \% in N}_2$, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$.

Beispielsweise werden bei der Korngröße 125-250 μm bei 100°C 80% CO umgesetzt, während mit der Siebfraktion 250-500 μm nur ein Umsatz von 50% erreicht wird. Dies zeigt eine unterschiedliche Effizienz und deutet auf das Vorliegen von Stofftransportlimitierung bzw. Porendiffusionslimitierung hin. Quantitative Bestimmung des Katalysatorwirkungsgrades kann als Verhältnis von effektiver Reaktionsgeschwindigkeit zu intrinsischer, d.h. ohne Diffusionslimitierung und kann unter Einsatz des sogenannten Weisz-Prater-Parameters bestimmt werden:

$$C_{WP} = \eta \Phi_S^2 = 3 (\phi_s \coth \phi_s - 1) \quad (3.1-1)$$

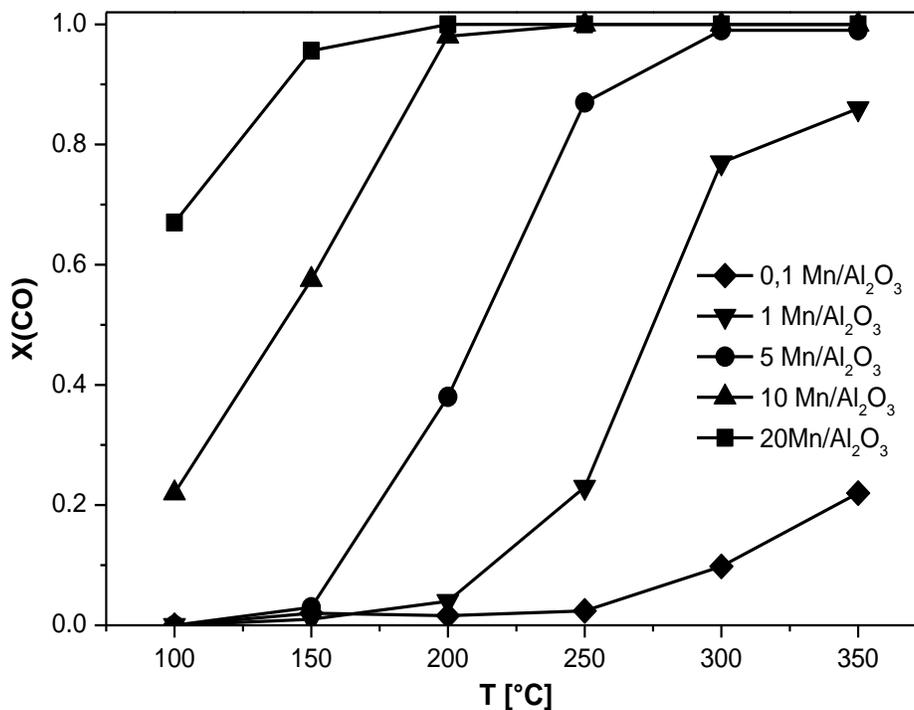
Dieser hängt wiederum vom Thiele-Modul ab. Da das Thiele-Modul im linearen Zusammenhang mit der charakteristischen Katalysatorlänge steht und diese für sphärische Partikel als $R/3$ definiert ist, steigt das Thiele-Modul Φ mit steigendem Katalysatorradius R . Wie bereits in Kap. 1.2.6 beschrieben, nimmt die Konzentration im Partikelinneren bei hohen Φ -Werten ab, was auch

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

eine Abnahme des Wirkungsgrades bedeutet. Somit sind für die Katalyse kleine Φ von Vorteil, da hier der Diffusionskoeffizient groß ist und die Porendiffusionslimitierung vernachlässigt werden kann. Das wurde bei dem Katalysator mit der Korngröße 125 μm beobachtet.

3.2 Katalytische Aktivität der Flammensprühpyrolyse-synthetisierten Katalysatoren

In Abb. 3-7 sind die Ergebnisse der katalytischen CO-Oxidation von mit Hilfe der FSP-Methode synthetisierten Mn/Al₂O₃-Katalysatoren dargestellt. Wie im Fall der mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren, konnte eine kontinuierliche Aktivitätssteigerung mit steigender Metallbeladung festgestellt werden. Der effektivste 20 Mn/Al₂O₃-Katalysator zeigt einen Umsatz von 95% bereits bei 150°C. Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Aktivität ab auf, sodass bei 100°C nur 70% CO umgesetzt werden. Zudem erreicht die Aktivität des 1 Mn/Al₂O₃-Katalysators bei T = 350°C einen Umsatz von ca. 80%. Dagegen zeigt der analoge mittels IWI-Methode präparierte Katalysator einen Umsatz von 55%.



Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Abb. 3-7. CO-Umsatz von Mn/Al_2O_3 -Katalysatoren, kalziniert bei $500^\circ C$. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5$ g, $y(CO) = 500$ ppm, $y(O_2) = 5$ Vol. % in N_2 , $\dot{V} = 250$ ml/min, $GHSV = 25.000h^{-1}$.

Bezüglich der Effizienz zeigen die Eisenoxid-basierten Katalysatoren denselben Trend (Abb. 3-8) wie die mittels IWI-Methode präparierten Katalysatoren. Die Differenzen in Umsatzwerten der Proben mit Metallbeladung von 20 Gew.% liegen höchstens bei 20% und zeigen somit keine signifikanten Unterschiede. Im Gegensatz zu mittels IWI-Methode präparierten Katalysatoren zeigen die nach der FSP-Methode hergestellten Katalysatoren mit niedriger Beladung (0,1- und 1 Fe/Al_2O_3) einen mäßigen Umsatz.

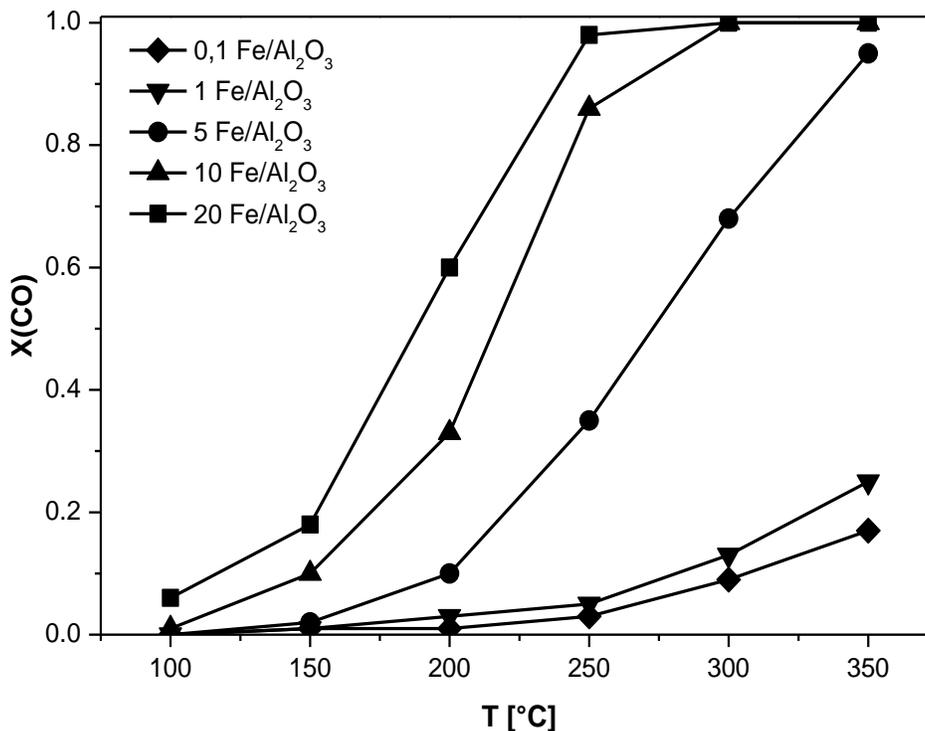


Abb. 3-8. CO-Umsatz von Fe/Al_2O_3 -Katalysatoren, kalziniert bei $500^\circ C$. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5$ g, $y(CO) = 500$ ppm, $y(O_2) = 5$ Vol. % in N_2 , $\dot{V} = 250$ ml/min, $GHSV = 25.000h^{-1}$.

3.3 Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren

Um den Einfluss der jeweiligen Präparationsmethode auf die Katalysatoreigenschaften zu untersuchen, wurden die hergestellten Materialien eingehend charakterisiert. Aufgrund der relativ ge-

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

ringen katalytischen Aktivität der Ceroxid-basierten Katalysatoren, wurden diese aus weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung von mittels IWI- und FSP -Methoden hergestellten Mangan- und Eisenoxid-basierten Katalysatoren dargestellt und diskutiert. Tabelle 3-1 zeigt die erhaltenen BET-Werte von mittels FSP- und IWI-Methoden synthetisierten Katalysatoren.

Tabelle 3-1. BET-Oberflächen von Mn/Al₂O₃- bzw. Fe/Al₂O₃-Katalysatoren, die mit IWI- und FSP-Methoden hergestellt wurden.

Beladung [Gew. %]	FSP	FSP	IWI		IWI	
	Fe/Al ₂ O ₃	Mn/Al ₂ O ₃	Fe/Al ₂ O ₃		Mn/Al ₂ O ₃	
	S _{BET} [m ² /g]	S _{BET} [m ² /g]	S _{BET} [m ² /g]	d _{pore} [nm]	S _{BET} [m ² /g]	d _{pore} [nm]
0	263		184	8	-	
0.1	258	189	185	8	184	8
1	203	-	178	7	180	7
10	164	-	153	8	174	6
20	150	161	136	14	139	12
100	18	42	19	-	-	-

Erwartungsgemäß liegen die BET-Werte von mit Hilfe FSP-Methode synthetisierten Katalysatoren etwas höher als die der mittels IWI-Methode. Dabei wird eine Abnahme der Oberfläche mit steigender Beladung beobachtet, die insbesondere bei mittels IWI-Methode synthetisierten Proben ausgeprägt ist und auf ihre poröse Struktur zurückgeführt werden kann.

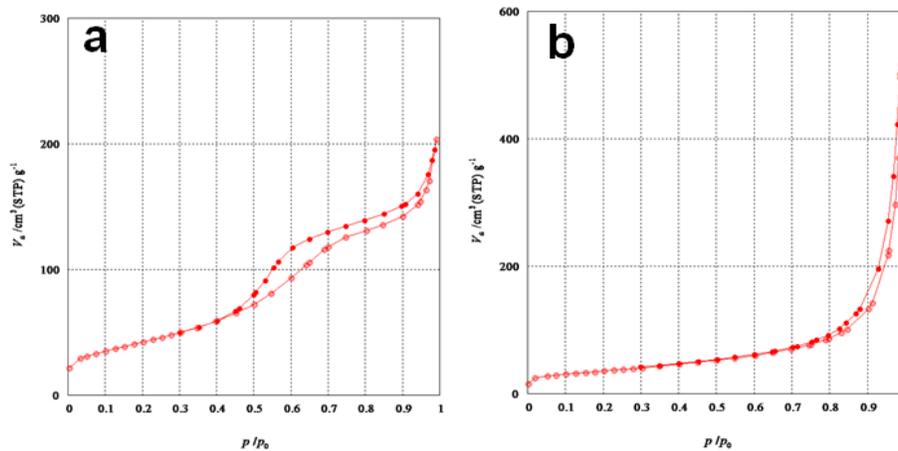


Abb. 3-9. BET-Isotherme von a) 20 Mn/Al₂O₃ mittels IWI-Methode hergestellten Katalysator und b) 20 Mn/Al₂O₃ mittels FSP-Methode hergestellten Katalysator.

Zudem zeigen die erhaltenen BET-Isothermen (Abb. 3-9) unterschiedliche Morphologien der mittels FSP und Trockenimprägnierung hergestellten Proben. Während die Isotherme von mittels IWI-Methode synthetisiertem Katalysator mit Hystereseform auf das Vorliegen der Mesoporen hinweist, zeigt die vom mittels FSP-Methode hergestellten Katalysator den Typ II und ist für nichtporöse Materialientypisch [124]. Dies ist auf die Ausbildung der Monolage zurückzuführen, da bei mittels FSP-Methode hergestellten Materialien keine Mesoporen, sondern nur interpartikuläre Zwischenräume vorhanden sind.

Röntgendiffraktometrie

Die Aufnahmen der Röntgenbeugung an Mn/Al₂O₃-Katalysatoren, die bei 600°C bzw. 500°C kalzinierten wurden, sind in Abb. 3-10 und entsprechend Abb. 3-11 dargestellt.

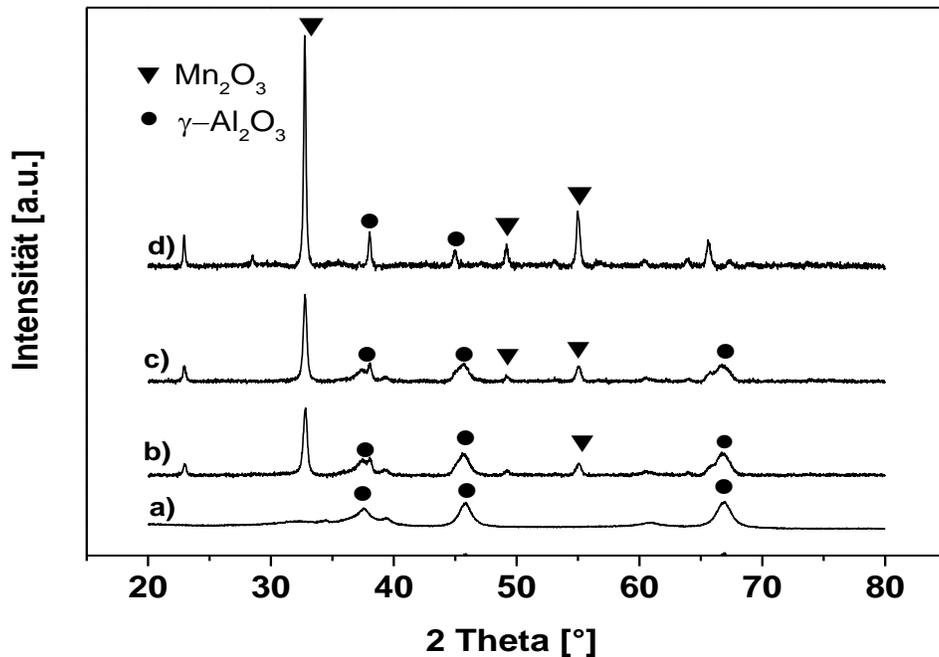


Abb. 3-10. Röntgendiffraktogramme von Mn/Al₂O₃-Katalysatoren kalziniert bei 600°C a) 5 Gew.%, b) 10 Gew.%, c) 15 Gew.% und d) 20 Gew.%.

Bei Beladungen unter 5 Gew.% sind nur die Reflexe von γ-Al₂O₃ detektiert worden. Dies ist entweder auf die geringe Menge der Manganoxid-Spezies, die unter Detektionsgrenze liegt oder auf

das Vorliegen von kleinen Partikeln zurückzuführen. Dagegen wird ab einer Beladung von 5 Gew.% die kristalline Phase ausgebildet, wobei mit steigender Beladung die Intensität der Reflexe ansteigt. Vergleich der erhaltenen Beugungsmustern mit Referenzen zeigt die Ausbildung von α-Mn₂O₃-Phase bei Kalzinieren der Oxide bei 600°C, während Kalzinierung bei 500°C zu β-MnO₂ führt.

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der
Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

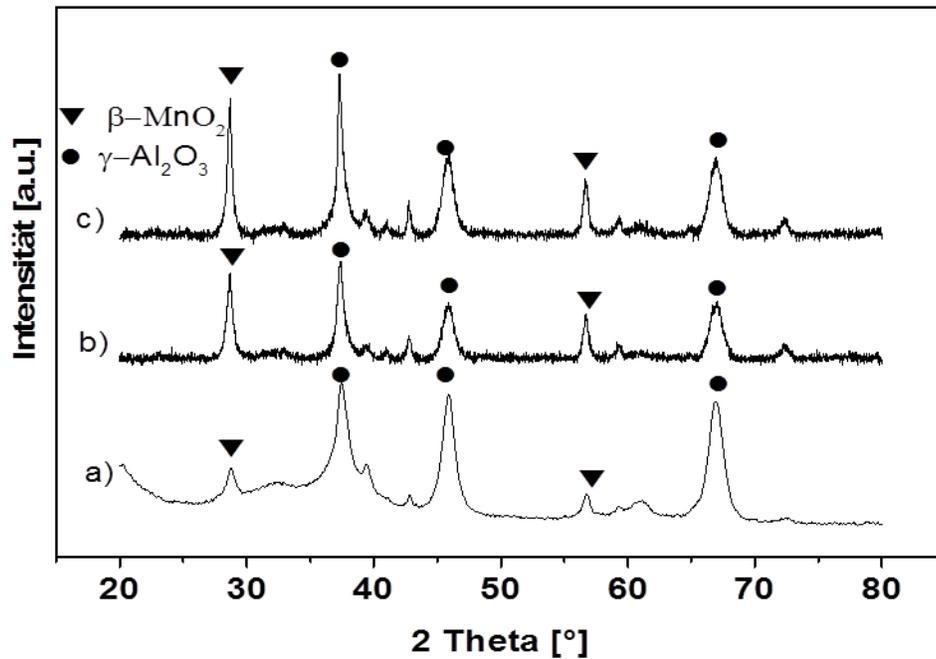


Abb. 3-11. Röntgendiffraktogramme von Mn/Al₂O₃-Katalysatoren kalziniert bei 500°C a) 5 Gew.% b) 10 Gew.% und c) 20 Gew. %.

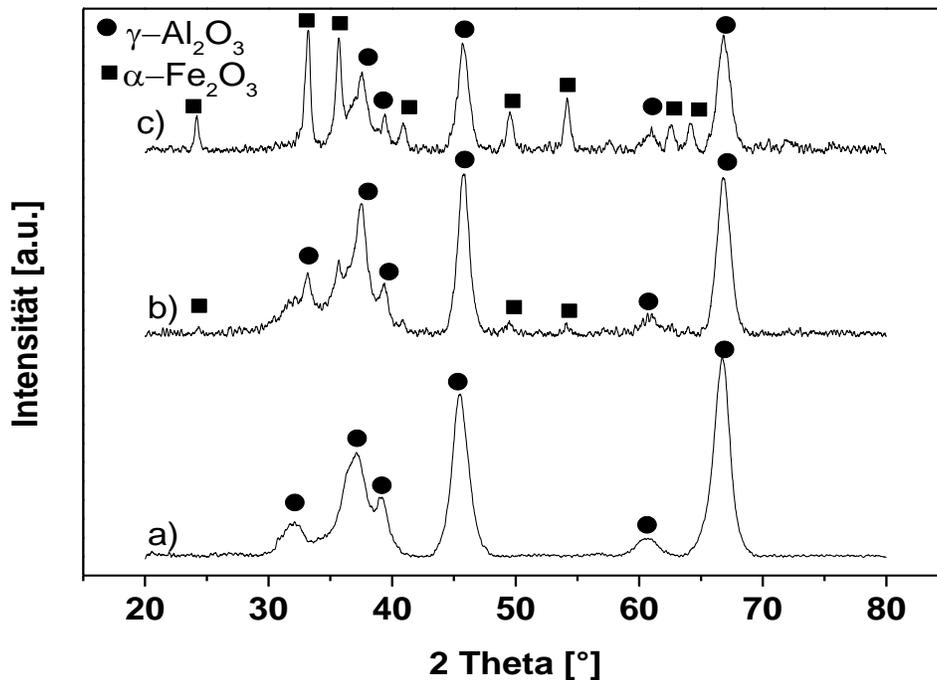


Abb. 3-12. Röntgendiffraktogramme von Fe/Al₂O₃-Katalysatoren kalziniert bei 500°C a) 1 Gew.%, b) 5 Gew.% und c) 20 Gew. %.

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Wie die Ergebnisse zeigen, wird im Fall der Eisenoxid-basierten Katalysatoren (Abb. 3-12) α - Fe_2O_3 Phase ausgebildet.

In Abb. 3-13 sind die XRD-Diffraktogramme von mittels FSP-Methode präparierten 20 Mn/ Al_2O_3 - und 20 Fe/ Al_2O_3 -Katalysatoren dargestellt. Wie im Fall von niedrig beladenen, mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysatoren sind sowohl bei Eisenoxid-basierten als auch bei Manganoxid-basierten Proben nur Reflexe des Trägers detektiert worden.

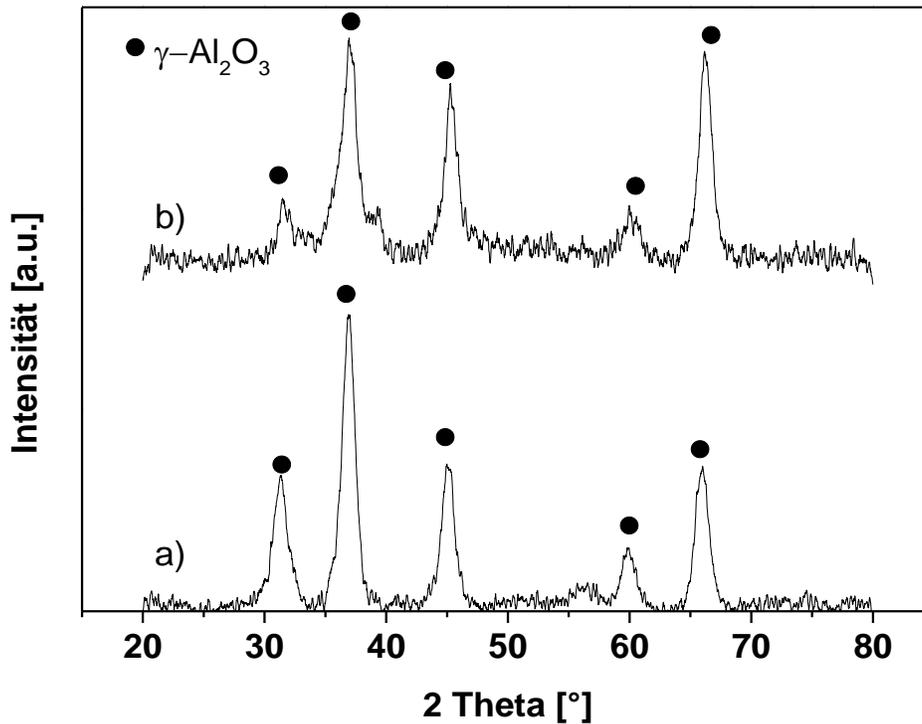


Abb. 3-13. Röntgendiffraktogramme von mittels FSP-Methode hergestellten a) 20 Mn/ Al_2O_3 - und b) 20 Fe/ Al_2O_3 -Katalysatoren.

Transmissionselektronenmikroskopie

Um die Aussage über die Partikelgrößen zu treffen, wurden die mittels IWI –Methode hergestellten Katalysatoren mit einer Metallbeladung von 20 Gew.% mit Hilfe von TEM untersucht. Die Aufnahmen sind in Abb. 3-14 dargestellt und zeigen ein Bild von inhomogen verteilten, großen Partikeln.

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der
Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

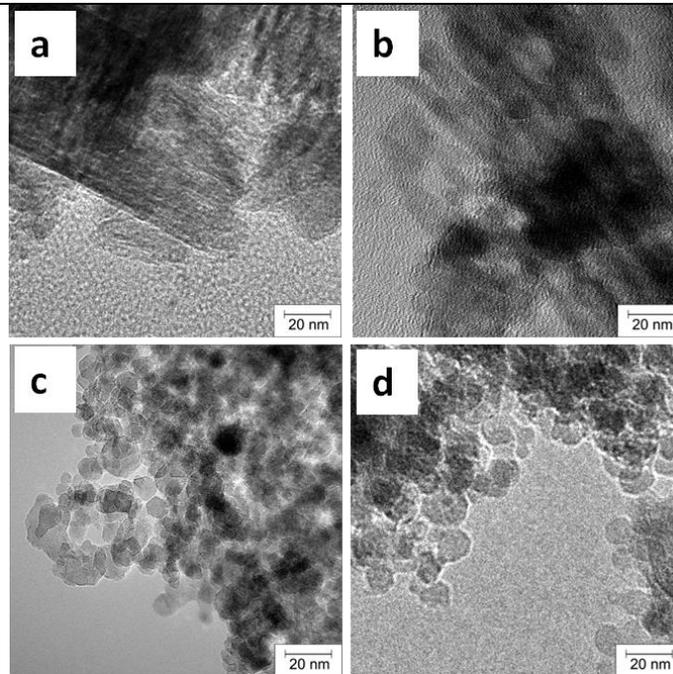


Abb. 3-14. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen a) 20 Mn/Al₂O₃, b) 20 Fe/Al₂O₃ von mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren und c) 20 Mn/Al₂O₃, d) 20 Fe/Al₂O₃ von mittels FSP-Methode hergestellten Katalysatoren.

Die qualitative Analyse der aufgenommenen Bilder zeigt, dass im Fall von mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysatoren Partikeln bis zu 50 nm (**Tabelle 5-3**) vorliegen.

Zusätzlich zur qualitativen Analyse konnten die Partikeldurchmesser der mittels FSP-Methode hergestellten Proben quantitativ bestimmt werden und ergeben als Durchschnittsgröße Partikel von ca. 13 nm. Aufgrund des geringen Massenunterschieds von Al und Mn bzw. Fe ist der Kontrast zwischen den Partikeln des Trägers und der aktiven Komponente gering, sodass keine Phasenunterscheidung ohne weitere Methoden möglich ist. Dies wurde mittels STEM-EDX (Kap. 2.2) untersucht. Die Analyse der Aufnahmen (Abb. 3-15) zeigt das erwartete Bild der Inhomogenität der mittels IWI-Methode hergestellten Proben (Tabelle 3-2.). Während bei den mittels FSP-Methode synthetisierten Proben sowohl Mangan- bzw. Eisenoxid- als auch Aluminiumoxid-

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Partikel gefunden wurden, findet man bei den mittels IWI-Methode synthetisierten Proben Bereiche, die entweder Eisen- bzw. Manganoxid oder Aluminiumoxide enthalten.

Tabelle 3-2. STEM-EDX-Ergebnisse von ausgewählten TEM-Aufnahmen.

Element [Gew.%]	a	b1	b2	c	d1	d2
Al	35,3	7,2	48,4	36,7	1,5	47,2
O	52,4	49,7	49,9	52,0	40,3	52,8
Mn	-	-	-	11,3	58	-
Fe	12,3	43,1	1,7	-	-	-

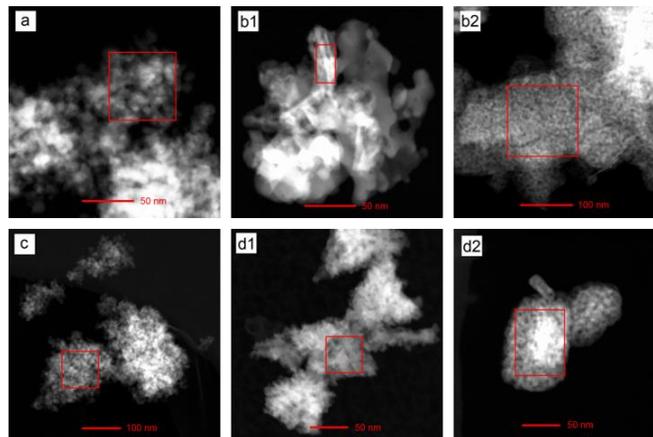


Abb. 3-15. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von a) 20 Fe/Al₂O₃ FSP-, b) 20 Fe/Al₂O₃ IWI-, c) 20 Mn/Al₂O₃ FSP-, d) 20 Mn/Al₂O₃ IWI-Katalysatoren.

H₂-Temperaturprogrammierte Reduktion

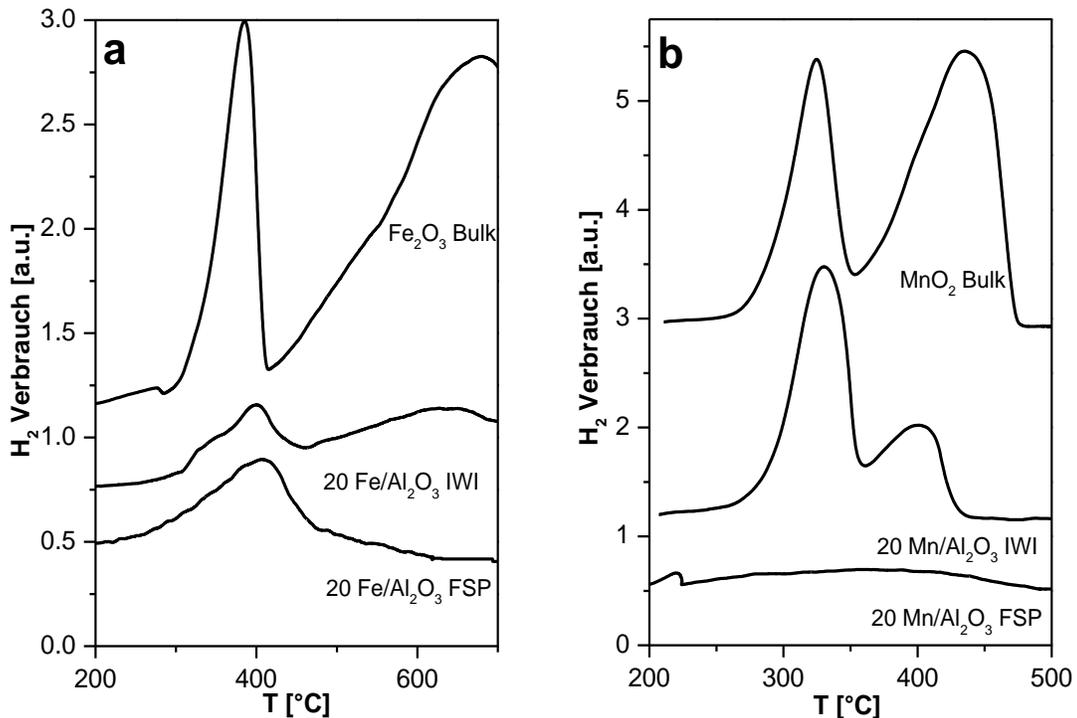
Die TPR-Experimente wurden an Katalysatoren mit der Metallbeladung 5-,10- (hier nicht dargestellt) und 20 Gew.% sowie reinen Bulk-Oxiden durchgeführt. Ergebnisse der TPR-Experimente sind exemplarisch an 20 Mn/Al₂O₃- und 20 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren in Abb. **3-16** dargestellt. Dabei weisen alle Reduktionsprofile den gleichen Verlauf auf. Mit steigender Metallbeladung wird ein stark ausgeprägtes Maximum der Reduktionspeaks beobachtet [47]. Das erste scharfe Peakmaximum tritt bei Temperaturen über 350°C auf und entspricht der Reduktion von Fe₂O₃ zu

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Fe_3O_4 . Der zweite Reduktionsschritt beginnt bei Temperaturen über 400°C und ist bei 600°C noch nicht komplett abgeschlossen. Laut Literatur wird dieser der Reduktion von Fe_3O_4 zu Fe oder FeO zugeordnet [81, 83].

Das Reduktionsprofil von mittels FSP-Methode hergestelltem 20 Fe/ Al_2O_3 -Katalysator weist nur ein Peakmaximum bei ca. 350°C auf und entspricht somit dem ersten Reduktionsschritt wie im Fall des mittels IWI-Methode präparierten Katalysators.

Der Reduktionsverlauf der mittels IWI-Methode hergestellten 20 Mn/ Al_2O_3 -Probe stimmt mit dem Reduktionsprofil des reinen MnO_2 überein. Das erste Maximum liegt bei 250°C und entspricht dem Reduktionsschritt zu Mn_3O_4 . Die Reduktion wird bei ca. 450°C abgeschlossen und weist auf das Entstehen von MnO hin [79]. Im Gegensatz zu mittels IWI-Methode präpariertem Katalysator zeigt die analoge, mittels FSP-Methode hergestellte Probe nur einen breiten flachen Peak, was auf starke Wechselwirkungen mit dem Träger hinweist.



Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühyrolyse hergestellten Katalysatoren

Abb. 3-16. Ergebnisse der konventionellen H₂-TPR-Experimente von mittels IWI-Methode hergestellten a) 20 Mn/Al₂O₃- und b) 20 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren. Bedingungen: m_{Kat} = 0,5 g, y (H₂) = 5 Vol.-%, y (Ar) = 95 Vol.-%, \dot{V} = 100 ml/min, Heizrate 5 °C/min.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Da die mittels FSP-Methode erhaltenen Materialien XRD-amorph sind, wurde eine weitere Technik zur Strukturaufklärung, die Röntgenabsorptionsspektroskopie, angewendet. Diese ermöglicht die Aussagen sowohl über den Oxidationszustand als auch über die Wechselwirkungen von Aktivkomponenten und dem Träger. Die Absorptionskante ist für jede Substanz spezifisch und resultiert vom 1s zu 4p Elektronenübergang, während der Vorkantenpeak durch elektrische Dipol-Dipol Wechselwirkungen (t_{2g} und e_g) zustande kommt [125, 126].

In Abb. 3-17 sind die erhaltenen XANES-Spektren von Fe/Al₂O₃- und Mn/Al₂O₃-Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen dargestellt. Die Merkmale wie die Intensität und die Position der Absorptionskante weisen im Fall der 20 Fe/Al₂O₃ mittels IWI- und FSP-Methoden synthetisierten Proben auf das Vorliegen von Fe³⁺-Spezies. Die Linearkombination (Tabelle 3-3) unter Verwendung von normalisierten Referenzspektren FeO, α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃ und Fe₃O₄ führt zu dem Ergebnis, dass die mittels IWI-Methode synthetisierte Probe zu 82% aus α-Fe₂O₃ und 18% γ-Fe₂O₃ besteht. Das konnte auch an der Verschiebung des Vorkantenpeaks zu niedriger Energie im Vergleich zu α-Fe₂O₃ gezeigt werden.

Tabelle 3-3. Linearkombination von XAS-Spektren von frischen und gealterten mittels IWI- oder FSP-Methoden hergestellten 1- bzw. 20 Mn/Al₂O₃- und 1- bzw. 20 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren.

	1%		20 %			1 %	1 %	20%	20%
Referenz	1% IWI	FSP	IWI	FSP	Referenz	IWI	FSP	IWI	FSP
Mn ₂ O ₃	0,17	0,33		0,16	FeO				
Mn ₃ O ₄	0,64	0,49		0,74	α-Fe ₂ O ₃	0,26		0,82	
MnO					γ-Fe ₂ O ₃	0,74	1	0,18	1
MnO ₂	0,02	0,18	1	0,10	Fe ₃ O ₄				

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Das Gegenteil wurde bei der mittels IWI-Methode hergestellten 1 Fe/Al₂O₃-Probe beobachtet: nur 26% α -Fe₂O₃ und 74% γ -Fe₂O₃ wurden gefunden. Bei den nach FSP-Methode präparierten Proben konnte unabhängig von der Beladung nur γ -Fe₂O₃ detektiert werden, was vermutlich auf einen Stabilisierungseffekt vom Träger für diese Phase hinweist.

Die Intensität und die Position der ersten Koordinationssphäre der FT-EXAFS-Spektren (Abb. 3-19) bei mittels IWI-Methode hergestellter 20 Fe/Al₂O₃-Probe entspricht der α -Fe₂O₃-Struktur. Für den 1 Fe/Al₂O₃-Katalysator erscheint die erste Koordinationssphäre in FT-EXAFS-Spektren mit geringerem Abstand relativ zu γ -Fe₂O₃. Im Gegensatz zu hochbeladenen mit Hilfe von IWI-Methode hergestellten Katalysatoren ist die zweite Koordinationssphäre für diese Katalysatoren nur schwach ausgeprägt, was auf das Vorliegen kleiner Partikel hindeutet. Außerdem ist auch der imaginäre Teil der Sauerstoffrückstreuung von Fe-O Sphäre bei der mittels FSP-Methode hergestellten 20 Fe/Al₂O₃-Probe gegen kleinere Abstände verschoben. Derart kleine Abstände sind für FeAlO₃ charakteristisch, welches eine Mischung aus hexagonal und kubisch angeordneten Sauerstoffionen enthält [127].

Die XANES-Spektren von Manganoxid-haltigen Katalysatoren sind in Abb. 3-17 dargestellt.

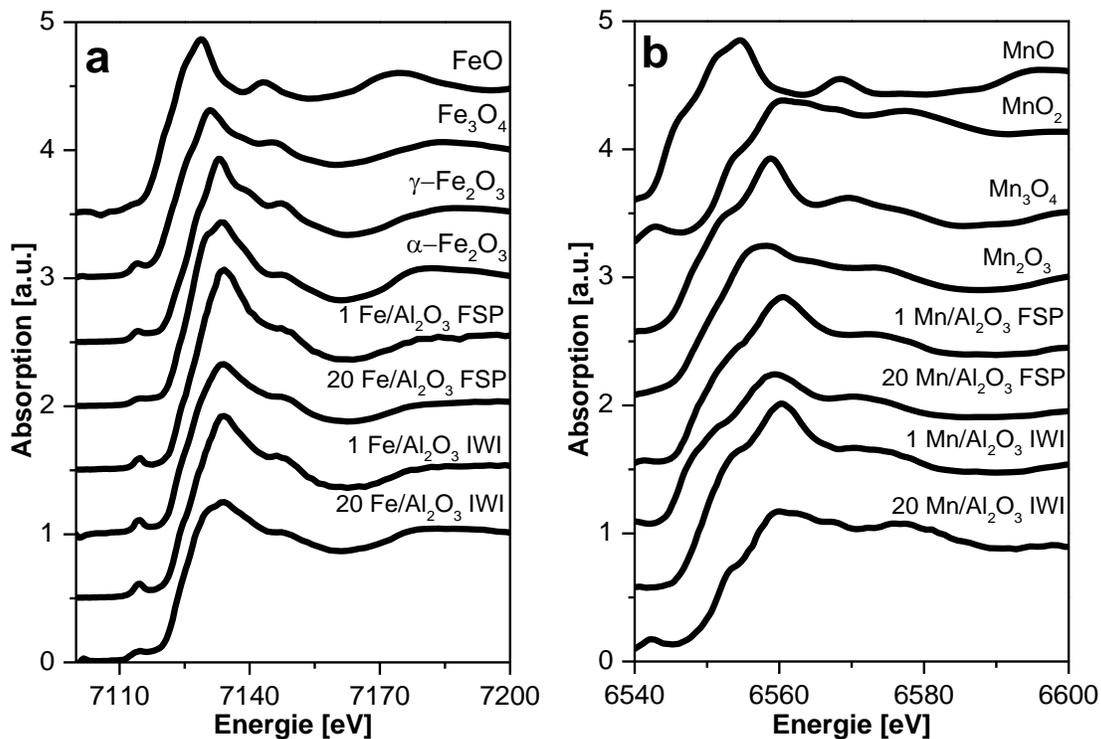


Abb. 3-17. XANES-Spektren von mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten Katalysatoren- a) $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und b) $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit entsprechenden Referenzen.

Sowohl die Position als auch die Intensität der Absorptionskante von der mittels IWI-Methode hergestellten 20 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe stimmen nahezu vollständig mit denen von MnO_2 -Referenz überein. Im Gegensatz dazu wurden reduzierte Phasen des Manganoxids im Fall der 1 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe gefunden. So konnten für diese Probe mittels Linearkombination unter Verwendung der Referenzspektren 64% Mn_3O_4 , 17% Mn_2O_3 und nur 2% MnO_2 gefunden werden. Die Position der ersten Koordinationssphäre zeigt in den FT-EXAFS-Spektren (Abb. 3-18) kürzeren Abstand zu O-Nachbarn als in MnO der Referenzspektren, was auf kleinere Partikel hinweisen könnte. Dieser Befund wird auch durch das Fehlen der zweiten Koordinationssphäre bestätigt.

Der Vorkantenpeak von der mittels FSP-Methode synthetisierten 20 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe ist ähnlich zu dem mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysator. Allerdings weist dieser neben geringerer Amplitude eine Verschiebung gegen niedrige Energien, was für oktaedrische Koordination charakteristisch ist. Die Absorptionskante entspricht in diesem Fall dem Mn_3O_4 und stimmt mit den Ergebnissen der Linearkombination überein (74% Mn_3O_4 , 16% MnO_2 und 10% Mn_2O_3). Wie

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

die FT-EXAFS-Spektren zeigen, ist in diesem Fall nur die erste Koordinationssphäre (Mn-O) ausgeprägt.

Im Fall der mit Hilfe von FSP-Methode hergestellten 1 Mn/Al₂O₃-Probe erscheint die Absorptionskante sowie der Vorkantenpeak (Abb.3-19) bei höheren Energien und ist von höherer Intensität. Die Linearkombinationsanalyse ergab folgende Zusammensetzung: 49% Mn₃O₄, 33% MnO₂ und 18% Mn₂O₃. Die Verkürzung der Mn-O Bindung, wie in FT-EXAFS-Spektren gezeigt, weist Ähnlichkeiten mit der 1 Mn/Al₂O₃ mittels IWI-Methode hergestellten Probe auf und deutet auf Einschlussverbindungen mit Al₂O₃ hin [128].

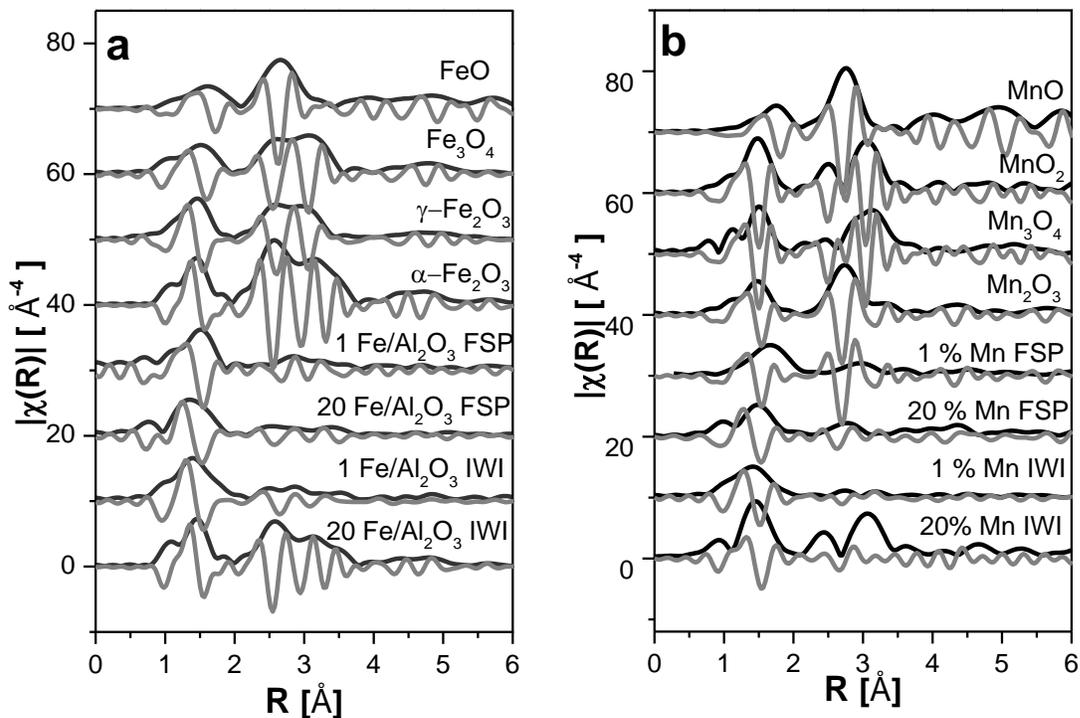


Abb. 3-18. EXAFS-Spektren von mittels IWI- und FSP-Methoden hergestellten a) Fe/Al₂O₃- und b) Mn/Al₂O₃-Katalysatoren sowie entsprechenden Referenzen.

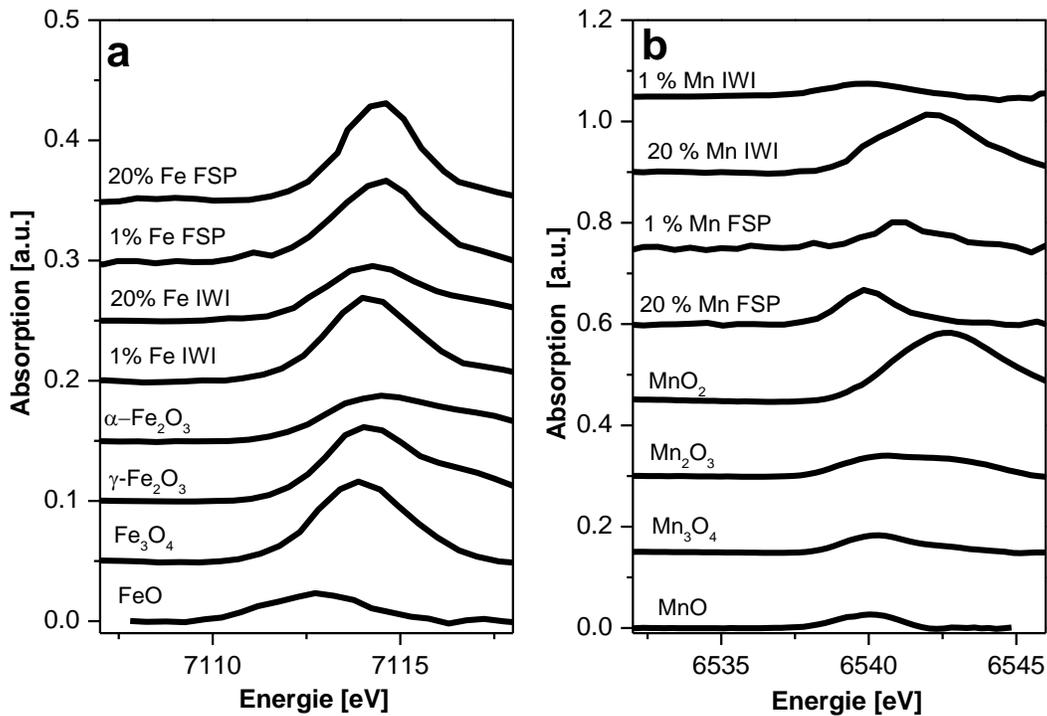


Abb. 3-19. Vorkantenpeaks von mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten a) Fe/Al₂O₃- und b) Mn/Al₂O₃-Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen.

Die Ergebnisse der *in situ* TPR-Untersuchungen sind in Abb. 3-20 dargestellt. Hierfür sind die Energieverschiebung bei 40% Absorption in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Ähnlich zu konventionellen TPR-Untersuchungen konnten bei der mittels IWI-Methode hergestellten 20 Fe/Al₂O₃-Probe zwei Reduktionsbereiche identifiziert werden. Dabei erfolgt im ersten Schritt die Reduktion in einem breiten Temperaturbereich und reicht bis etwa 400°C. Mit Hilfe der Linearkombination konnte der Schritt der Reduktion von Fe₂O₃ zu Fe₃O₄ zugeordnet werden. Der zweite Reduktionsschritt tritt bei Temperaturen über 400°C ein und führt zur Reduktion zu Fe²⁺. Die entsprechende Fe/Al₂O₃ mittels FSP-Methode präparierte Probe enthält neben Fe³⁺ einen geringen Anteil an reduzierten Eisenoxiden. Die Reduktion zu Fe²⁺ beginnt in diesem Fall ab ca. 250°C.

Sowohl für mittels IWI- als auch FSP-Methoden präparierte 1 Fe/Al₂O₃ Katalysatoren erfolgt die Reduktion im Temperaturbereich von 350-580°C. Dabei werden die Proben zu einer Mischung

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der

Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

von Fe_3O_4 und FeO bei ca. 450°C reduziert. Dies steht im Einklang mit konventionell durchgeführten Experimenten.

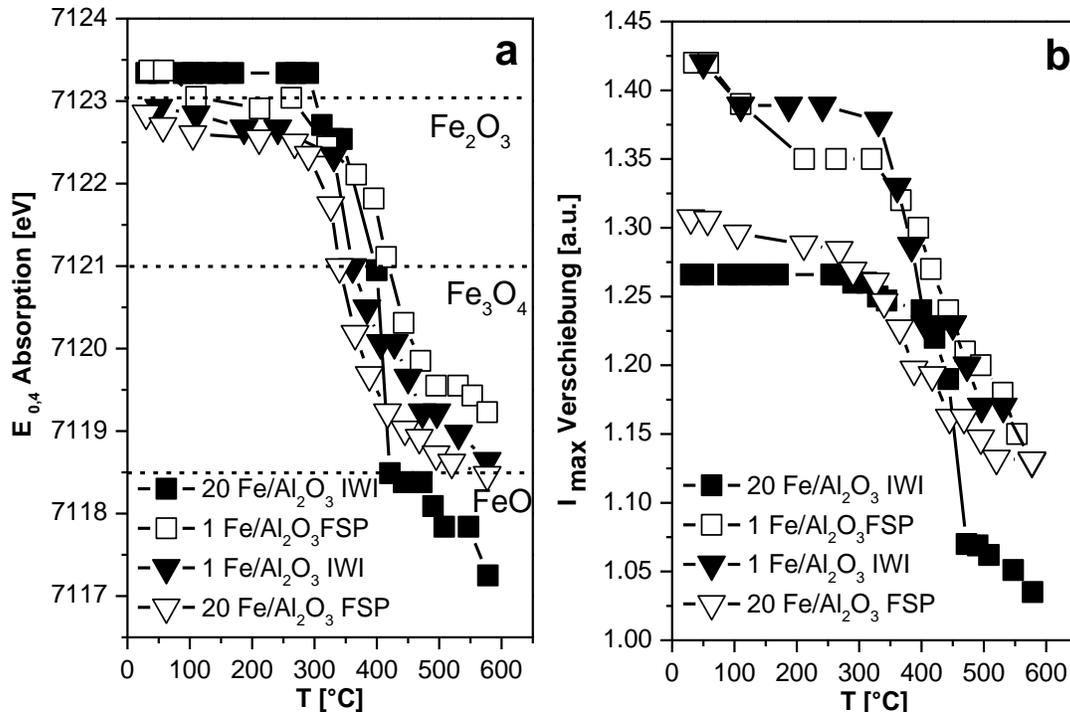


Abb. 3-20. Ergebnisse der H_2 -TPR-Experimente von mittels IW- und FSP-Methoden hergestellten $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren a) Verschiebung der Absorptionskante bei 40% Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur und b) Verschiebung der Energiemaxima. Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 30$ mg Katalysator, $y(\text{H}_2) = 5$ Vol.-%, $y(\text{N}_2) = 95$ Vol.-%, $\dot{V} = 50$ ml/min. Heizrate $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Die Ergebnisse der TPR-Untersuchungen von Manganoxid-haltigen Katalysatoren sind in Abb. 3-21 dargestellt und zeigen eine Reduktion, die in zwei Schritten über Mn_3O_4 als Zwischenstufe zu MnO abläuft. Diese findet für die mittels IW-Methode hergestellte 20 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe im Bereich 280 - 380°C statt. Die Ausbildung des Mn_3O_4 als Intermediat wurde auch bei konventionellen TPR-Untersuchungen beobachtet und ist vergleichbar mit dem Reduktionsverlauf von Bulk- MnO_2 [47, 79]. Dagegen startet die Reduktion für die nach FSP-Methode hergestellte 20 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probesowie den 1 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mittels IW-Methode synthetisierten Katalysator bei niedrigeren Temperaturen (ca. 200°C) und verläuft kontinuierlich bis ca. 580°C . Am Ende des Experiments liegt eine Mischung von Mn^{2+} und Mn^{3+} vor.

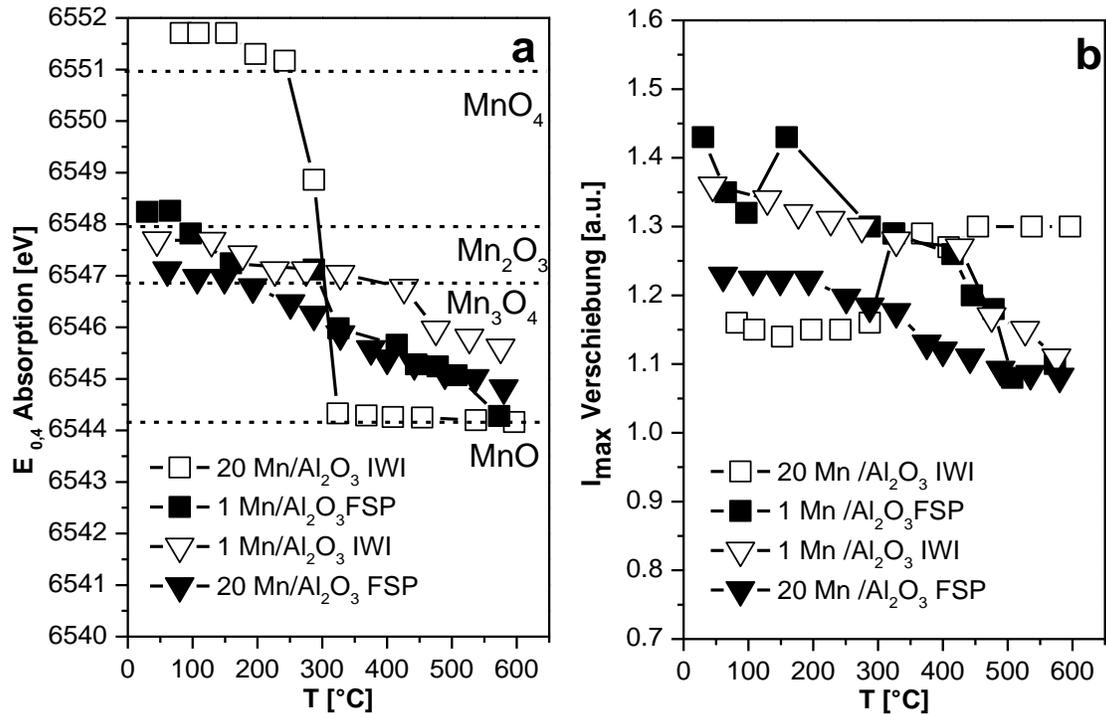


Abb. 3-21. Ergebnisse der H_2 -TPR-Experimente von mittels IWI- und FSP-Methoden hergestellten Mn/Al_2O_3 -Katalysatoren a) Verschiebung der Absorptionskante bei 40% Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur und b) Verschiebung der Energiemaxima. $m_{Kat} = 30$ mg, $y(H_2) = 5$ Vol. %, $y(N_2) = 95$ Vol. %, $\dot{V} = 50$ ml/min. Heizrate 5 °C/min.

3.4 Diskussion der Ergebnisse

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Struktur und als Folge davon die Eigenschaften der synthetisierten Katalysatoren von der Herstellungsmethode stark beeinflusst werden [129]. Die XRD-Ergebnisse belegen die Bildung die von großen, inhomogen verteilten Partikel bei Anwendung der IWI-Methode. Dies spiegelt sich auch in den BET-Werten wieder. Die relativ starke Abnahme der spezifischen Oberfläche mit steigender Metallbeladung bei mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysatoren könnte auf Verstopfung von Poren des Trägers hinweisen. Erwartungsgemäß resultieren im Fall der mittels der FSP-Methode synthetisierten Katalysatoren größere Oberflächen. Das Fehlen von Mangan- und Eisenoxid-Reflexen in XRD-Diffraktogrammen

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

der mittels FSP-synthetisierten Katalysatoren weist auf das Vorliegen kleiner, hoch dispergierter Partikel hin. Weiterhin liegen die mittels FSP-synthetisierten Proben als nicht poröse Pulver vor, während es sich bei den mittels IWI-Methode hergestellten Proben um poröse Materialien handelt [130].

Außerdem wird bei der IWI-Methode bevorzugt eine Phase, meistens in hoher Oxidationszahl gebildet. Der an Manganoxid-basierten Katalysatoren untersuchte Einfluss der Kalzinierungstemperatur weist auf das Entstehen einer MnO_2 -Phase bei 500°C hin [47]. Dagegen wird Mn_2O_3 als aktive Komponente bei 600°C gebildet [48, 49, 131]. Dies wurde sowohl durch XRD- als auch XAS-Untersuchungen belegt.

Im Gegensatz zur IWI-Methode liefert die FSP-Methode, wie die Ergebnisse der TEM- und XRD-Untersuchungen zeigen, homogene, röntgenamorphe Pulver mit Partikelgrößen von ca. 15 nm. Früheren Studien zufolge lässt sich die Partikelgröße durch verschiedene Parameter steuern. Beispielsweise wurde in den Arbeiten von Mädler et al. [132] der Einfluss unterschiedlicher Sauerstoff/Dispersiongas-Verhältnisse untersucht. Auf diese Weise konnten unterschiedlich große Ceroxid-Nanopartikel durch die Variation der Konzentration von Sauerstoff, Veränderung des Druckes und der Geschwindigkeit der Dosierung von Precursorlösung hergestellt werden [109]. Weiterhin sind Partikelgrößen und spezifische Oberfläche durch die Lösungsmittelwahl sowie die Konzentration der Ausgangslösung regulierbar [133]. Wie von Grön et al. [134] gezeigt, führte die Variation des Brennstoff zu Luft Verhältnisses während der Verbrennung zur Ausbildung von unterschiedlichen Eisenoxiden.

Im Gegensatz zu mittels IWI-Methode synthetisierten Proben, entstehen bei der FSP-Methode Oxide in niedrigen Oxidationsstufen sowie Gemische von unterschiedlichen Oxiden, was durch XAS-Messungen gezeigt wurde [135].

Da die mittels der FSP-Methode synthetisierten Proben amorph sind, erwies sich XRD zur Phasenbestimmung als ungeeignet. Allerdings konnten dabei Hinweise auf das Vorliegen von Einschlussverbindungen wie, z.B. Spinelle, gefunden werden. Dies spiegelte sich in einer Verschiebung der Al_2O_3 -Reflexe wieder und betrifft sowohl Eisen als auch Manganoxid-basierte mittels FSP-Methode hergestellte Katalysatoren sowie die mit Hilfe von IWI-Methode synthetisierten Materialien mit einer Metallbeladung unter 5 Gew.% und wurde in früheren Studien bereits ge-

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

zeigt [67, 69, 136, 137]. Weitere Hinweise auf die Struktur von mittels der FSP-Methode hergestellten Katalysatoren konnten aus XAS-Daten gewonnen werden. Zu beachten ist, dass die verwendeten Referenzspektren nicht exakt den geträgerten Katalysatorsystemen entsprechen, sodass mögliche Strukturänderungen durch Wechselwirkung mit dem Träger nicht berücksichtigt werden. Außerdem ist bekannt, dass geringe Beladungen zu Ausbildung von isolierten Spezies oder Clustern führen, deren Struktur nicht der Struktur der Bulk-Materialien entspricht. Aus diesem Grund sind die mittels Linearkombination erhaltenen Werte nur als eine Abschätzung anzusehen. Dennoch bestätigen auch die XAS-Ergebnisse das Vorliegen von Einschlussverbindungen bei Katalysatoren mit Metallbeladung unter 5 Gew.% sowie bei mittels der FSP-Methode hergestellten Materialien. Diese sind anhand der Lage des Vorkantenpeaks bzw. der Strukturen in EXAFS-Daten erkennbar. Der beobachtete Einbau scheint im Fall von Eisenoxid-basierten Katalysatoren viel stärkeren Einfluss auf die katalytische Aktivität auszuüben als bei Manganoxid-haltigen Katalysatoren.

Sowohl die *in situ* XAS- als auch die konventionellen H₂-TPR-Untersuchungen zeigen für hochbeladene mittels IWI-Methode präparierte Katalysatoren eine schnelle, in zwei Schritten ablaufende Reduktion, die der Reduktion der Bulk-Materialien entspricht [138]. Die Reduktion der niedrigbeladenen Katalysatoren verläuft dagegen unabhängig von der Präparationsmethode kontinuierlich, was erneut auf das Vorliegen kleiner Partikel, die starke Wechselwirkungen mit dem Träger eingehen, hindeutet. Des Weiteren belegen die TPR-Experimente eine starke Wechselwirkung der Mangan- und Eisenoxid-Spezies mit dem Träger im Fall der mittels FSP-präparierten Katalysatoren, was auf höhere Dispersion zurückzuführen ist.

Die genannten Eigenschaften, wie Homogenität und bestimmte Phasen, beeinflussen das katalytische Verhalten. Wie in den früheren Untersuchungen gezeigt [7], steigt die Aktivität der Manganoxide in der Reihenfolge MnO_x < MnO₂ < Mn₂O₃. Andere Studien berichten über MnO₂ als aktivste Phase bei der CO-Oxidation [24, 139], was mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen im Einklang steht. Yu et al. [140] stellten folgende Aktivitätsreihenfolge von Mangan-

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

und Eisenoxiden fest: $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{MnO}_2$, während in den anderen Studien Fe_2O_3 als aktive Phase gefunden wurden [141, 142].

Untersuchungen in Anwesenheit von Wasser zeigen eine starke Sensitivität sowohl der Mangan als auch der Eisenoxid-basierten Katalysatoren. Die Effizienz bezüglich der CO-Oxidation in NO-Anwesenheit wurde dagegen in keiner Weise beeinträchtigt.

Es wird vermutet, dass drei Faktoren für die Aktivität der Mangankatalysatoren verantwortlich sind: die Oxidationszustände, die labile Bindung des Gittersauerstoffs und die Adsorption von Reaktionsprodukten wie CO_2 bzw. als CO_3^{2-} auf der Oberfläche. Hierzu wurde in den früheren Studien die Adsorption von CO an Mn^{2+} , Mn^{3+} und Mn^{4+} bei Raumtemperatur mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass die Bindung im Mn^{2+} -CO Komplex aufgrund der π -Rückbindung viel stabiler ist als die Adsorption in Form von Mn^{3+} -CO und Mn^{4+} -CO Komplexen. Dies erklärt die geringe Aktivität der Mn^{2+} -O-Spezies: es wird wesentlich mehr Energie benötigt, um die CO- Mn^{2+} -Bindung zu aktivieren [46].

Weiterhin zeigen die Untersuchungen eine deutliche Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der Manganoxid-basierten Katalysatoren von der Korngröße, was auf das Vorliegen der Stofftransportlimitierung infolge der Diffusionshemmung hinweist. Je größer das Thiele-Modul, umso mehr nähert sich die Konzentration im Katalysatorkern dem Null-Wert, d.h. die Reaktion läuft auf der Oberfläche ab. Wie in Kap. 1.2.6 beschrieben, ist das Thiele-Modul direkt von der charakteristischen Katalysatorlänge abhängig. Da dies der einzige Parameter ist, woran sich die verwendeten 7,5 Mn/ Al_2O_3 -Katalysatoren voneinander unterscheiden, weisen die Ergebnisse auf Diffusionshemmung hin.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigten, dass IWI-Methode Materialien mit katalytisch aktiver Phase, die jedoch nicht homogen sind, liefert. Mit Hilfe von FSP-Methode können dagegen sowohl die aktive Phase als auch Homogenität der Katalysatoren gewährleistet werden. Allerdings führt diese Methode zur Bildung von spinellartigen Einschlussverbindungen, die insbesondere bei Proben mit geringer Metallbeladung resultieren und katalytische Aktivität der Eisenoxid-basierten Materialien beeinträchtigen. Im weiteren Schritt sollten die Ausbildung dieser Phasen vermieden werden (Kap.6). Außerdem sollen die aktivsten katalytischen Systeme unter realitäts-

Vergleich der mittels konventionellen Methode und der
Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

nahen Bedingungen getestet werden. Hierzu werden diese auf kommerzielle Wabenkörper ange-
bracht (Kap.4).

4 Transfer der Pulverkatalysatoren auf Wabenkörper

Die mittels Trockenimprägnierung und Flammensprühpyrolyse hergestellten Pulverkatalysatoren werden auf kommerziell verfügbare Cordierit-Wabenkörper, die in Kap. 1.1.4 beschrieben sind, aufgebracht. Zum Einsatz kommen die effektivsten Katalysatoren auf Al_2O_3 mit einer Metallbeladung von 20 Gew.% sowie die reinen Mangan- und Eisenoxide. Durch den Einsatz von Monolithen wird der Druckverlust minimiert und somit die Effektivität der Katalysatoren bei hohen Raumgeschwindigkeiten, die für realistische Bedingungen typisch sind, gewährleistet. Hierzu wird der Einfluss von verschiedenen Bindemitteln, die zur Monolithbeschichtung verwendet werden, untersucht. Die Herstellung der Wabenkörperkatalysatoren ist in Kap. 2.1.4 detailliert beschrieben.

4.1 Katalytische Aktivität der Katalysatoren an Wabenkörpern

In Abb. 4-1 sind die CO-Umsätze der 20 Fe/ Al_2O_3 - und 20 Mn/ Al_2O_3 -Katalysatoren unter Messbedingungen, die in Kap. 2.3 zu finden sind, dargestellt. Die höchste Aktivität unter den geträgerten Katalysatoren zeigt der mit Hilfe von FSP-Methode hergestellte 20 Mn/ Al_2O_3 -Katalysator, wobei der Umsatz nahezu linear mit steigender Temperatur zunimmt und bei 300°C ein Maximum von ca. 90 % erreicht. Dagegen ist der Umsatz von mittels FSP hergestellter eisenhaltiger Probe gering und beträgt auch bei 300 °C nur 50%.

Sowohl Eisen- als auch Manganoxid-basierte Katalysatoren, die mit Hilfe von IWI-Methode hergestellt wurden, zeigen einen nahezu identischen S-förmigen Kurvenverlauf. Dabei liegen die Umsatzwerte im Temperaturbereich von 150 bis 200°C unter 10% während bei Temperaturen zwischen 250 und 300°C hohe Umsatzraten um die 80% erzielt werden.

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit den Aktivitäten von Pulverkatalysatoren, so wird ersichtlich, dass die katalytische Aktivität für alle Wabenkörper im Temperaturbereich von 150 bis 200°C geringer ausfällt. Jedoch liegen die Umsätze bei Temperaturen um 300°C bei ca. 80% und sind somit vergleichbar mit den an entsprechenden Pulverkatalysatoren erzielten Umsätzen.

Transfer der Pulverkatalysatoren auf Wabenkörper

Um dem Einfluss verschiedener Bindemittel, die zur Beschichtung der Monolithe eingesetzt werden, zu untersuchen, wurde neben Si- ein Al-basiertes Bindemittel verwendet. Die Ergebnisse der katalytischen Tests (hier nicht gezeigt) zeigen eine geringe Abweichung um ca. 10% bei Temperaturen unter 200°C. Weiterhin wurden die katalytischen Aktivitäten der Bulk-Materialien auf Wabenkörpern untersucht, die erhaltenen CO-Umsätze sind in Abb. 4-1 dargestellt. Sowohl die mittels IWI- als auch mittels FSP-Methode hergestellte Manganoxid-basierten reinen Katalysatoren zeigen hohe katalytische Aktivität; sodass die Umsätze im ganzen untersuchten Temperaturbereich bei nahezu 100% liegen. Im Gegensatz dazu werden für das Bulk-Eisenoxid niedrigere Umsätze von maximal 10% erreicht.

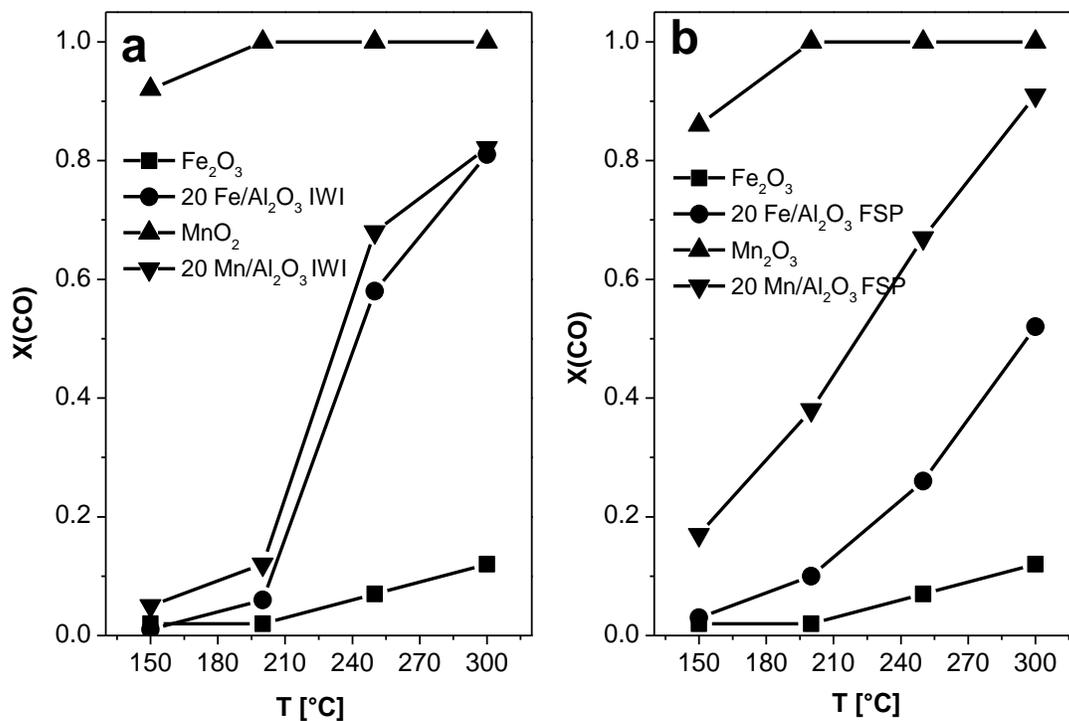


Abb. 4-1. CO-Umsätze von a) reinen und 20 Fe/Al₂O₃- und 20 Mn/Al₂O₃ mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren und b) reinen und 20 Fe/Al₂O₃- und 20 Mn/Al₂O₃ mittels FSP-Methode hergestellten Katalysatoren beschichteten Wabenkörper. Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \%}$ in N_2 , $\dot{V} = 3 \text{ l/min}$, $\text{GHSV} = 60.000 \text{ h}^{-1}$.

4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen ein unterschiedliches Verhalten der geträgerten Katalysatoren auf Monolithen im Vergleich zu Pulverkatalysatoren. Einerseits werden Experimente an Monolithen bei höheren Raumgeschwindigkeiten durchgeführt. Andererseits herrscht, als Folge der Wabenstruktur, eine laminare Strömung im Gegensatz zur vollständigen Vermischung infolge der turbulenten Strömung im Fall der Pulverkatalysatoren. Durch diese Effekte werden die Prozesse wie die Ad- und Desorption von auf der Oberfläche reagierenden Gasen beeinflusst, was eine deutliche Auswirkung auf die katalytische Aktivität zeigte.

Wie durch XAS- und XRD-Ergebnisse gezeigt, weisen sowohl reine Eisenoxide als auch mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellte 20 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren dieselbe aktive Phase auf (α - bzw. γ -Fe₂O₃ im Fall von mittels IWI und entsprechend FSP-hergestellten Katalysatoren). Jedoch ist die Aktivität von geträgerten Katalysatoren höher, was auf ihre große spezifische Oberfläche (ca. 150 m²/g im Vergleich zu 15 m²/g bei „Bulk-Fe₂O₃“) zurückzuführen ist [143].

Der Umsatz des mittels FSP-Methode präparierten reinen Mn₂O₃-Katalysators liegt nahezu im ganzen Temperaturbereich bei 100%. Dagegen zeigt der FSP-synthetisierte 20 Mn/Al₂O₃-Katalysator geringere katalytische Aktivität, was durch die vorliegende Mn₃O₄-Phase zu erklären ist [69]. Vergleich der katalytischen Aktivitäten weist eine geringere Effizienz des mittels IWI-Methode hergestellten 20 Mn/Al₂O₃-Katalysators auf im Gegensatz zum reinen MnO₂-Katalysator. Dieses Verhalten zeigt, dass die Wirkkraft der Katalysatoren von der Anzahl der aktiven Manganoxidzentren abhängt und erklärt damit die höhere Effizienz des reinen Katalysators.

Im weiteren Schritt soll die Stabilität der auf Wabenkörpern aufgebrauchten Katalysatoren unter Einfluss der hydrothermalen Alterungsbedingungen getestet werden. Außerdem soll der Einfluss von schwefelhaltigen Komponenten, die zu den am häufigsten vorkommenden Katalysatorgiften zählen, untersucht werden.

5 Untersuchungen zur Stabilität der Katalysatoren

Die in Kap.1.2.5 beschriebenen Deaktivierungsmechanismen der Katalysatoren führen zur Strukturänderung der Katalysatoren und damit verbundenem veränderten Katalysatorverhalten. Aus diesem Grund ist es unerlässlich bei der Evaluierung der Katalysatoren verschiedene Effekte, die zur Deaktivierung führen, zu testen. Von Interesse sind dabei die Untersuchung der Katalysatorstabilität unter Einfluss von hoher Temperatur sowie Anwesenheit von typischen Katalysatorgiften wie Wasser und Schwefel-haltigen Komponenten. Die Untersuchungen an effektivsten Eisen- und Manganoxid-basierten Pulverkatalysatoren mit einer Metallbeladung von 20 Gew.% erfolgten nach der Behandlung unter hydrothermalen Bedingungen für 12h. Um die genaue Zeit, bei der der Aktivitätsverlust fortschreitet zu erfassen, wurde der Alterungsprozess an Wabenkörpern nach je 2h untersucht, wobei diese maximal 6h behandelt wurden. Die Details zu Testbedingungen sind in Kap. 2.3.1 gegeben. Trotz des in den letzten Jahren verminderten Schwefelgehalt in Kraftstoffen, können selbst die minimalen Schwefelmengen in ppm Bereich eine frühe Katalysatordeaktivierung verursachen. Der Einfluss von SO_2 wurde exemplarisch an zwei effektiven Manganoxid-basierten, 10 Mn/ Al_2O_3 - und 20 Mn/ Al_2O_3 mit Hilfe von IWI bzw. FSP-Methoden hergestellten Pulverkatalysatoren getestet.

5.1 Hydrothermale Alterung der Pulverkatalysatoren

Abb. 5-1 zeigt katalytische Aktivitäten der mittels IWI- und FSP-Methoden hergestellten 20 Mn/ Al_2O_3 - und 20 Fe/ Al_2O_3 -Pulverkatalysatoren im frischen Zustand und nach der hydrothermalen Alterung bei 700°C. Unabhängig von der Herstellungsmethode tritt in beiden Fällen eine Verringerung der katalytischen Aktivität nach einer Exposition von 12h auf.

Die an Eisenoxid-basierten Katalysatoren erreichten CO-Umsätze zeigen durchweg einen geringen Aktivitätsverlust sowohl für mittels IWI- als auch mittels FSP-Methoden hergestellte Katalysatoren. Die katalytische Aktivität des 20 Fe/ Al_2O_3 FSP-synthetisierten Katalysators bleibt nahezu erhalten und beträgt wie beim frischen Katalysator ca. 40% bei Temperaturen über 250°C, während bei mittels IWI-hergestelltem Katalysator eine Aktivitätsabnahme von ca. 18% beobachtet wird. Beispielsweise werden bei dem mit Hilfe von IWI-Methode synthetisierten Katalysator

im frischen Zustand bei 250°C über 90% erreicht, während nach der Alterung die Werte nur auf über 75% sinken.

Im Gegensatz dazu geht der Umsatz des mittels IWI-Methode hergestellten gealterten 20 Mn/Al₂O₃-Katalysators bei Temperaturen unter 200°C nahezu gegen Null (Abb. 5-1b), was einem Aktivitätsverlust von über 80% entspricht. Die Effizienz des analogen FSP-hergestellten Katalysators wird dagegen nur im geringeren Maße verringert, sodass die Umsätze bei 300°C bei ca. 90% liegen.

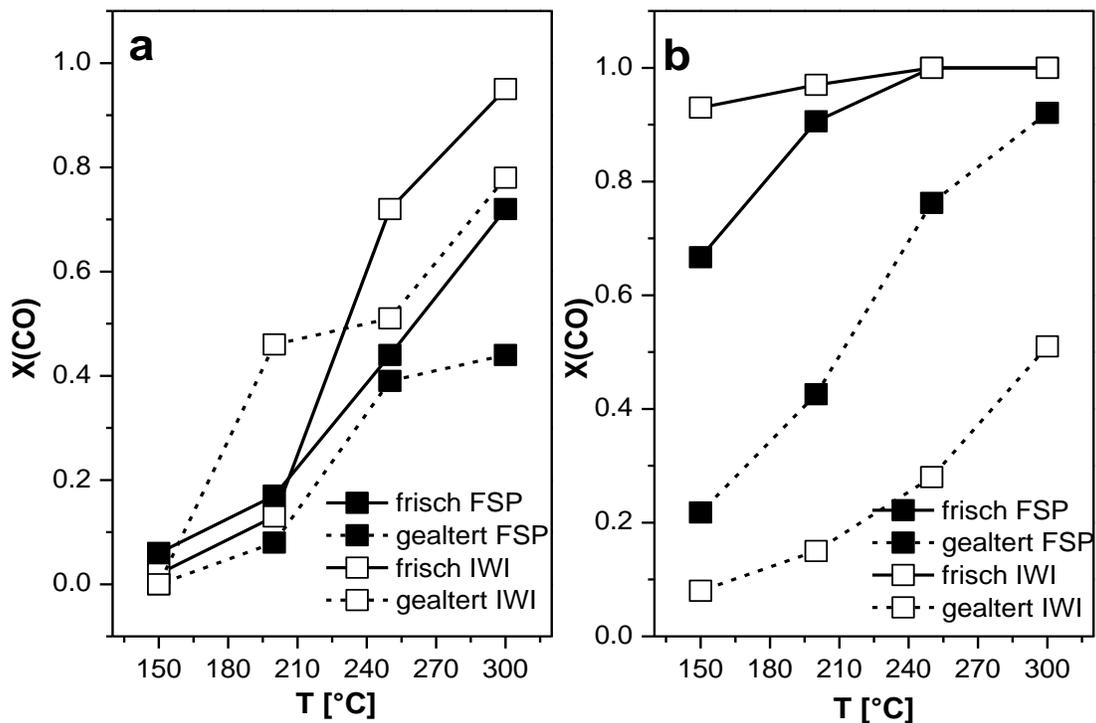


Abb. 5-1. CO-Umsatz von frischen und gealterten mittels IWI- und FSP-Methoden hergestellten Katalysatoren a) 20 Fe/Al₂O₃ und b) 20 Mn/Al₂O₃. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,1$ g, $y(CO) = 500$ ppm, $y(O_2) = 5$ Vol. % in N₂, $\dot{V} = 250$ ml/min, $GHSV = 25.000h^{-1}$. Bedingungen Alterung: 700°C, $y(H_2O) = 10$ Vol. %, $y(O_2) = 10$ Vol. % in N₂, $\dot{V} = 1$ l/min.

5.2 Hydrothermale Alterung an Wabenkörpern

Die Stabilitätsuntersuchungen der Katalysatoren an Wabenkörpern unter hydrothermalen Bedingungen fanden bei 700°C in 2 Stunden-Schritt statt. Abb. 5-2 zeigt die Aktivitäten von Eisen- und Manganoxid-basierten Katalysatoren mit einer Metallbeladung von 20 Gew. %, die mittels FSP-Methode hergestellt wurden im frischen Zustand und nach der hydrothermalen Alterung. Während die Aktivität der 20 Fe/Al₂O₃-Probe sowohl nach zwei, als auch nach vier Stunden hydrothermalen Alterung nur geringfügig um ca. 5% abnimmt, ist bei der 20 Mn/Al₂O₃-Probe eine Effizienzabnahme nach der Alterung um ca. 20% zu beobachten. So sinken die Umsätze bei einer Temperatur von 300°C von 70% im frischen Zustand auf 50% nach 2h Alterung. Zudem sinken die Umsatzwerte nach 6h um weitere 15%.

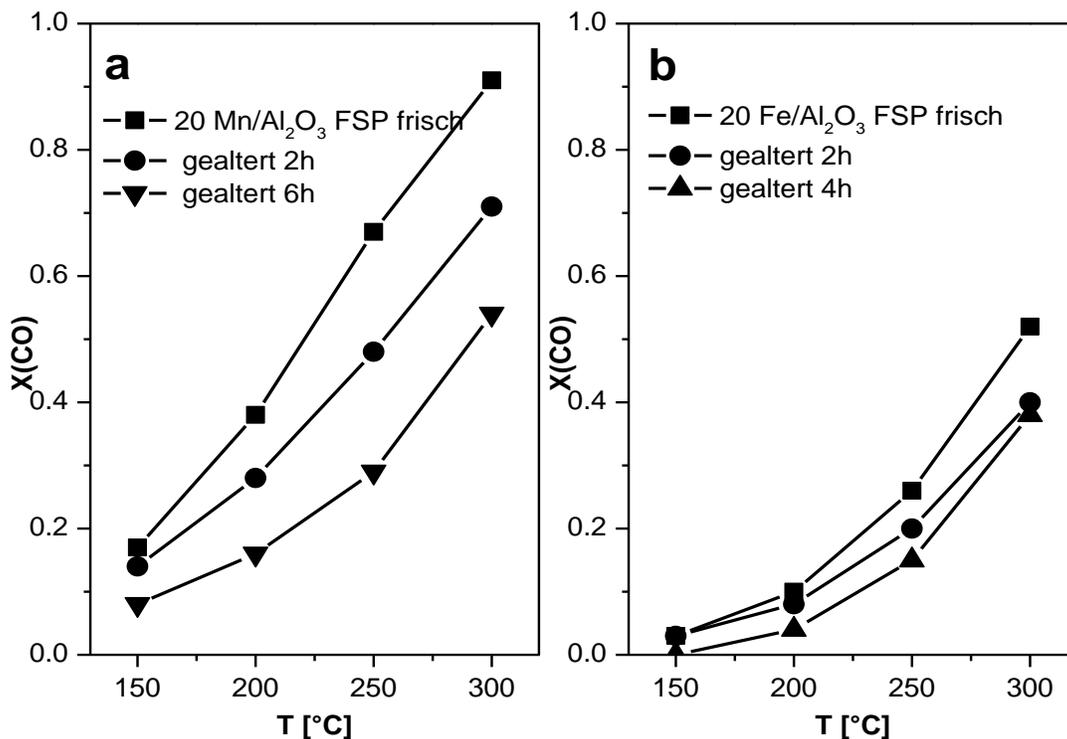


Abb. 5-2. CO-Umsätze von mittels FSP-Methode hergestellten a) 20Mn/Al₂O₃- und b) 20 Fe/Al₂O₃ beschichteten Wabenkörpern nach 2h, 4h und 6h hydrothermalen Alterung. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \%}$ in N_2 , $\dot{V} = 3 \text{ l/min}$. $\text{GHSV} = 60.000 \text{ h}^{-1}$. Bedingungen Alterung: 700°C, $y(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Vol. \%}$, $y(\text{O}_2) = 10 \text{ Vol. \%}$ in N_2 , $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$.

Im Gegensatz zu mit Hilfe von FSP-Methode synthetisierten Katalysator zeigten die Untersuchungen an mittels IWI-Methode hergestellten 20 Mn/Al₂O₃- und 20 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren (Abb. 5-3) eine drastische Aktivitätsabnahme nach der hydrothermalen Behandlung.

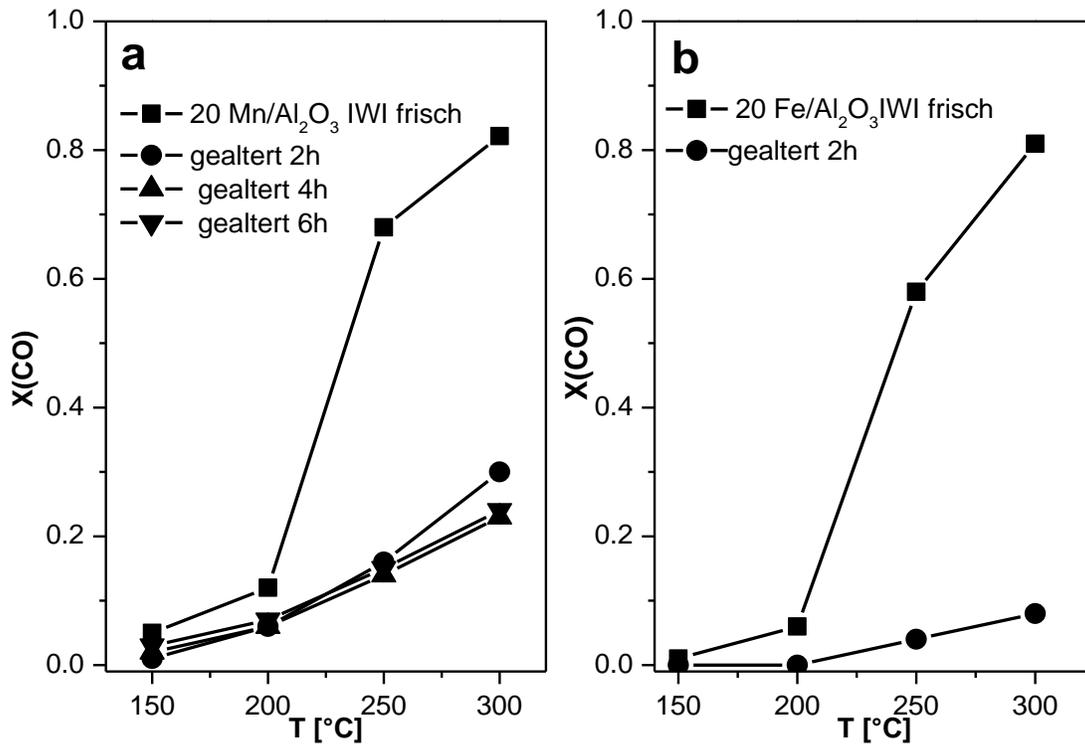


Abb. 5-3. CO-Umsätze von mittels IWI-Methode hergestellten a) 20 Mn/Al₂O₃- und b) 20 Fe/Al₂O₃ beschichteten Wabenkörper nach 2h, 4h und 6h hydrothormaler Alterung. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \%}$ in N_2 , $\dot{V} = 3 \text{ l/min}$. $GHSV = 60.000 \text{ h}^{-1}$. Bedingungen Alterung: 700°C , $y(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Vol. \%}$, $y(\text{O}_2) = 10 \text{ Vol. \%}$ in N_2 , $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$.

Bereits nach einer Behandlungsdauer von 2h nimmt die Aktivität der beiden Katalysatoren um ca. 50% ab, sodass nur die Umsätze von 30% bzw. 10% für 20 Mn/Al₂O₃- und 20 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren erreicht werden. Abb. 5-4 stellt die CO-Umsätze der reinen frischen und gealterten Manganoxid-Katalysatoren dar. Daraus wird ersichtlich, dass die Deaktivierung der mit Hilfe von FSP-Methode hergestellten Probe im Gegensatz zu dem entsprechenden mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysator im geringeren Maße erfolgt. Beispielsweise wird nach einer Behand-

lungsdauer von 2h beider mittels FSP-Methode hergestellten Probe ein Umsatz von über 90% bei 300°C beobachtet, während der mittels IWI-Methode synthetisierte Katalysator nur 70% Umsatz erreicht. Nach 6h liegen die Umsätze für beide Katalysatoren bei 300°C bei ca. 50%.

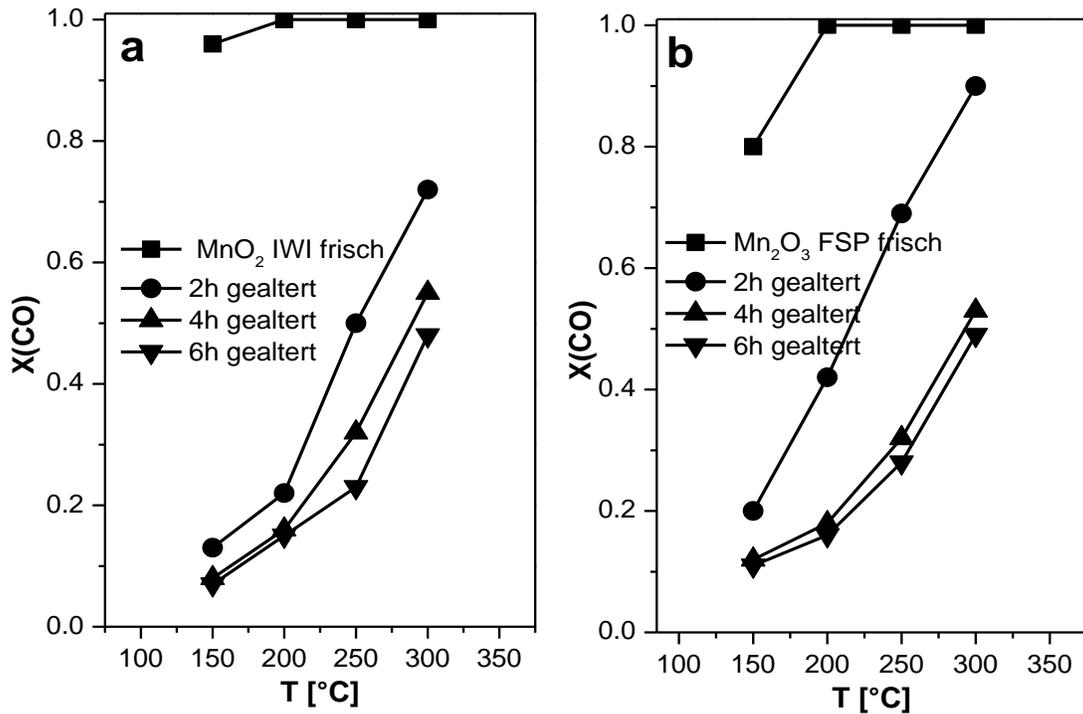


Abb. 5-4. CO-Umsätze von a) mittels IWI-Methode hergestelltem MnO₂-Katalysator auf Wabenkörper im frischen Zustand und nach 2h, 4h und 6h hydrothormaler Alterung und b) mittels FSP-Methode hergestelltem Mn₂O₃- Katalysator auf Wabenkörper im frischen Zustand und nach 2h, 4h und 6h hydrothormaler Alterung. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \%}$ in N₂, $\dot{V} = 3 \text{ l/min}$. GHSV = 60.000 h^{-1} . Bedingungen Alterung: 700°C , $y(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Vol. \%}$, $y(\text{O}_2) = 10 \text{ Vol. \%}$ in N₂, $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$.

5.3 Katalytische Aktivität der SO₂-behandelten Katalysatoren

Abb. 5-5 gibt die Ergebnisse der CO-Oxidation nach der SO₂-Behandlung und anschließender Regeneration der 10 Mn/Al₂O₃ mit Hilfe von IWI-Methode und 20 Mn/Al₂O₃ mittels FSP-synthetisierten Katalysatoren wieder. Details zu den Testbedingungen sind in Kap. 2.3.1 gegeben.

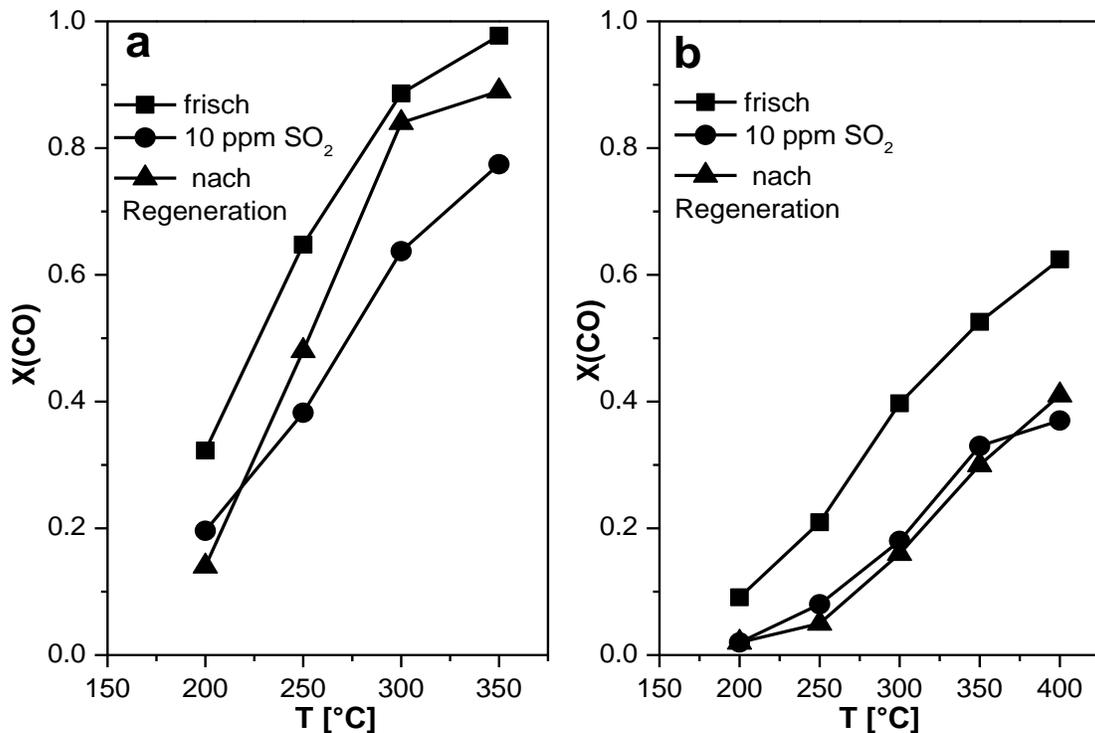


Abb. 5-5. CO-Umsätze von a) 20 Mn/Al₂O₃ mittels FSP-Methode und b) 10 Mn/Al₂O₃ mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren nach der SO₂-Vergiftung und der Regenerierung. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,1 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \%}$ in N_2 , $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$. GHSV = 25.000 h^{-1} . Bedingungen Alterung: 700°C , $y(\text{SO}_2) = 10 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 10 \text{ Vol. \%}$ in N_2 , $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$.

Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität der beiden Katalysatoren unabhängig von der Herstellungsmethode nach der Behandlung mit SO₂ im nahezu gleichen Maße verringert wird, sodass die Umsätze um ca. 25% sinken.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten sulphatisierte Katalysatoren zu regenerieren (Kap. 1.1.5). Gleichzeitig treten bei dieser Temperatur Sinterungsprozesse auf. Um diese zu minimieren, wurde in der vorliegenden Arbeit geringere Temperatur zur Regeneration der Katalysatoren gewählt. Bei dem Versuch die Katalysatoren bei 400°C in sauerstoffreichen Atmosphäre zu reoxidieren konnte die Aktivität weder bei mittels IWI- noch FSP-Methode synthetisierten Probenwiederhergestellt werden. Dagegen erreicht man nach der Behandlung bei 700°C im Fall des Mit der FSP-Methode synthetisierten Katalysators beinahe insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 250°C die ursprüngliche Aktivität. Die Deaktivierung des mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysators ist hingegen irreversibel.

5.4 Charakterisierung der gealterten Katalysatoren

Zur Untersuchung der Deaktivierungsursachen der betrachteten Pulverkatalysatoren, wurden diese eingehend charakterisiert. Die gealterten Proben wurden hierzu bezüglich der Agglomeration und Phasenumwandlung mittels XAS, TEM und BET-Methode untersucht.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Abb. 5-6 zeigt die Absorptionsspektren von gealterten Mangan- und Eisenoxid-haltigen Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen. Die erhaltenen XAS-Spektren erlauben eine Aussage über die mögliche Phasenänderung während des Alterungsprozesses zu treffen.

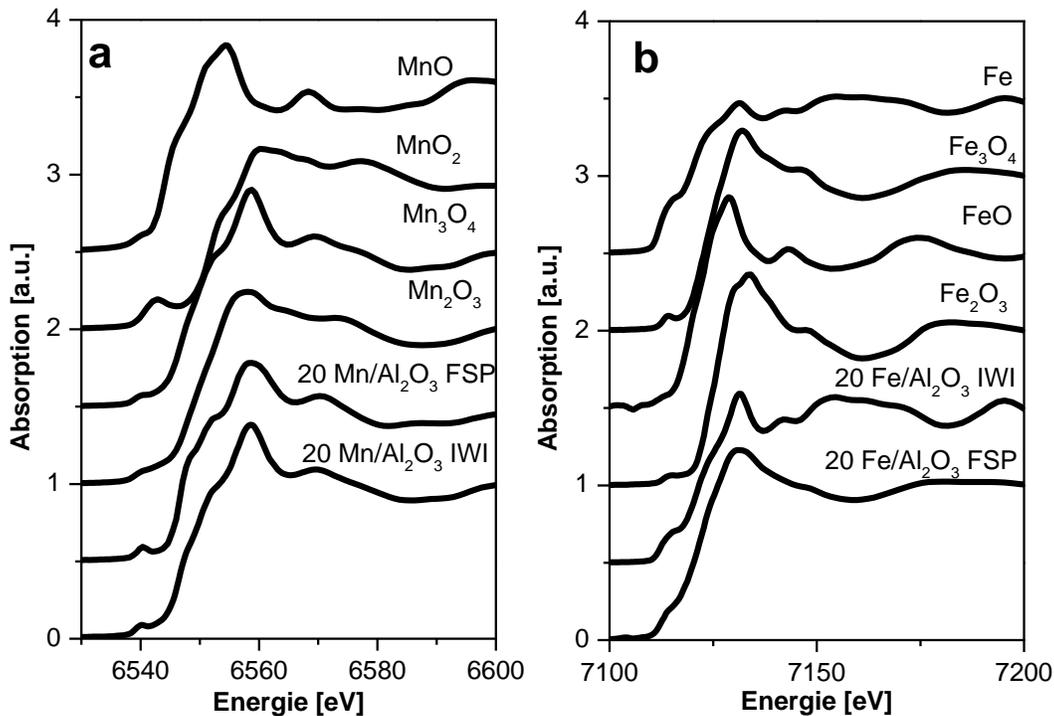


Abb. 5-6. XANES-Spektren von a) 20 Mn/Al₂O₃- und b) 20 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren nach der hydrothermalen Alterung mit entsprechenden Referenzen. Bedingungen Alterung: 700°C, γ (H₂O) = 10 Vol. %, γ (O₂) = 10 Vol. % in N₂, $\dot{V}=1$ l/min.

Sowohl die Position als auch das Profil der Absorptionskante von mittels IWI-Methode hergestelltem Mn/Al₂O₃-Katalysator stimmen mit dem von Mn₃O₄ überein. Dagegen liegt die analoge FSP-synthetisierte Probe als eine Mischung von Mn₃O₄ und MnO vor.

Die Absorptionsspektren des mittels IWI-Methode hergestellten 20 Fe/Al₂O₃-Katalysators weisen der qualitativen Analyse nach eine Mischung von Fe₃O₄ bzw. γ -Fe₂O₃, während das Spektrum der analogen mit Hilfe von FSP-Methode hergestellten Probe dem Fe₃O₄ entspricht.

Zum Quantifizieren der Ergebnisse wurde anhand der XANES-Spektren von gealterten Katalysatoren Linearkombination (LK) durchgeführt. Die erhaltenen Werte für frische und gealterte Katalysatoren geben prozentuelle Zusammensetzung der Oxide in verschiedenen Oxidationsstufen für den jeweiligen Katalysator, sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst und bestätigen die Ergebnisse der qualitativen Analyse. Demnach findet im Fall der Manganoxid-basierten Katalysatoren, un

abhängig von der Herstellungsmethode, während der hydrothermalen Alterung eine nahezu vollständige Phasenumwandlung zu Mn_3O_4 statt. Die LK für den mittels IWI-Methode hergestellte 20 Fe/ Al_2O_3 -Katalysator zeigt, dass dieser nach der Alterung nahezu unverändert bleiben, während der Anteil an Fe_3O_4 von FSP –synthetisiertem Katalysator leicht ansteigt [36].

Tabelle 5-1. Ergebnisse der Linearkombination von XAS-Spektren von frischen und gealterten mittels IWI bzw. FSP-Methoden hergestellten 20 Mn/ Al_2O_3 und 20 Fe/ Al_2O_3 Katalysatoren.

20 Gew.%		MnO_2	Mn_2O_3	Mn_3O_4	MnO
IWI	Mn frisch	1	0	0	0
	Mn gealtert		0,15	0,85	0,03
FSP	Mn frisch	0,16	0,10	0,74	0
	Mn gealtert	0	0,11	0,89	0
		$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	FeO
IWI	Fe frisch	0,82	0,18	0	0
	Fe gealtert	0,82	0,18	0	0
FSP	Fe frisch	0,26	0,74	0	0
	Fe gealtert	0,30	0,80	0	0

Transmissionselektronenmikroskopie

Da Sinterung einer der häufigsten Gründe für die Aktivitätsabnahme darstellt (Kap. 1.2.5), ist die Untersuchung dieses Effekts bei Katalysatorentwicklung unerlässlich. Die mögliche Partikelagglomeration wurde an gealterten Mangan- und Eisenoxidhaltigen Proben mit 20 Gew.% Metallgehalt auf Al_2O_3 komplementär zu frischen Katalysatoren mittels TEM untersucht. Die Ergebnisse an mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten Proben sind in Abb. 5-7 a, c und entsprechend Abb. 5-7 b, d dargestellt und zeigen bei dem Vergleich mit den Aufnahmen von frischen Katalysatoren in Kap. 3.3 eine Partikelagglomeration bei allen untersuchten Proben.

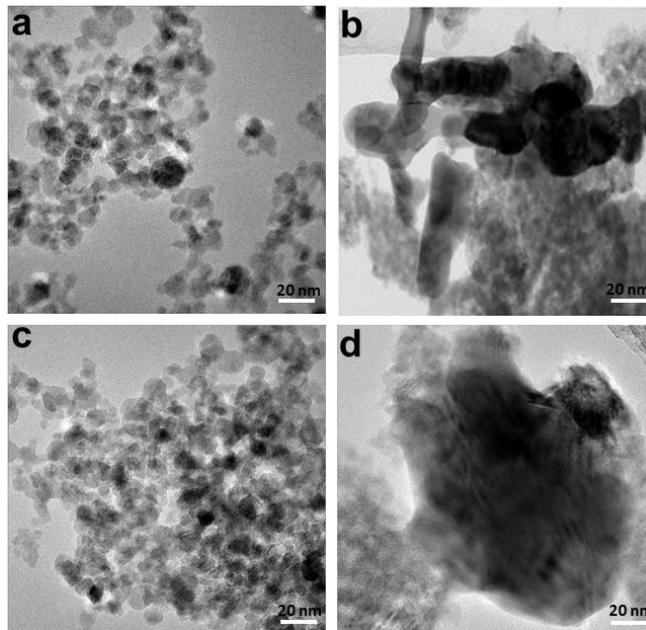


Abb. 5-7. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von gealterten Katalysatoren a) 20 Fe/Al₂O₃-FSP, b) 20 Fe/Al₂O₃-IWI, c) 20 Mn/Al₂O₃-FSP, d) 20 Mn/Al₂O₃-IWI. Bedingungen Alterung: 700°C, $y(H_2O) = 10 \text{ Vol. } \%$, $y(O_2) = 10 \text{ Vol. } \%$ in N₂, $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$.

Basierend auf der Analyse von ca. 80 Partikeln pro Probe wurde eine quantitative Analyse der mit Hilfe der FSP-Methode synthetisierten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. So konnte für beide mittels FSP-Methode synthetisierte 20 Fe/Al₂O₃- und 20 Mn/Al₂O₃-Katalysatoren ein Partikelwachstum festgestellt werden (Abb. 5-8). Während im frischen Zustand bei 20 Mn/Al₂O₃-Katalysator Partikel bis zu 15 nm gefunden wurden, konnten in der gealterten Probe Partikelgrößen bis zu 17 nm detektiert werden. Die Analyse des 20 Mn/Al₂O₃-Katalysators zeigt eine Zunahme der Anzahl von 8 und 14 nm großen Partikeln. Außerdem konnten bei gealterten Proben die 5 nm großen Partikeln, die im frischen Katalysator vorliegen nach der Alterung nicht detektiert werden konnten.

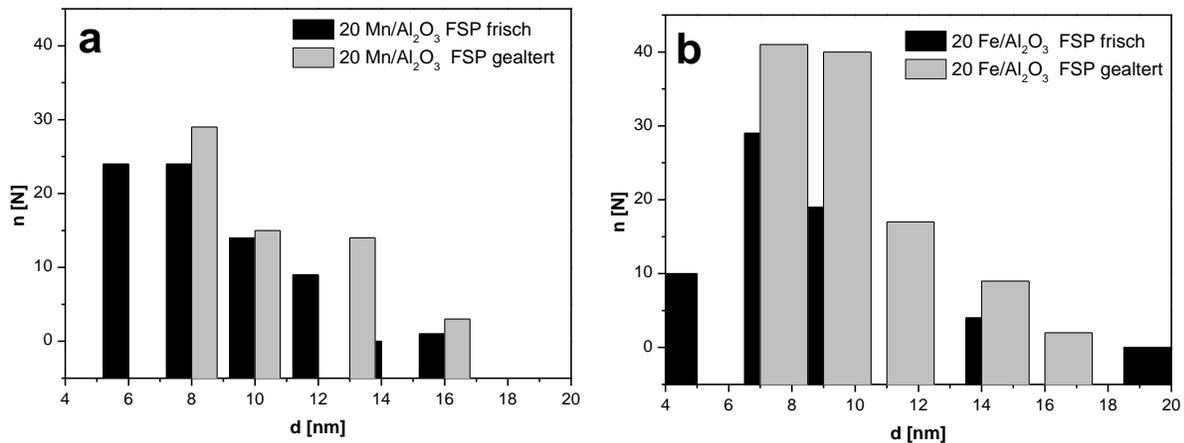


Abb. 5-8. Aus den transmissionselektronmikroskopischen Aufnahmen ermittelte Partikelgrößenverteilung von mittels FSP-Methode hergestellten a) 20 Fe/Al₂O₃ und b) 20 Mn/Al₂O₃-Katalysatoren. Bedingungen Alterung: 700°C, y (H₂O) = 10 Vol. %, y (O₂) = 10 Vol. % in N₂, $\dot{V} = 1$ l/min.

Röntgendiffraktometrie

XRD-Analyse der Proben nach der hydrothermalen Alterung (Abb. 5-9) bestätigt die Ergebnisse der LK von XANES-Spektren. Wie die Ergebnisse des mittels IWI-Methoden synthetisierten Mn/Al₂O₃-Katalysators darstellen, liegt die gealterte Probe als eine Mischung aus MnO₂ und Mn₃O₄ vor, was die Reflexe bei $2\theta = 28, 33, 35$ von Mn₃O₄ zeigen. Im Gegensatz dazu wurden für die analoge FSP synthetisierte Probe keine Manganoxidreflexe beobachtet. Für die mittels IWI-Methode hergestellte 20 Fe/Al₂O₃ Probe wurden neben den Reflexen des Fe₂O₃ die Reflexe von Fe₃O₄ bei $2\theta = 30, 41, 57, 63$ gefunden. Das Diffraktogramm der analogen FSP-synthetisierten Probe zeigt dagegen nur die Reflexe des Trägers, γ -Al₂O₃.

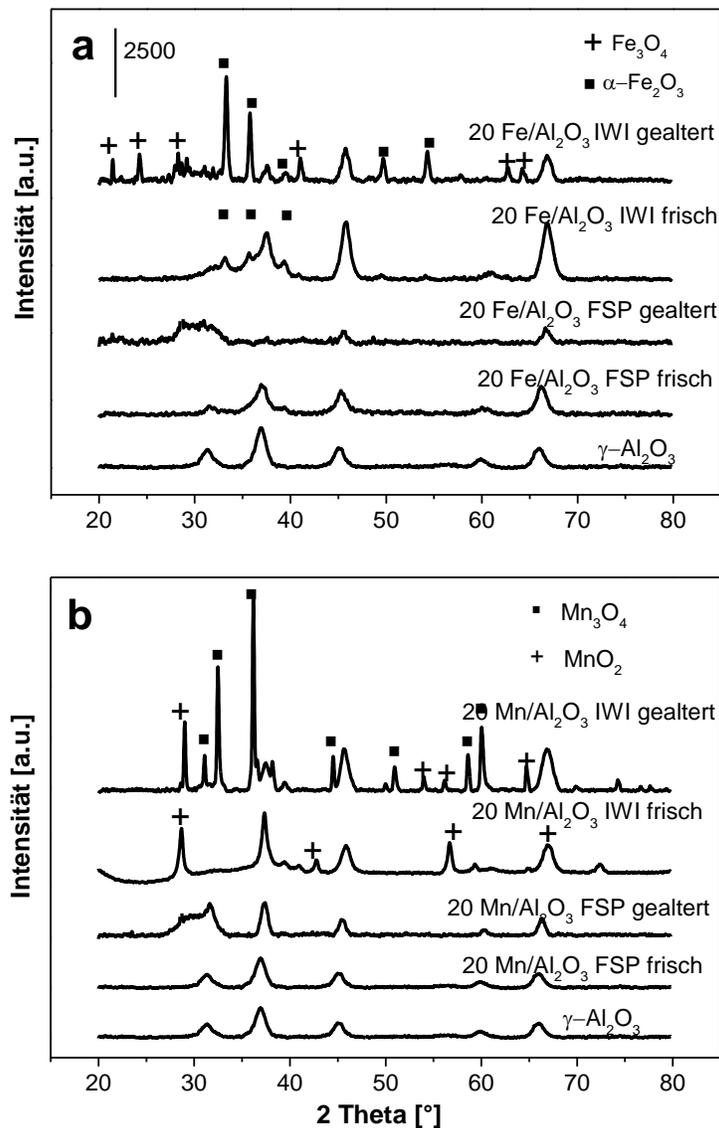


Abb. 5-9. Röntgendiffraktogramme von mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten Katalysatoren im frischen Zustand und nach der Alterung a) 20 Fe/ Al_2O_3 und b) 20 Mn/ Al_2O_3 . Bedingungen Alterung: 700°C, $y(\text{H}_2\text{O})=10$ Vol. %, $y(\text{O}_2)=10$ Vol. % in N_2 , $\dot{V}=1$ l/min.

N₂-Physisoprtion

Wie in Tabelle 5-2 dargestellt, werden die BET-Werte für alle untersuchten Katalysatoren unabhängig von der Herstellungsmethode nach der Alterung verringert. Allerdings fällt der Oberflächenverlust für die mittels FSP-Methode hergestellten Katalysatoren geringer aus als für die analogen mit Hilfe der IWI-Methode synthetisierten Proben. Beispielsweise sinken die Werte für den

Untersuchungen zur Stabilität der Katalysatoren

20 Mn/Al₂O₃ nach der Alterung von 161 auf 141 m²/g bei der FSP-synthetisierten Probe und von 139 auf 95 m²/g entsprechen bei mittels IWI-hergestelltem Katalysator.

Tabelle 5-2. BET-Oberflächen von Mn/Al₂O₃- bzw. Fe/Al₂O₃-Katalysatoren, die mit IWI- und FSP-Methoden hergestellt wurden vor- und nach der Alterung.

Katalysator [Gew.%]	Method			
	IWI		FSP	
	S _{BET} [m ² /g]	S _{BET} [m ² /g]*	S _{BET} [m ² /g]	S _{BET} [m ² /g]*
20Mn/Al ₂ O ₃	139	95	161	141
20Fe/Al ₂ O ₃	136	72	150	110
Al ₂ O ₃	188		263	

* Nach der Alterung

Die Ermittlung der Partikelgröße erfolgte komplementär zu TEM-Untersuchungen unter Einsatz von XRD-Diffraktogrammen. Dabei wurde eine quantitative Analyse mittels Scherer-Gleichung durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 5-3 zusammengefasst sind. Für die qualitative Analyse wurden die ausgeprägten, alleinstehende Reflexe bei $2\theta = 67^\circ$ für Al₂O₃ und $2\theta = 55^\circ$ für Eisenoxid-basierte und $2\theta = 58^\circ$ entsprechend für Manganoxid-basierte mittels IWI-Methode hergestellte Katalysatoren verwendet.

Tabelle 5-3. Von TEM bzw. XRD berechnete Partikeldurchmesser von frischen und gealterten mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten 20 Fe/Al₂O₃- und 20 Mn/Al₂O₃-Katalysatoren.

Katalysator 20 Gew.%	Partikeldurchmesser [nm]	
	XRD	TEM
Fe FSP frisch	-	13
FeFSP gealtert	-	21
Mn FSP frisch	-	12
Mn FSP gealtert	-	15
Al ₂ O ₃ frisch	22	
Al ₂ O ₃ gealtert	36	
Fe IWI frisch	45	ca.50
Fe IWI gealtert	103	ca.100
Mn IWI frisch	36	30
Mn IWI gealtert	94	50

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Partikelgröße der Eisenoxide von der mittels IWI-Methode hergestellten Probe nach der Alterung nahezu doppelt so groß. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von TEM überein. Außerdem wird eine Partikelagglomeration vom Träger von ca. 20 bis über 35 nm beobachtet, wie die nach Scherrer-Gleichung abgeschätzten Werte zeigen. Da bei mittels FSP-Methode synthetisierten Proben nur die Reflexe des Trägers detektiert wurden, konnte keine Analyse der Partikelgröße von Mangan- bzw. Eisenoxide durchgeführt werden.

In Abb. 5-10 sind die XRD-Diffraktogramme des 10 Mn/Al₂O₃-Katalysators im frischen Zustand und nach der SO₂-Behandlung dargestellt. Die bei 2θ = 28 und 33 gefundenen Reflexe konnten MnSO₄ zugeordnet werden. Keine Reflexe, die auf Sulfatisierung von Aluminiumoxid hindeuten, wurden detektiert.

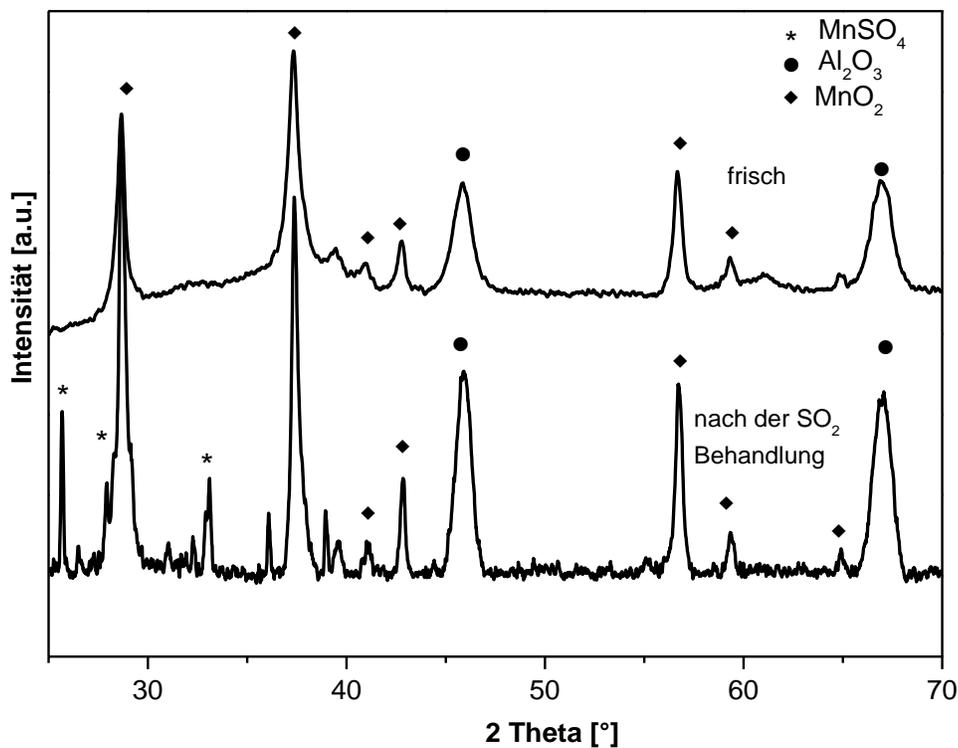


Abb. 5-10. Röntgendiffraktogramme von der mittels IWI-Methode hergestellten 10 Mn/Al₂O₃ Probe im frischen Zustand und nach der SO₂-Behandlung. Bedingungen: $y(\text{SO}_2) = 10 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 10 \text{ Vol. \%}$ in N₂, $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$, bei 150°C.

5.5 Diskussion der Ergebnisse

Ergebnisse der katalytischen Aktivitätsmessungen nach hydrothormaler Alterung zeigen sowohl für Pulverkatalysatoren als auch für Monolithe den gleichen Trend. Die FSP-synthetisierten Proben erweisen sich dabei als relativ stabil, sodass der CO-Umsatz der FSP-hergestellten Katalysatoren nur um maximal 20% verringert wird, während die Aktivität der mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren schon nach kurzzeitiger Behandlung extrem einbricht. Dagegen ist die Aktivität der mittels FSP-Methode synthetisierten Manganoxid-haltigen Probe nach einer Behandlung von 2h und 4h verringert. Die anfängliche Aktivität des Katalysators nimmt am Ende des Experiments um die Hälfte ab: so liegt der Umsatz der frischen Probe bei 65%, während nach 6h Behandlung die Aktivität nur ca. 30% beträgt. Im Gegensatz dazu ist die Deaktivierung der analogen mittels IWI-Methode synthetisierten Probe viel stärker: Nach 2h Behandlung liegt der Umsatz bei nur 15%, was einem Aktivitätsverlust um ca. 80% entspricht. Wie die früheren Untersuchungen zeigen, sind die Gründe für die Deaktivierung unterschiedlich [21]. Die stärkere Resistenz der FSP-synthetisierten Probe gegenüber dem IWI-synthetisierten Katalysator ist auf die höhere BET- Oberfläche sowie kleinere Partikel zurückzuführen. Außerdem wird, wie die XANES und XRD Ergebnisse zeigen, eine Phasenumwandlung der Aktivkomponente beobachtet. Dabei bildet sich bei Manganoxid-basierten FSP- und IWI-synthetisierten Katalysatoren hauptsächlich Mn_3O_4 aus, während IWI-hergestellte Eisenoxid-haltige Katalysatoren nach der Alterung eine Mischung aus Fe_3O_4 bzw. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aufweisen [143]. In einigen Studien wurde Mn_3O_4 als eine aktive Phase für die CO-Oxidation [68, 69] und andere Oxidationsreaktionen [144] gefunden, was die relativ hohe Aktivität der Katalysatoren nach der Alterung erklärt. Zum anderen erfolgt, wie die TEM- und XRD-Untersuchungen zeigen, sowohl für die mittels IWI- als auch FSP-synthetisierten Katalysatoren eine Partikelagglomeration. Die Triebkraft zum Sintern bzw. der Partikelagglomeration ist die Oberflächenenergieminderung [15]. Dabei ist das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei kleinen Partikeln ungünstig und wird durch Partikelwachstum verringert. Dies spiegelt sich auch in den BET-Werten wieder [145]. Während die bei den FSP-synthetisierten Katalysatoren von 164 bis 141 m^2/g nach der hydrothermalen Alterung verringern, fällt der BET-Verlust bei IWI-synthetisierten Proben viel stärker aus, von 139 auf 95 m^2/g . Dieser Effekt ist für mittels IWI-Methode synthetisierte Katalysatoren viel ausgeprägter und erklärt starken Aktivitätsverlust der 20 Mn/ Al_2O_3 -Probe. Obwohl diese wie die analoge mit

Hilfe von FSP-Methode synthetisierte Probe nach der Alterung als Mn_3O_4 vorliegt, ist ihre Aktivität deutlich niedriger. Es ist anzumerken, dass aus dem geringen Massenunterschied zwischen Mangan- bzw. Eisen- und Aluminiumoxiden ein geringer Kontrast resultiert, sodass eine Unterscheidung der verschiedenen Metalloxiden mittels TEM nicht möglich ist. Somit können keine Aussagen darüber getroffen werden, ob der Träger oder die aktive Phase agglomerieren. Die hierzu angewandte Analyse der XRD-Ergebnisse belegt den Sinterungsprozess sowohl für Mangan- bzw. Eisenoxide als auch für den Träger. Eine Phasenumwandlung vom Träger in das stabile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde nicht beobachtet.

Aus früheren Studien ist es bekannt, dass die Anwesenheit von SO_2 zur Ausbildung von MnSO_4 führt [71, 72]. Dies wurde auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet. Dabei liegt Mangan als stabiles Mn(II) vor, was einen geringen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Manganoxid-basierten Katalysatoren auszuüben scheint. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten die Katalysatoren bei hohen Temperaturen zu regenerieren: mittels O_2 oder H_2 [148]. Infolge der unerwünschten Wechselwirkung mit Katalysatorsauerstoff, ist der zweite Ansatz bei in dieser Arbeit untersuchten Systemen nicht möglich bzw. erfordert einen zusätzlichen Oxidationsschritt nach der H_2 -Behandlung. Alternativ kann die Regeneration von Mn-basierten Katalysatoren mittels CO/H_2 zu MnS , Mn_3O_4 , SO_2 und CO_2 durchgeführt werden [71, 72]. Es konnte gezeigt werden, dass der mittels FSP-Methode synthetisierte Katalysator bei höheren Temperaturen über 750°C nahezu vollständig regenerieren lässt, was vermutlich auf die hohe Dispersion der Manganoxidkomponente zurückzuführen ist [146, 147].

Im Gegensatz dazu konnte die Aktivität der mittels IWI-Methode synthetisierten Probe nicht wiederhergestellt werden was zum einen auf die Ausbildung der stabileren Mn-Sulphat-Spezies oder thermischen Deaktivierung des Katalysators zurück zu führen ist.

6 Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Wie die Ergebnisse in Kap.3 zeigen, führt die FSP-Methode neben homogenen und hochdispergierten Partikeln zur Bildung von Einschlussverbindungen, die insbesondere bei niedrigbeladenen Eisenoxid-basierten Katalysatoren einen negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität ausüben. In diesem Fall liefert die IWI-Methode die für die Katalyse vorteilhafte aktive Phase. Eine weitere Synthesemethode, die Zweiflammensprühpyrolyse, wurde angewendet, um die beiden positiven Eigenschaften dieser Methoden zu vereinen. Die Synthese mittels Zweiflammensprühpyrolyse wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Mädler an der Universität Bremen durchgeführt. Die experimentellen Details zu der Methode sind in Kap. 2.1.3 gegeben.

6.1 Katalytische Aktivität der Zweiflammensprühpyrolyse-synthetisierten Katalysatoren

Erwartungsgemäß steigt die Aktivität der mittels DF-Methode hergestellten Mn/Al₂O₃-Katalysatoren mit steigendem Mn-Gehalt. Die Ergebnisse zeigen (Abb. 6-1) nur einen geringen Unterschied der katalytischen Aktivität von Katalysatoren, die mittels DF- und SF-Methoden hergestellt wurden. So liegen die Umsätze von beiden 10 Mn/Al₂O₃ Katalysatoren bei 250°C bei ca. 20%. Erst bei Temperaturen um 300°C erreicht der Umsatz von mittels DF-Methode synthetisiertem Katalysator ca. 55% im Gegensatz zu 48% bei mit Hilfe von SF-Methode synthetisierter Probe. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wurden die Umsätze bei 300°C unter Berücksichtigung der jeweiligen BET-Oberflächen ausgerechnet und sind in der Tabelle 6-1 wiedergegeben. Deren Vergleich zeigt deutlich, dass die Umsätze der mit Hilfe von DF-Methode hergestellten Proben höher für alle Beladungen liegen als die Umsätze der entsprechenden mittels SF-Methode synthetisierten Proben.

Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der
Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

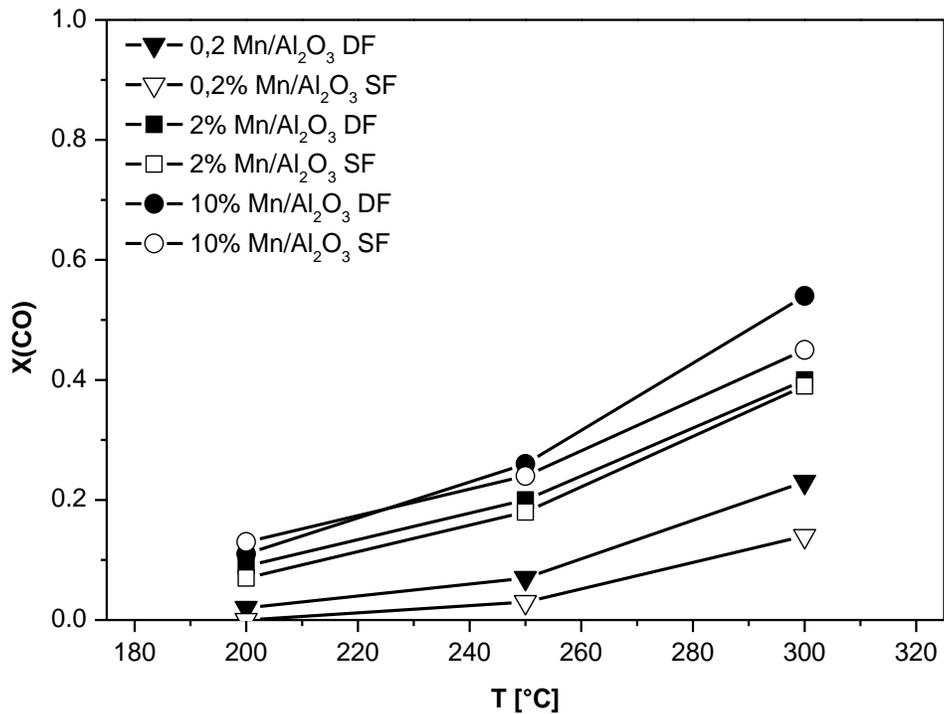


Abb. 6-1. CO-Umsätze von mittels DF- und SF-Methoden hergestellten Mn/Al₂O₃-Katalysatoren.

Bedingungen: $m_{Kat} = 0,1$ g, $y(CO) = 500$ ppm, $y(O_2) = 5$ Vol. % in N₂, $\dot{V} = 250$ ml/min, GHSV = 25.000h⁻¹.

Tabelle 6-1. Katalytische Aktivität der mittels DF- und SF-Methoden synthetisierten Mn- und Fe/Al₂O₃-Katalysatoren in TOF.

Katalysator [Gew.%] Mn/Al ₂ O ₃	TOF/ BET · 10 ⁻⁶ [m ⁻² s ⁻¹]	Katalysator [Gew.%] Fe/Al ₂ O ₃	TOF/ BET · 10 ⁻⁶ [m ⁻² s ⁻¹]
0,2DF	68	0,2 DF	31
0,2 SF	28	0,2 SF	6,5
2 DF	11	2 DF	7,4
2 SF	8,7	2 SF	5,7
10 DF	2,9	10 DF	3,8
10 SF	1,7	10 SF	4,1
		5 DF	1,3
		15 DF	2,1
		30 DF	2,6

Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Die katalytische Aktivität der Eisenoxid-basierten Katalysatoren ist in Abb. 6-2 dargestellt. Im Gegensatz zu mittels DF-Methode hergestellten Mn/Al₂O₃-Katalysatoren steigen die Umsätze der Eisenoxid-basierten Katalysatoren mit steigendem Fe-Gehalt nur bis zu einer Beladung von 15% an (Abb. 6-2a). Ab diesem Wert wird ein negativer Effekt auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren durch weitere Erhöhung von Fe-Gehalt beobachtet. Beispielsweise werden bei 300°C bei dem 30 Fe/Al₂O₃-Katalysator nur ca. 30% CO umgesetzt.

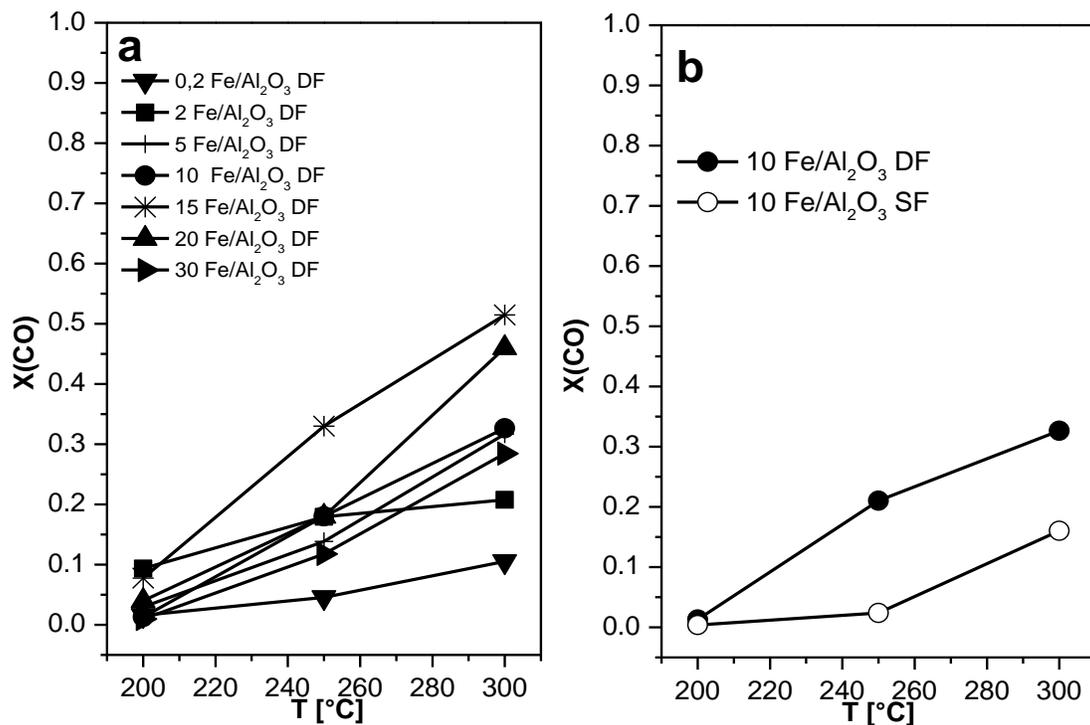


Abb. 6-2. CO-Umsätze von Fe/Al₂O₃ a) mittels DF-Methode hergestellten Katalysatoren und b) 10 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren, die mittels DF- und SF-Methoden hergestellt wurden. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,1 \text{ g}$, $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$, $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol. \% in N}$, $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$, $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$.

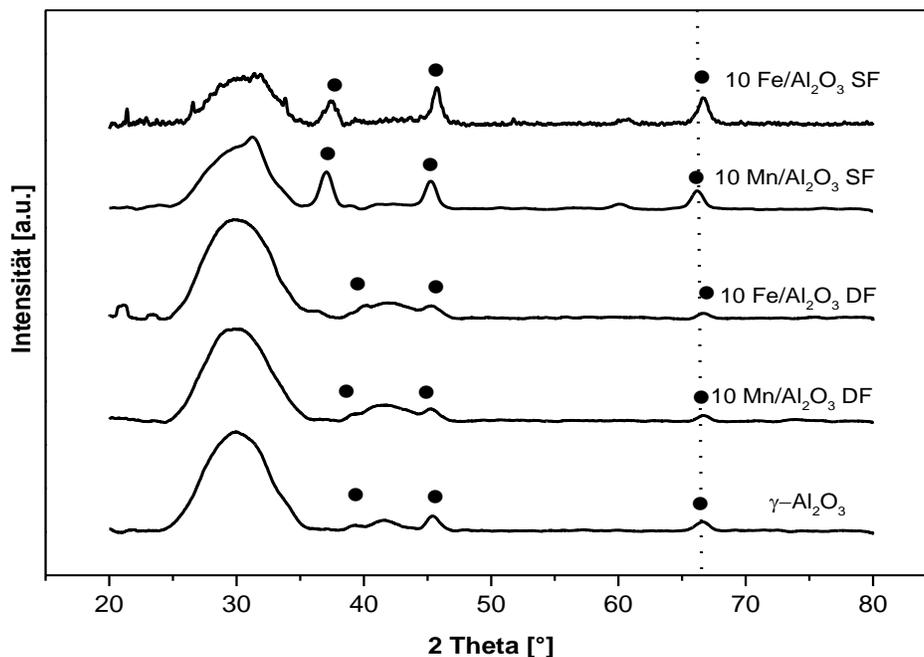
Vergleicht man die Werte von mittels DF- und SF-Methoden präparierten 10Fe/Al₂O₃ Proben untereinander, so wird ersichtlich, dass die Aktivität der Eisenoxid-haltigen Katalysatoren durch die Synthesemethode beeinflusst wird. Während der CO-Umsatz des mittels DF-Methode synthetisierten Katalysators bei 300°C bei ca. 35% liegt, beträgt der Umsatz von nach SF-Methode präparierter Probe bei dieser Temperatur nur ca. 10%. Weiterhin ist die Aktivität des 0,2 Fe/Al₂O₃

mittels DF-synthetisierten Katalysators deutlich höher ($\text{TOF}=3,1 \cdot 10^{-5}$) als von dem entsprechenden nach SF-Methode synthetisierten Katalysator ($\text{TOF}=6,5 \cdot 10^{-6}$). Dabei soll beachtet werden, dass die Präparation dieser Katalysatoren an unterschiedlichen Anlagen erfolgte, sodass die Werte nur als ein Trend anzusehen sind.

6.2 Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren

Röntgendiffraktometrie

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an mittels DF- und SF-Methoden hergestellten Katalysatoren werden in dieser Arbeit exemplarisch an Proben mit einer Beladung von 10 Gew.% dargestellt (Abb. 6-3) und zeigen nur die Reflexe von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Keine Reflexe der Mangan- bzw. Eisenoxide konnten detektiert werden, was auf das Vorliegen von kleinen, hoch dispergierten Partikeln hindeutet und mit den Ergebnissen von früheren Untersuchungen an FSP-synthetisierten Materialien (Kap.3.3) übereinstimmt. Im Fall der mittels SF-Methode hergestellten Katalysatoren konnte eine Verschiebung der Reflexe bei $2\theta = 67^\circ$ beobachtet werden. Außerdem sind die Al_2O_3 -Reflexe von der mittels SF-Methode hergestellten Probe schärfer, was ein Indiz für das Vorliegen von größeren Partikeln darstellt.



Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der
Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Abb. 6-3. Röntgendiffraktogramme von γ - Al_2O_3 und mittels DF- und SF-Methode hergestellten 10 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und 10 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren.

N_2 -Physisorption

Die erhaltenen BET-Werte der mittels DF- und SF-Methoden hergestellten Katalysatoren sind in Tabelle 6-2 dargestellt.

Tabelle 6-2. BET-Oberflächen von mittels DF- und SF-Methoden hergestellten Eisen- und Manganoxid-basierten Katalysatoren.

Beladung [Gew.%]		0,2	2	5	10	15	20	100
BET [m^2/g]	Fe DF	99	93	118	114	117	104	-
	Fe SF	107*	122*		104			-
	Mn DF	94	95		88			-
	Mn SF	122*	131*		113		139*	-
	Mn_2O_3							43*
	Fe_2O_3							19*

*KIT-Apparatur

Die BET-Oberflächen der mittels DF-Methode hergestellten Proben liegen bei ca. $90 \text{ m}^2/\text{g}$ und zeigen sowohl für Mangan- als auch für Eisenoxid-basierte Katalysatoren keine nennenswerten Unterschiede innerhalb der Beladungsreihe. Die Werte der entsprechenden mittels SF-Methode hergestellten Proben sind höher und liegen im Bereich $100\text{-}140 \text{ m}^2/\text{g}$. Weiterhin ist die höhere BET-Oberfläche des reinen Manganoxid von $43 \text{ m}^2/\text{g}$ im Gegensatz zum entsprechenden Eisenoxid (ca. $20 \text{ m}^2/\text{g}$) zu nennen. Dies spiegelt sich auch in den höheren Werten für Manganoxid-basierte trägerfixierte Katalysatoren wieder. Beispielsweise beträgt die Oberfläche von 2 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mittels SF-Methode hergestelltem Katalysator $122 \text{ m}^2/\text{g}$, während die 20 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Probe eine Oberfläche von $139 \text{ m}^2/\text{g}$ vorzeigt.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Um die Aussagen über die Struktur der Katalysatoren und die Wechselwirkungen mit dem Träger zu treffen, wurden sowohl *ex-situ* als auch *in-situ* XAS-Untersuchungen durchgeführt. Die Position der Absorptionskante und des Vorkantenpeaks sind für den Oxidationszustand charakteristisch [125]. In Abb. 6-4 sind die XANES-Spektren von Mn/Al₂O₃- und Fe/Al₂O₃-Katalysatoren, die mit unterschiedlichen Methoden hergestellt wurden sowie die Referenzspektren gezeigt. Vergleicht man die Intensität, die Position des Vorkantenpeaks und die Lage der Absorptionskante der Katalysatoren mit 20 Gew.% Manganbeladung mit den Referenzspektren, so wird das Vorliegen von verschiedenen Oxiden sowohl für DF- als auch SF synthetisierte Probe ersichtlich. Die Ergebnisse der Linearkombination an Manganoxid-basierten Katalysatoren sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst. Wie gezeigt, besteht die mittels SF-Methode synthetisierte 20 Mn/Al₂O₃-Probe zu 74% aus Mn₃O₄ und 26% Mn₂O₃. Ähnliche Werte 76% Mn₃O₄, 23% Mn₂O₃ wurden auch für den mittels DF-Methode hergestellten 10 Mn/Al₂O₃-Katalysator berechnet. Die white-line und der Vorkantenpeak der 2 Mn/Al₂O₃ nach DF-synthetisierten Probe sind sehr stark zu höheren Energien verschoben, was ein Indiz für das Vorliegen der Spezies im hohen Oxidationszustand liefert und ist auf die hohe Partikeldispersion zurückzuführen. Der Vorkantenpeak der mittels SF-Methode hergestellten 2 Mn/Al₂O₃-Probe ist gegen niedrigere Energien verschoben, was auf die Strukturänderung hindeutet, die mit Spinellbildung begründet werden kann.

Die Absorptionskante von dem mittels SF-Methode hergestellten 20 Fe/Al₂O₃-Katalysator (Abb. 6-4) liegt zwischen denen von Fe₃O₄ und FeO und wird durch die LK-Analyse bestätigt: 72% Fe₂O₃, 27% Fe₃O₄ wurden für diese Probe berechnet und weist auf Fe³⁺ hin, welches Al³⁺ im Träger ersetzen kann. Dagegen wurde für die mittels DF-Methode hergestellte Probe 100% Fe₃O₄ berechnet. Ähnlich zu den Manganoxid-basierten Katalysatoren ist der Vorkantenpeak der mittels SF-Methode hergestellten Fe/Al₂O₃-Katalysatoren zu niedrigeren Energien verschoben und ist besonders stark für die 2 Fe/Al₂O₃-Probe (7112 eV) ausgeprägt. Die Position des Vorkantenpeaks höher beladenen Probe entspricht der von Fe₃O₄ und stimmt mit der LK-Analyse überein.

Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der
Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

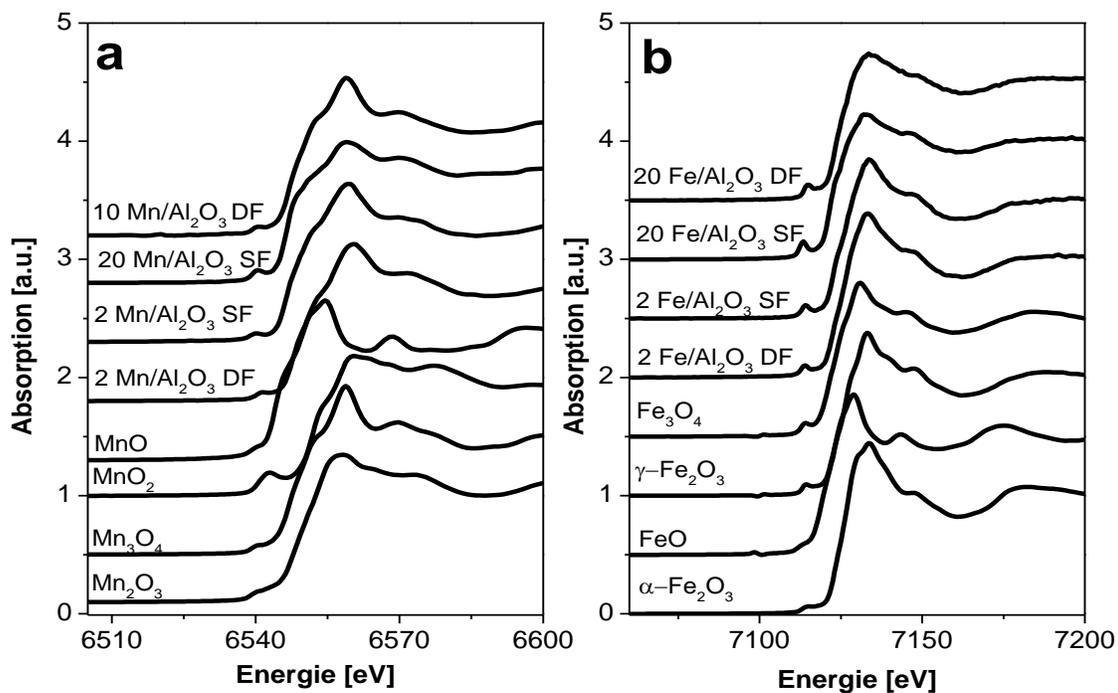


Abb. 6-4. XANES-Spektren von mittels DF- und SF-Methoden hergestellten a) Mn/Al₂O₃- und b) Fe/Al₂O₃-Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen.

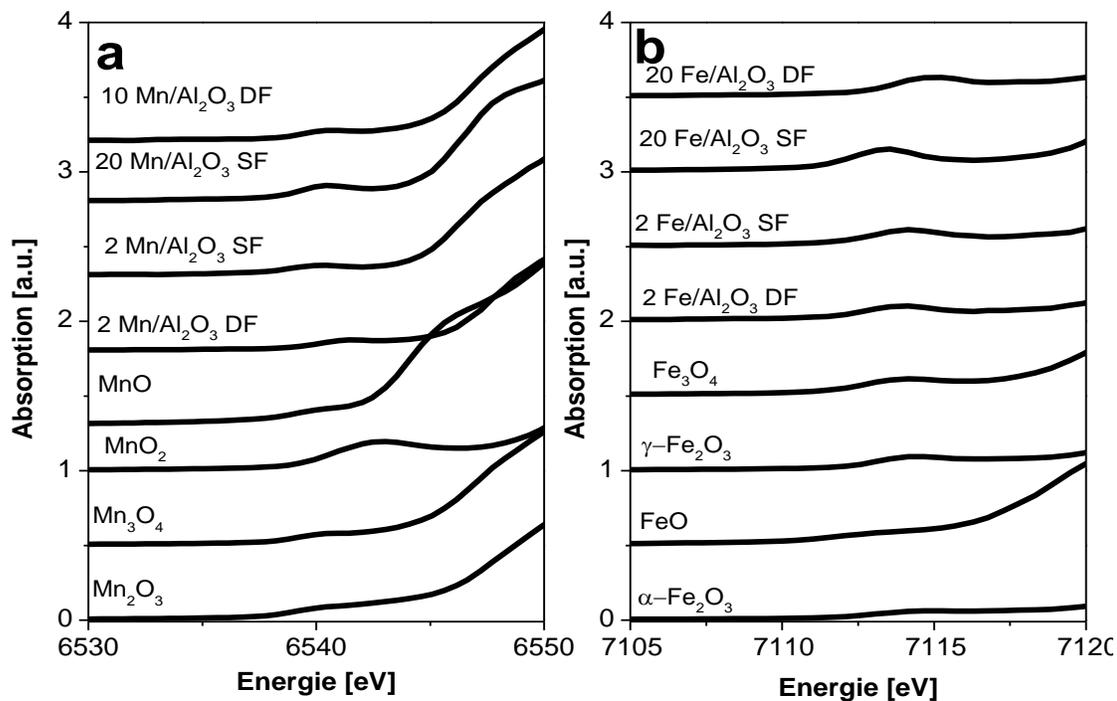


Abb. 6-5. Vorkantenpeaks von mittels DF- und SF-Methoden hergestellten a) Mn/Al₂O₃ - und b) Fe/Al₂O₃-Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen.

Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der
Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Tabelle 6-3. Ergebnisse der Linearkombination von mittels DF- und SF-hergestellten Mn/Al₂O₃- und Fe/Al₂O₃-Katalysatoren.

Referenz	2% DF	2% SF	10 % DF	20% SF	Referenz	2 % DF	2 % SF	20% DF	20% SF
Mn ₂ O ₃	0,11	0,14	0,22	0,26	FeO	0	0	0	0
Mn ₃ O ₄	0,89	0,80	0,76	0,74	α-Fe ₂ O ₃	0	0	0	0
MnO	0	0,06	0	0	γ-Fe ₂ O ₃	0,87	0,97	1	0,73
					Fe ₃ O ₄	0,13	0,3	0	0,27

Sowohl für mittels SF- als auch mittels DF-Methoden synthetisierte 2 Mn/Al₂O₃-Katalysatoren, beginnt die Reduktion bereits bei Temperaturen um 100°C (Abb. 6-6 b). Am Ende des Experiments ist die Reduktion der DF-synthetisierten Probe immer noch nicht vollständig, sodass eine Mischung aus Mn²⁺/Mn³⁺ vorliegt.

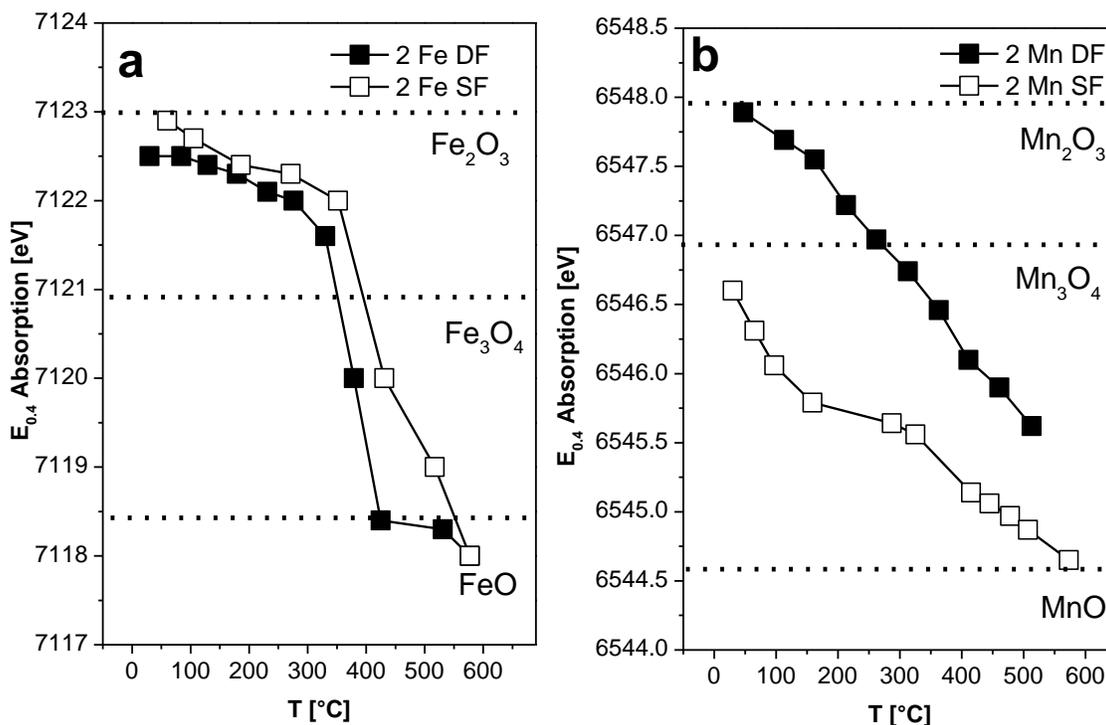


Abb. 6-6. Ergebnisse der in situ XAS- H₂-TPR-Experimente von mittels DF- und SF-Methoden hergestellten a) Fe/Al₂O₃ und b) Mn/Al₂O₃ Katalysatoren. Bedingungen: m_{Kat} = 30 mg, y (H₂) = 5 Vol. %, y (Ar) = 95 Vol. %, \dot{V} = 50 ml/min, Heizrate 5°C.

Die Energieverschiebung bei 40% Absorption von mittels DF-Methode hergestelltem 2 Fe/Al₂O₃ Katalysator zeigt eine vollständige Reduktion zu Fe²⁺, während die Reduktion der SF-hergestellten Probe am Ende des Experimentes bei ca. 600°C nicht abgeschlossen ist. Dies stellt erneut einen Beweis für die starken Wechselwirkungen zwischen Eisenoxid und dem Träger dar.

In sind bereits beschriebene *in situ* TPR-Experimente im Detail wiedergegeben. Die aufgetragenen Absorptionsspektren als Funktion von Temperatur weisen auf eine schnelle Reduktion der mittels DF-Methode synthetisierten 2 Fe/Al₂O₃-Katalysators auf während der Reduktionsvorgang der entsprechenden SF-präparierten Probe nur langsam fortschreitet.

UV-Vis-Spektroskopie

Die Ergebnisse der UV-Vis-Untersuchungen sind exemplarisch an ausgewählten 2 Fe/Al₂O₃ und 10 Fe/Al₂O₃-Proben in Abb.6-7 dargestellt. Die Spektren von Eisenoxid-basierten Katalysatoren repräsentieren den Elektronenübergang von Molekülorbitalen der Sauerstoffliganden zu den d-Orbitalen von Fe³⁺-Ionen [43]. Bei der mittels DF-Methode synthetisierten Probe mit 10 Gew.% Eisen werden drei Absorptionsbereiche: 200 und 300 nm, 300 und 400 nm und über 400 bis 650 nm beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt der entsprechende mittels SF-Methode synthetisierte Katalysator Absorption nur bis 400 nm.

Die Absorptionsspektren der beiden niedriger beladenen Proben (Abb. 6-7) zeigen unabhängig von der Herstellungsmethode Absorption bis 450 nm. Dabei ist die Absorption der Bande bei 200-300 nm besonders ausgeprägt. Im Fall des mit Hilfe von SF-Methode synthetisierten Katalysators ist eine Schulter bei 250 nm zu sehen.

Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der
Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

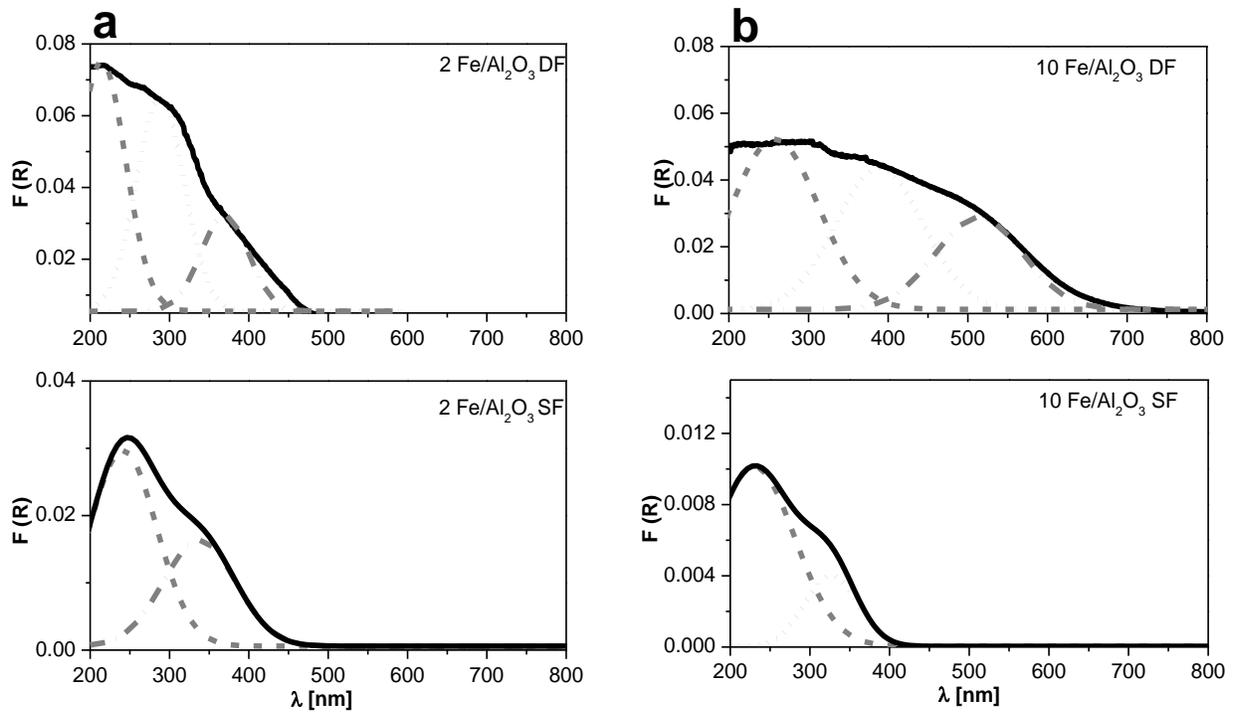
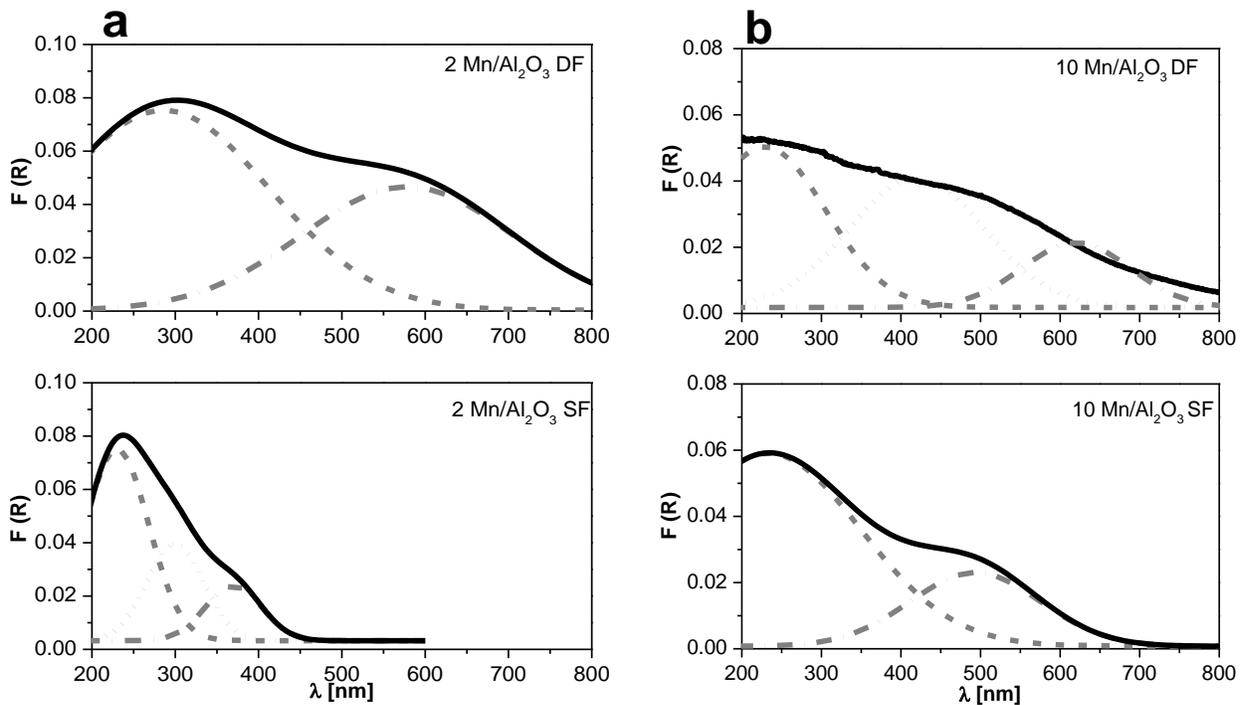


Abb. 6-7. UV-Vis-Absorptionsspektren von a) mittels DF- und SF-Methoden präparierten 2 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren und b) mittels DF- und SF-Methoden präparierten 10 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren.



Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Abb. 6-8. UV-Vis-Absorptionsspektren von a) mittels DF- und SF-Methoden präparierten 2 Mn/Al₂O₃-Katalysatoren und b) mittels DF- und SF-Methoden präparierten 10 Mn/Al₂O₃-Katalysatoren.

Die UV-Vis-Spektren (Abb. 6-8) von mittels DF- oder SF-Methoden Mn/Al₂O₃ hergestellten Katalysatoren weisen ein Absorptionsmaximum bei ca. 250 nm und eine breite Bande im Bereich 500 nm. Eine Ausnahme stellt der 2 Mn/Al₂O₃ mittels SF-Methode synthetisierte Katalysator dar, welcher nur ein schwaches zweites Maximum bei ca. 400 nm aufweist. Demnach entspricht das erste Absorptionsmaximum dem O²⁻ zu Mn²⁺ CT-Übergang, während das zweite Maximum bei 500 nm einem d-d Elektronenübergang zugewiesen werden kann und auf das Vorliegen von Mn(III)- und Mn(IV)-Oxide deutet. Die steigende Peakintensität der Bande bei 500 nm mit wachsender Mn-Beladung im Fall der mittels DF-Methode synthetisierten Probe zeigt somit auf den höheren Gehalt von Mn³⁺-Spezies. Das Fehlen der Absorptionsbande bei 500 nm im Fall von Mn/Al₂O₃ mittels SF-präparierter Probe weist auf das Vorliegen der Mn²⁺-Spezies.

6.3 Einfluss von Precursor und Lösungsmittel bei der Flammensprühpyrolyse

Die bisher gewonnenen Ergebnisse zeigten, dass die mittels FSP-Methode hergestellten Manganoxid-basierten Proben mit Acetylacetonat als Precursor eine relativ hohe katalytische Aktivität aufweisen. Bei der Herstellung der Precursorlösung bestand jedoch das Problem das Mn-Acetylacetonat vollständig in Toluol zu lösen, sodass eine Methanol-Xylol-Acetonitril-Mischung verwendet wurde, was die Partikelgröße beeinflusst. Um homogene Precursorlösung zu erhalten und somit beim Verbrennungsprozess höhere Dispersion der Oxide zu erhalten, wurde die Synthese mit flüssigen Ausgangssubstanzen (Eisen- und Mangannaphthenaten) durchgeführt. Abb. 6-9 zeigt den Vergleich der CO-Umsätze von aus Acetylacetonat (als solid-Proben bezeichnet) und aus Naphthenat (als liquid-Proben bezeichnet) hergestellten Materialien. Es zeigt sich, dass die aus den Acetylacetonaten hergestellten Materialien katalytisch aktiver sind. Im ganzen untersuchten Temperaturbereich liegen die Umsätze der Acetylacetonat-hergestellten Katalysatoren um ca. 35% höher als bei Katalysatoren, die mit Naphthenat als Precursor synthetisiert wurden.

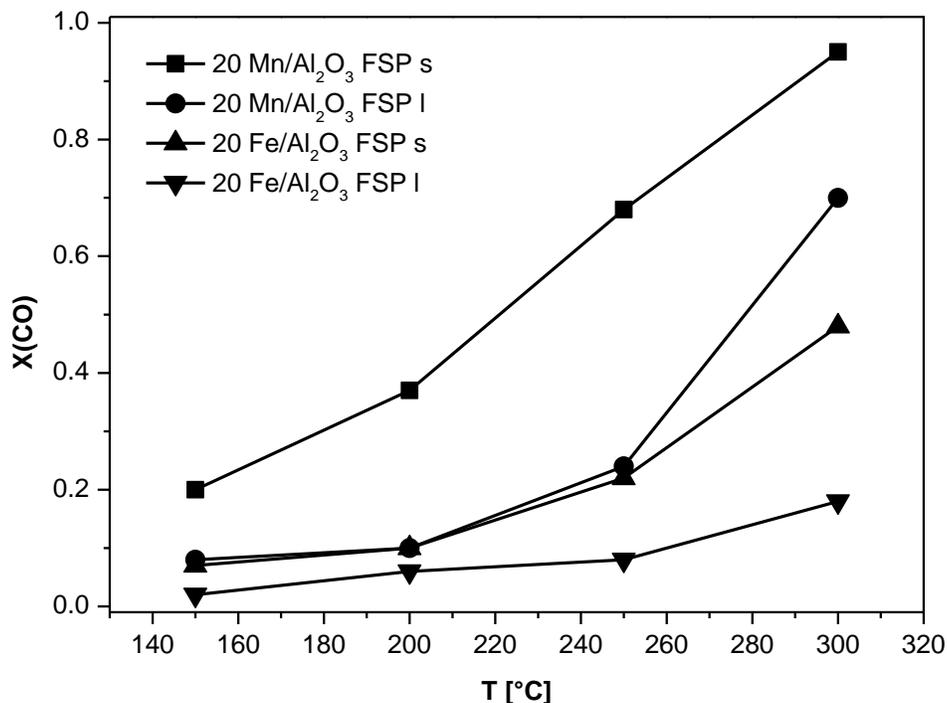


Abb. 6-9. Vergleich der CO-Umsätze von Mangan- und Eisenoxid-basierten Katalysatoren, die mittels FSP-Methode mit unterschiedlichen Ausgangssubstanzen hergestellt wurden (s (solid) entspricht dem Acetylacetonat, l (liquid) entspricht dem Naphthenat als Metall-Precursor). Bedingungen: $m_{Kat} = 0,1$ g, $y(CO) = 500$ ppm, $y(O_2) = 5$ Vol. % in N_2 , $\dot{V} = 250$ ml/min, GHSV = $25.000h^{-1}$.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Bildung von Mangan- und Eisen- Al_2O_3 -Einschlussverbindungen infolge der Interaktion zwischen dem Träger und Mangan- bzw. Eisenoxiden bei hohen Temperaturen wurde bereits ausführlich in Kap. 3.4 diskutiert. Im Einklang mit den früheren Studien konnte dabei gezeigt werden, dass diese zu verminderten katalytischen Aktivität führen [59, 149]. Unter dem Einsatz von DFSP-Methode konnte ihre Bildung erfolgreich vermieden werden [60, 61]. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse bestätigen diesen Befund [150]. Den ersten Beweis dafür lieferten die XRD-Diffraktogramme, welche eine deutliche Verschiebung der Reflexe von mittels SF-Methode synthetisierten Katalysators im Vergleich zur analogen mit Hilfe von DF-Methode synthetisierten Probe zeigen und auf den Einbau von Fe bzw. Mn in das Aluminiumoxid hindeuten. Zudem weisen die durchgeführten H_2 -TPR-Experimente auf den Einbau hin. Sowohl für mittels SF als auch

Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

DF-Methode hergestellte 2 Fe/Al₂O₃-Katalysatoren erfolgt die Reduktion bis Fe²⁺, wobei die Reduktion bei SF-synthetisiertem Katalysator um ca. 50 °C zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen der Einschlussverbindungen wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie erhalten. Wie in der Literatur gezeigt, dominieren im UV-Vis-Spektrum bei Absorptionsmaximum zwischen 200 und 300 nm Eisenoxid-isolierte Spezies [44, 151, 152]. Dies ist im Fall der 10 Fe/Al₂O₃ mittels SF-Methode hergestellten Probe zu beobachten und erklärt die niedrige katalytische Aktivität dieses Katalysators. Weiterhin wurde in der Literatur gezeigt, dass Oligomere, die im Bereich 300-400 nm absorbieren, geringere Aktivität aufweisen als die isolierten Partikeln. Vergleicht man mittels DF-Methode synthetisierte 2- und 10 Fe/Al₂O₃ Proben miteinander, so wird ersichtlich, dass die fünffache Menge an Eisenoxid nicht eine fünffache Erhöhung der Aktivität ergibt, was auf das Vorliegen der oligomeren Spezies zurückzuführen ist.

Eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität von mittels DF-Methode synthetisierten Proben wurde nicht erreicht. Dies ist auf das Entstehen der Katalysatoren mit geringer Oberfläche zurückzuführen, was mit der höheren Temperatur im Zweiflammensystem zusammenhängt [153]. Dennoch, konnte die Effizienz der Eisenoxid-basierten Katalysatoren durch den Einsatz von DF-Methode verbessert werden.

Der untersuchte Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften von Precursor zeigt, dass die erwartete Optimierung nicht stattgefunden hat. Anhand der Linearkombination-Werten ist dies auf das Entstehen der reduzierten Oxidformen zurückzuführen. Beispielsweise liegt der aus Naphthenat hergestellte 20 Mn/Al₂O₃ Katalysator als 74% Mn₃O₄ und 26% Mn₂O₃ vor, während die aus Acetylacetonat hergestellte 20 Mn/Al₂O₃ FSP-Probe aus 74% Mn₃O₄, 16% Mn₂O₃ und 10% MnO₂ besteht und somit mehr aktive Mn(IV)-Spezies aufweist. Außerdem sind die BET-Werte der ersten Probe mit 139 m/g² deutlich geringer als bei Acetylacetonat-hergestelltem 20 Mn/Al₂O₃ Katalysator (161 m/g²), was wiederum auf das verwendete Xylol als Lösungsmittel zurückzuführen ist.

Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass mittels DF-Methode die Ausbildung der Einschlussverbindungen verhindert werden konnte. Allerdings fällt die erwartete Steigerung der katalytischen Aktivität geringer aus, was auf die geringere spezifische Oberfläche der mittels DF-Methode synthetisierten Katalysatoren zurückzuführen ist.

6.5 Kinetische Untersuchungen am Eisenoxid-basierten Katalysator

Mit steigender Temperatur tendieren die auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Spezies infolge der zugeführten Energie zu höherer Mobilität, was im Allgemeinen zu steigenden Umsätzen führt. Andererseits wird dadurch auch die Zeit, in der sich ein Molekül auf der Oberfläche im adsorbierten Zustand verbleibt, verringert. Im Fall der CO-Oxidation unter sauerstoffreichen Bedingungen ist es wichtig, das Verhalten des O₂, das als oxidierende Komponente fungiert, in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Hierzu muss zwischen dem Oberflächen- und Bulk-Sauerstoff unterschieden werden.

Um Informationen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu erhalten, wurden die Konzentrationen der beiden reagierenden Komponenten (CO und O₂) variiert. Dabei wurde während der Variation der Sauerstoffkonzentration zwischen 0 und 20 Vol. % die Konzentration von CO konstant bei 500 ppm gehalten. Im Gegensatz dazu wurde die CO-Konzentration von 500 ppm bis zu 1 Vol. % in Anwesenheit von 5 Vol. % O₂ variiert. Die Untersuchungen wurden am effektivsten Eisenoxid-Katalysator mit einer Fe-Beladung von 20%, der mit Hilfe von IWI-Methode hergestellt wurde, durchgeführt.

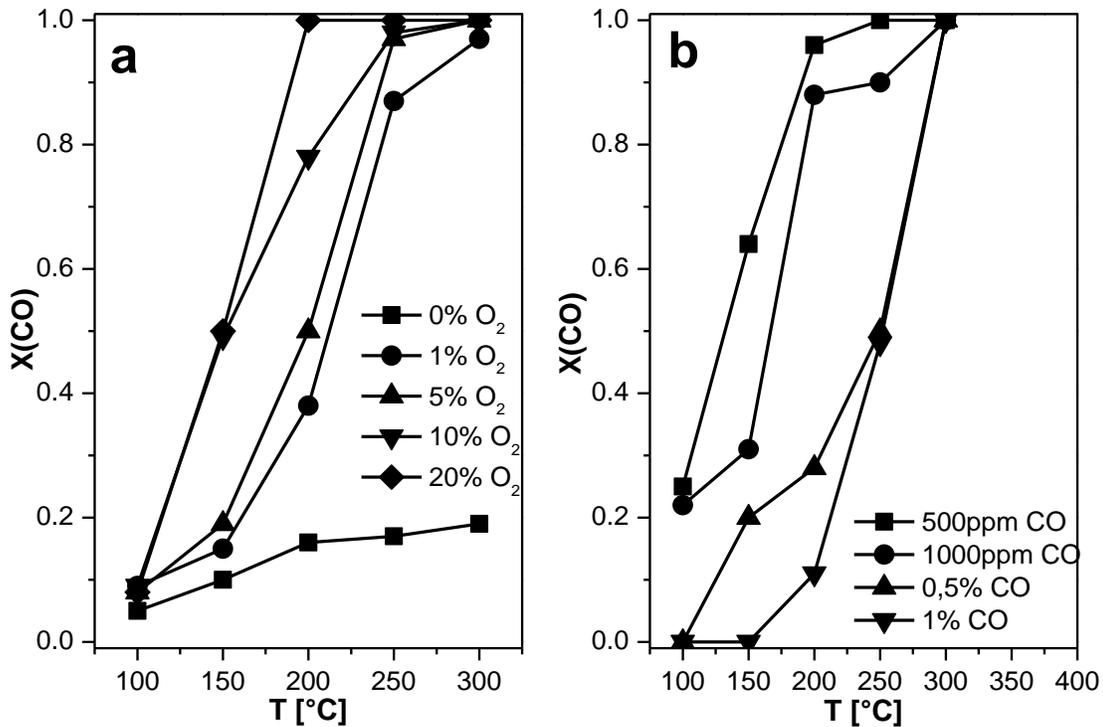


Abb.6-10. Vergleich der CO-Umsätze am 20 Fe/Al₂O₃-Katalysator (hergestellt mittels IWI-Methode) bei der a) O₂- und b) CO-Konzentrationsvariation. Bedingungen: $m_{Kat} = 0,5$ g, $y(CO) = 500$ ppm, $y(O_2) = 0, 1, 5, 10, 20$ Vol. % in N₂, $\dot{V} = 250$ ml/min und b) $y(O_2) = 5$ Vol.-%, $y(CO) = 500-, 1000$ ppm bzw. 0,5-, 1 Vol. % in N₂, $\dot{V} = 250$ ml/min, GHSV = 25.000h⁻¹.

Die Ergebnisse in Abb.6-10 zeigen, dass der Umsatz bei Temperaturen unter 200°C mit steigender O₂-Konzentration erhöht wird. So steigt der Umsatz um ca. 15% mit der Erhöhung der O₂-Konzentration von 1 auf 5 Vol. %, und um ca. 25% bei weiterem Anstieg von 5 auf 10 Vol. % bzw. 10 bis zu 20 Vol.%. Bei Temperaturen oberhalb von 250°C werden nahezu gleiche Umsätze von über 80% für alle O₂-Konzentrationen beobachtet. In O₂-Abwesenheit erreicht man dagegen maximal 18% Umsatz bei 300°C, während die Konversionen unter 300°C nur knapp über 10% liegen. Der Versuch in Abwesenheit von O₂ zeigt die Beteiligung von Bulk-Sauerstoff an der Reaktion, könnte aber auch auf Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius zurückzuführen sein. Dieser Effekt wird mit steigender Temperatur immer deutlicher.

Die Untersuchungen während der Variation der CO-Konzentration zeigen eine starke Konzentrationsabhängigkeit der katalytischen Aktivität (Abb.6-10 b). In Anwesenheit von CO im Vol.-%-Bereich bricht die Aktivität des Katalysators drastisch ein im Vergleich zu Konzentrationen im ppm-Bereich. So werden in Anwesenheit von 500 bzw. 1000 ppm CO bei Temperaturen 200 und 300°C Umsätze von ca. 90-95% erreicht, während beim Erhöhen der CO-Konzentration auf 0,5 Vol. % nur maximal 50% CO bei T = 250°C umgesetzt werden. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei niedrigen Temperaturen (100 und 150°C), wobei die katalytische Aktivität in Anwesenheit von 1 Vol. % CO gegen Null geht.

6.5.1 Oberflächenadsorbate (DRIFTS-Untersuchungen)

Die durchgeführten DRIFTS-Untersuchungen, deren experimentelle Beschreibung in Kap. 2.2 dargestellt ist, geben Hinweise auf die Art der auf der Oberfläche vorliegenden Spezies während der CO-Oxidation und sind bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus von Bedeutung.

Die DRIFTS-Spektren von Al_2O_3 und dem 20 Fe/ Al_2O_3 Katalysator in Reaktionsgasmischung, sowie nach dem Spülen des Katalysators mit einer O_2/N_2 -Gasmischung sind in (Abb. 6-11) gezeigt. Dabei wurden im Fall des reinen Trägers keine adsorbierte Spezies im Gegensatz zu 20 Fe/ Al_2O_3 Katalysator beobachtet, was zu der Schlussfolgerung führt, dass die Adsorption an Eisenoxid-Spezies stattfindet.

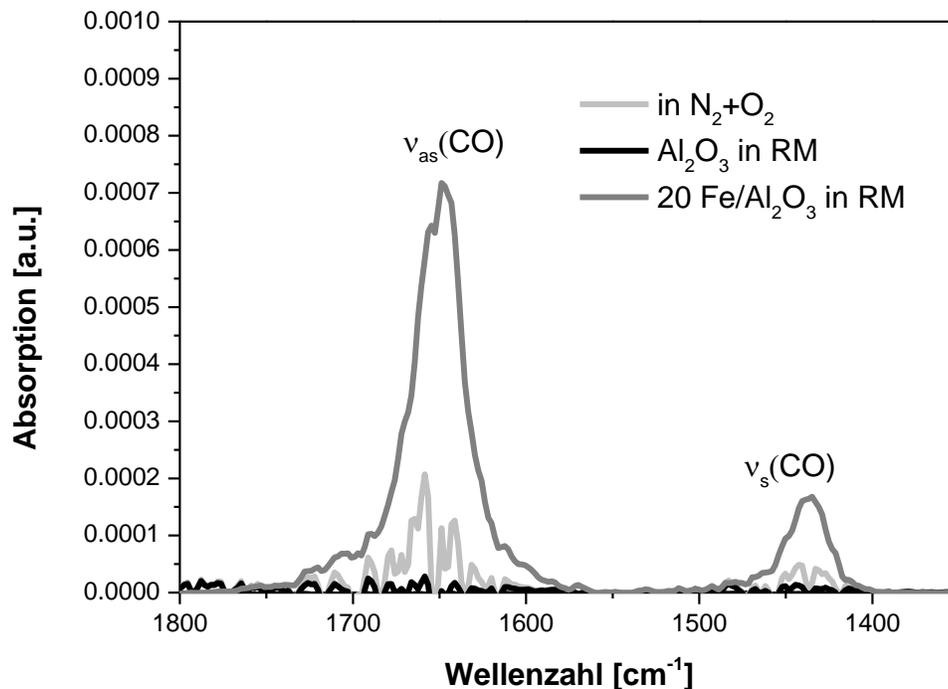


Abb. 6-11. DRIFTS-Banden bei 100°C an reinem Al_2O_3 und mittels IWI-Methode hergestelltem 20 Fe/ Al_2O_3 -Katalysator in Reaktionsmischung (RM) sowie nach dem Spülen in einer O_2/N_2 . Bedingungen: RM: $y(\text{CO})=1$ Vol. %, $y(\text{O}_2)=5$ Vol. % in N_2 , $\dot{V}=100$ ml/min, $T=100^\circ\text{C}$.

Es wurden Absorptionsbanden bei 1440 und 1650 cm^{-1} beobachtet. Nach dem Vergleich mit Literaturdaten [154] können diese Bicarbonat-Spezies zugeordnet werden. Beim Behandeln der Katalysatoroberfläche mit einer O_2/N_2 -Mischung wird die Intensität dieser Adsorptionsbanden reduziert, was auf eine Reoxidation der Probe hindeutet. Keine Absorptionsbanden, die dem adsor-

bierten CO an Fe-Spezies entsprechen wurden gefunden. Diese sind bei $1990\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ und könnten von den Absorptionsbanden des CO in der Gasphase (hier nicht gezeigt) überlagert werden. Dies wurde in den Studien von Davidov et al. [155] und Waglöhner et al. [156], die CO-Adsorption an oxidiertem Fe_2O_3 untersucht haben, gezeigt. Beim Behandeln der Katalysatoroberfläche mit einer O_2/N_2 -Mischung wird die Intensität dieser Adsorptionsbanden reduziert, was auf eine Reoxidation der Probe hindeutet.

6.6 Diskussion der Ergebnisse

Über die geringen Umsatzraten in Abwesenheit von O_2 an Eisenoxid-Materialien, die auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde, ist bereits in früheren Studien diskutiert worden [41]. Hierzu wurde ein Mechanismus mit O_2 -Beteiligung aus Bulk-Material vorgeschlagen, bei dem Fe_2O_3 durch CO über Fe_3O_4 zu FeO reduziert wird [42]. Beim Betrachten der katalytischen Aktivität als Funktion der O_2 -Konzentration, zeigt sich ein großer Anstieg der Effektivität, z.B. bei 1 Vol. % erreicht man 38%, während bei 20 Vol. % 97% bei 200°C , was auf den bimolekularen Mechanismus hindeutet [156].

Kwon et al. untersuchten die Effektivität eines nanoskaligen Fe_2O_3 -Katalysators in Abhängigkeit von der CO-Konzentration (von 4 bis 15 Vol. % CO) und fanden eine negative Reaktionsordnung mit steigender CO-Konzentration, wobei CO als konkurrierende Spezies um die freien Adsorptionsplätze von O_2 agiert [40, 157]. Dies deutet darauf auch in der vorliegenden Arbeit darauf hin, dass beide Komponenten, O_2 und CO an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sind, sodass die Reaktion nach einem bimolekularen Mechanismus abläuft. Wie weitere frühere Untersuchungen an $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren zeigen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit negativ mit steigender CO-Konzentration beeinflusst und entspricht der Reaktion 1. Ordnung [41, 42, 158]. Dagegen berichteten S.M. Eyubova und V. D. Yagodovskii [159] von der Reaktion 0-Ordnung in Bezug auf CO bei einem Bulk-Eisenoxid. Dies ist für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen insbesondere bei hohen Temperaturen (oberhalb von 250°C) zutreffend und stimmt mit den von Walker erhaltenen Ergebnissen an $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Katalysatorsystemen überein [141].

Weiterhin berichten viele Autoren über den starken CO-Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie über die Ausbildung von Carbonat-Spezies während der CO-Adsorption auf der Katalysatoroberfläche. Dabei können die adsorbierten Spezies die aktiven Zentren blockieren und dadurch die Reaktionsrate vermindern. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit insbesondere bei Temperaturen unter 200°C beobachtet [154, 155]. Wie bereits erwähnt, spielt dabei die Stabilität der ausgebildeten Metall-CO Spezies eine wichtige Rolle. Bei hohen Temperaturen konnte keine deutliche Aktivitätsänderung sowohl in Bezug auf CO- als auch auf O₂-Variationen beobachtet, was einen Übergang der Reaktionsordnung von 1 zu 0 hindeutet. Höchstwahrscheinlich ist dieser Effekt auf die promotierende Wirkung von Bulksauerstoff als Folge der erhöhten Sauerstoffmobilität mit steigender Temperatur zurückzuführen [160-162].

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die durchgeführte Forschungsreihe hat eine gute Eignung der mit Hilfe der FSP-Methode hergestellten Mn/Al₂O₃-Katalysatoren in Bezug auf die CO-Oxidation ergeben. Im Vergleich zu Fe und Ce-basierten Katalysatoren, die in dieser Arbeit untersucht wurden, zeigten diese die höchste katalytische Aktivität, sodass im Temperaturbereich von 150 bis 350°C CO-Umsätze von 100% erreicht wurden. Die zu Beginn der Arbeit in Betracht gezogenen Ce-Materialien zeigten nur eine geringe Aktivität im Temperaturbereich 150-250°C. Dagegen erreichten die untersuchten Eisenoxide auf Al₂O₃ ab Temperaturen 200°C hohe CO-Umsätze von über 80%.

Wie aus den Strukturuntersuchungen hervorgeht, ist die Ausbildung der MnO₂-Phase als aktive Spezies von Vorteil bei Manganoxid-basierten Katalysatoren. Dabei ist die Ausbildung der Phase primär von der Temperatur in der Flamme und sekundär vom Precursor abhängig. Da im Allgemeinen die Verbrennungstemperaturen von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig sind, wäre zukünftig eine Variation des Lösungsmittels zu empfehlen.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die FSP-Methode bei geträgerten Katalysatoren zur Ausbildung von Einschlussverbindungen, insbesondere bei niedrigen Beladungen (0,1-1 Gew.%) führt. Die dabei entstehenden Spinell-ähnlichen Verbindungen können einen negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität ausüben, was am Beispiel von trägerfixierten Eisenoxid-basierten Katalysatoren gezeigt wurde oder zu keiner Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität führen, wie im Fall von Mn/Al₂O₃-Katalysatoren. Die Untersuchungen zeigen, dass zur Vermeidung der Einschlussverbindungen Methoden wie die Zweiflammensprühpyrolyse eingesetzt werden können. Allerdings muss dabei die hohe Flammentemperatur beachtet werden, die zur Verringerung der BET-Oberfläche infolge der Sinterungsprozesse führt und möglicherweise nachteilig für die Katalyse ist.

Außerdem spielte die Beladung der Aktivkomponente (Ce-, Mn-, Fe- Oxide) eine große Rolle. Ein höherer Aktivkomponentenanteil hat sich bei der katalytischen Aktivität als vorteilhaft herausgestellt. Im Gegensatz zu geträgerten Manganoxid-basierten Katalysatoren mit einer Manganbeladung von 20 Gew.% wurde bei dem Vollkatalysator bereits bei 150 °C ein CO-Umsatz von

knapp 90% erreicht. Somit könnten eventuell Extrudate mittels Extrusionsverfahrens als Vollkatalysatoren präpariert werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Untersuchungen war das Verhalten der Katalysatoren unter realitätsnahen Bedingungen in Form von beschichteten Wabenkörpern. Die hierbei untersuchten Manganoxid-haltigen trägerfixierten und reinen Katalysatoren weisen unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu pulverförmigen Katalysatoren auf. Beispielsweise zeigen die Mn/Al₂O₃-Katalysatoren mit einer Mn-Beladung von 20 Gew.%, die als Pulver ein vielversprechendes Oxidationspotential aufweisen, auf Wabenkörpern eine verminderte katalytische Aktivität. Dies könnte auf die geringe Kontaktzeit zwischen den reagierenden Spezies und der Oberfläche infolge höherer Raumgeschwindigkeiten zurückzuführen sein.

Die Untersuchungen zur Resistenz der Mn-basierten Katalysatoren gegenüber Schwefelverbindungen, die trotz verbesserter Qualität des Kraftstoffs in geringen Mengen vorhanden sind, zeigten erwartungsgemäß eine Verringerung der katalytischen Aktivität in Anwesenheit von SO₂ infolge der Mn-Sulphatisierung. Dies wurde sowohl für mittels IWI- als auch FSP-Methoden synthetisierte Manganoxid-basierte Katalysatoren beobachtet. Die unterschiedlichen Katalysatoreigenschaften, die aus den verschiedenen Präparationsmethoden resultieren, wurden jedoch bei dem Regenerationsversuch der sulphatisierten Katalysatoren sichtbar. Während die Deaktivierung des mittels IWI-Methode hergestellten Katalysators irreversibel ist, konnte die Aktivität des FSP-Katalysators nahezu vollständig wiederhergestellt werden. Dies zeigt deutlich den Vorteil der hochdispergierten Komponenten, die im Fall von mittels FSP-Methode präparierten Materialien entstehen sowie deren geringere Anfälligkeit gegenüber Sinterungsprozessen im Vergleich zu mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysatoren. Die Möglichkeit, mittels FSP-Methode hergestellte Katalysatoren zu regenerieren, macht ihre Anwendung im Abgasnachbehandlungsbereich attraktiv. Die gegenwärtig verbreiteten synthetischen Biokraftstoffe weisen einige Vorteile auf: sie sind schwefel- und aromatenfrei, stehen nicht im direkten Wettbewerb zu Nahrungs- und Futtermittelproduktion und lassen sich gut auf die Anforderungen des Verbrennungsmotors abstimmen [163, 164]. Auch über den Einsatz von Oxymethylether und deren kurzkettigen Derivate (OME) wird diskutiert [165]. Aus diesen Gründen würde der Einsatz dieser Kraftstoffe das Problem der Sulphatisierung lösen und ist für die zukünftige Anwendung besonders attraktiv.

Der wichtigste Punkt bei den Untersuchungen unter realitätsnahen Bedingungen bleibt jedoch die Stabilität der Katalysatoren unter hydrothermalen Bedingungen. Wie aus den erhaltenen Ergebnissen hervorgeht, zeigten auch in dem Fall die mittels FSP-synthetisierten Katalysatoren deutliche Vorteile gegenüber den mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysatoren, was diese Methode für die zukünftige Anwendung in der Katalysatorpräparation attraktiv macht. Dennoch ist die Stabilität der Manganoxid-basierten Katalysatoren, die mit Hilfe der FSP-Methode hergestellt wurden, verbesserungswürdig. Um die Sinterungsprozesse bei hohem H₂O-Gehalt im Abgas zu reduzieren, sollen Untersuchungen zur Stabilitätserhöhung des Washcoats unter Zugabe von BaO, CeO₂, ZrO₂ oder La₂O₃ durchgeführt werden.

Einige Hinweise auf den Mechanismus konnten bei den untersuchten Katalysatoren basierend auf den röntgenabsorptionsspektroskopischen TPR-Experimenten gewonnen werden. Zukünftig wäre es von Interesse die Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen *in situ* zu vertiefen. Hierzu ist die Anwendung der Infrarotspektroskopie in Kombination mit Röntgenabsorptionsspektroskopie, um die Art der adsorbierten Spezies zu ermitteln, sehr interessant. Basierend auf damit gewonnenen kinetischen Parametern kann unter Verwendung von „mean field theory“ ein kinetisches Modell aufgestellt werden, mit dessen Hilfe die bei Katalyse ablaufenden Prozesse bei variierenden Parametern vorhergesagt werden können.

8 Literatur

- [1] E. Lox, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- [2] F. Schäfer, R. Basshuysen, Handbuch Verbrennungsmotor, Vieweg Teubner Verlag, 2010.
- [3] M.V. Twigg, Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, Applied Catalysis B, 70 (2007) 2-15.
- [4] R. Basshuysen, Lexikon Motorentechnik : der Verbrennungsmotor von A - Z, 2 Aufl. Vieweg, Wiesbaden, 2006.
- [5] N.M. Ribeiro, A.C. Pinto, C.M. Quintella, G.O. da Rocha, L.S.G. Teixeira, L.L.N. Guarieiro, M. do Carmo Rangel, M.C.C. Veloso, M.J.C. Rezende, R. Serpa da Cruz, A.M. de Oliveira, E.A. Torres, J.B. de Andrade, The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review, Energy and Fuels, 21 (2007) 2433-2445.
- [6] E. Lox, Automotive Exhaust gas treatment, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [7] R.M. Heck, R.J. Farrauto, S.T. Gulati, Catalytic Air Pollution Control, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.
- [8] M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, G. Lepperhoff, Automobile Exhaust Control, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim (2012) 407.
- [9] C. Brinkmeier, G. Eigenberger, J. Bernnat, U. Tuttlies, V. Schmeißer, F. Opferkuch, Autoabgasreinigung – eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik, Chemie Ingenieur Technik, 77 (2005) 1333-1355.
- [10] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven. Exhaust Gas Aftertreatment in Mobile Systems: Status, Challenges, and Perspectives, Chemie Ingenieur Technik, 85 (2013) 595-617.
- [11] N. Mladenov, Modellierung von Autoabgaskatalysatoren, in: Universität Karlsruhe (TH) Karlsruhe, 2010.
- [12] A. Russell, W.S. Epling, Diesel Oxidation Catalysts, Catalysis Reviews, 53 (2011) 337-423.

- [13] F. Frola, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, Combined in situ FT-IR and TRM analysis of the NO_x storage properties of Pt-Ba/Al₂O₃ LNT catalysts, *Catalysis Today*, 126 (2007) 81-89.
- [14] S. Roy, A. Baiker, NO_x Storage–Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage–Reduction Performance, *Chemical Reviews*, 109 (2009) 4054-4091.
- [15] R.M. Heck, R.J. Farrauto, S.T. Gulati, *Catalyst deactivation in Catalytic Air Pollution Control*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.
- [16] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *Journal of Catalysis*, 115 (1989) 301-309.
- [17] M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2005) 917-924.
- [18] M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm, CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction, *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 113-122.
- [19] <http://www.infomine.com/investment/platinum/>
- [20] D.L. Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno, R.L. McCormick, Deactivation of PdO–Al₂O₃ oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H₂O and SO₂, *Applied Catalysis B*, 21 (1999) 157-169.
- [21] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?, *Applied Catalysis A*, 212 (2001) 3-16.
- [22] G. Ertl, Reaktionen an Oberflächen: vom Atomaren zum Komplexen (Nobel-Vortrag), *Angewandte Chemie*, 120 (2008) 3578-3590.
- [23] A. Boubnov, A. Gänzler, S. Conrad, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, Oscillatory CO Oxidation Over Pt/Al₂O₃ Catalysts Studied by In situ XAS and DRIFTS, *Topics in Catalysis*, 56 (2013) 333-338.
- [24] S. Royer, D. Duprez, Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides, *ChemCatChem*, 3 (2011) 24-65.
- [25] F. Kapteijn, S. Stegenga, N.J.J. Dekker, J.W. Bijsterbosch, J.A. Moulijn, Alternatives to Noble Metal Catalysts for Automotive Exhaust Purification, *Catalysis Today*, 16 (1993) 273-287.

- [26] D.A.H. Cunningham, T. Kobayashi, N. Kamijo, M. Haruta, Influence of dry operating conditions: observation of oscillations and low temperature CO oxidation over Co_3O_4 and $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalysts, *Catalysis Letters*, 25 (1994) 257-264.
- [27] J. Jansson, M. Skoglundh, E. Fridell, P. Thormählen, A Mechanistic Study of Low Temperature CO Oxidation over Cobalt Oxide, *Topics in Catalysis*, 16-17 (2001) 385-389.
- [28] H.-K. Lin, H.-C. Chiu, H.-C. Tsai, S.-H. Chien, C.-B. Wang, Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Cobalt Oxide, *Catalysis Letters*, 88 (2003) 169-174.
- [29] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods, *Nature*, 458 (2009) 746-749.
- [30] I. Lopes, A. Davidson, C. Thomas, Calibrated Co_3O_4 nanoparticles patterned in SBA-15 silicas: Accessibility and activity for CO oxidation, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 2105-2109.
- [31] C.-B. Wang, C.-W. Tang, H.-C. Tsai, S.-H. Chien, Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide Over Supported Cobalt Catalysts, *Catalysis Letters*, 107 (2006) 223-230.
- [32] H.D. Draper, The catalytic oxidation of carbon monoxide. The pore volume of the catalysts manganese dioxide, copper oxide and mixtures of these oxides., *Journal of the American Chemical Society*, 50 (1928) 2637-2653.
- [33] G.G. Jernigan, G.A. Somorjai, Carbon Monoxide Oxidation over Three Different Oxidation States of Copper: Metallic Copper, Copper (I) Oxide, and Copper (II) Oxide - A Surface Science and Kinetic Study, *Journal of Catalysis*, 147 (1994) 567-577.
- [34] T.-J. Huang, D.-H. Tsai, CO Oxidation Behavior of Copper and Copper Oxides, *Catalysis Letters*, 87 (2003) 173-178.
- [35] Y.-F.Y. Yao, The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: III. Co_3O_4 , *Journal of Catalysis*, 33 (1974) 108-122.
- [36] G. Burger, P. Pfeiffer, V. Risse, G. Weise, Modelluntersuchungen zur Toxizität von Zink-, Kobalt-, Kupfer- und Nickelionen in Gewässern, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 5 (1977) 351-361.
- [37] M. Kögel, B.M. Abu-Zied, M. Schwefer, T. Turek, The effect of NO_x on the catalytic decomposition of nitrous oxide over Fe-MFI zeolites, *Catalysis Communications*, 2 (2001) 273-276.

- [38] F. Shi, M.K. Tse, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. Brückner, S. Zhang, M. Beller, Nano-iron oxide-catalyzed selective oxidations of alcohols and olefins with hydrogen peroxide, *Journal of Molecular Catalysis A*, 292 (2008) 28-35.
- [39] S. Wagloehner, J.N. Baer, S. Kureti, Structure–activity relation of iron oxide catalysts in soot oxidation, *Applied Catalysis B*, 147 (2014) 1000-1008.
- [40] S.C. Kwon, M. Fan, T.D. Wheelock, B. Saha, Nano- and micro-iron oxide catalysts for controlling the emission of carbon monoxide and methane, *Separation and Purification Technology*, 58 (2007) 40-48.
- [41] M.H. Khedr, K.S.A. Halim, M.I. Nasr, A.M. El-Mansy, Effect of temperature on the catalytic oxidation of CO over nano-sized iron oxide, *Materials Science and Engineering A*, 430 (2006) 40-45.
- [42] P. Li, D.E. Miser, S. Rabiei, R.T. Yadav, M.R. Hajaligol, The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles, *Applied Catalysis B*, 43 (2003) 151-162.
- [43] J. Pérez-Ramírez, M. Santhosh Kumar, A. Brückner, Reduction of N₂O with CO over FeMFI zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior, *Journal of Catalysis*, 223 (2004) 13-27.
- [44] P. Balle, B. Geiger, S. Kureti, Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ on Fe/HBEA zeolite catalysts in oxygen-rich exhaust, *Applied Catalysis B*, 85 (2009) 109-119.
- [45] K. Ramesh, L. Chen, F. Chen, Y. Liu, Z. Wang, Y.-F. Han, Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ catalysts, *Catalysis Today*, 131 (2008) 477-482.
- [46] R. Craciun, B. Nentwick, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, Structure and redox properties of MnO_x/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH₄ oxidation, *Applied Catalysis A*, 243 (2003) 67-79.
- [47] J. Hu, W. Chu, L. Shi, Effects of carrier and Mn loading on supported manganese oxide catalysts for catalytic combustion of methane, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17 (2008) 159-164.
- [48] R. Crăciun, N. Dulămiță, Ethylbenzene Oxidative Dehydrogenation on MnO_x/SiO₂ Catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 1357-1363.
- [49] V. Iablokov, K. Frey, O. Geszti, N. Kruse, High Catalytic Activity in CO Oxidation over MnO₂ Nanocrystals, *Catalysis Letters*, 134 (2010) 210-216.
- [50] J.M. Ball, M.M. Lee, A. Hey, H.J. Snaith, Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells, *Energy and Environmental Science*, 6 (2013) 1739-1743.

- [51] G. Hodes, Perovskite-Based Solar Cells, *Science*, 342 (2013) 317-318.
- [52] B. Viswanathan, CO Oxidation and NO Reduction on Perovskite Oxides, *Catalysis Reviews*, 34 (1992) 337-354.
- [53] N.M. Panich, G.N. Pirogova, R.I. Korosteleva, Y.V. Voronin, Oxidation of CO and hydrocarbons over perovskite-type complex oxides, *Russian Chemical Bulletin*, 48 (1999) 694-697.
- [54] J.T. Kummer, *Advances in Chemistry in Series 143*, American Chemical Society, Washington DC, (1975) 178-192.
- [55] R. Strobel, F. Krumeich, W.J. Stark, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame spray synthesis of Pd/Al₂O₃ catalysts and their behavior in enantioselective hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 307-314.
- [56] F. Dillon, M. Copley, A.A. Koos, P. Bishop, N. Grobert, Flame spray pyrolysis generated transition metal oxide nanoparticles as catalysts for the growth of carbon nanotubes, *RSC Advances*, 3 (2013) 20040-20045.
- [57] R. Strobel, S.E. Pratsinis, Direct synthesis of maghemite, magnetite and wustite nanoparticles by flame spray pyrolysis, *Advanced Powder Technology*, 20 (2009) 190-194.
- [58] J. Azurdia, J. Marchal, R.M. Lainew, Synthesis and Characterization of Mixed-Metal Oxide Nanopowders Along the CoO_x-Al₂O₃ Tie Line Using Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis, *Journal of American Ceramic Society*, 89 (2006) 2749.
- [59] M. Høj, K. Linde, T.K. Hansen, M. Brorson, A.D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, Flame spray synthesis of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A*, 397 (2011) 201-208.
- [60] R. Strobel, L. Mädler, M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, S.E. Pratsinis, Two-Nozzle Flame Synthesis of Pt/Ba/Al₂O₃ for NO_x Storage, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 2532-2537.
- [61] M. Høj, D. Pham, M. Brorson, L. Mädler, A. Jensen, J.-D. Grunwaldt, Two-Nozzle Flame Spray Pyrolysis (FSP) Synthesis of CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts, *Catalysis Letters*, 143 (2013) 386-394.
- [62] C. Hagelüken, *Autoabgaskatalysatoren: Grundlagen, Herstellung, Entwicklung, Recycling, Ökologie*; 2. Aufl., Renningen, 2005.
- [63] M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, G. Lepperhoff, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim 2012.

- [64] A. Fathali, Deactivation of Commercial Three-way Catalysts: Effect of the Thermal Ageing, Chalmers University of Technology, 2010.
- [65] B. Stenbom, Microstructural Changes in Deactivated Noble Metal Catalysts, Chalmers University of Technology, 1994.
- [66] S. Shwan, R. Nedyalkova, J. Jansson, J. Korsgren, L. Olsson, M. Skoglundh, Hydrothermal Stability of Fe-BEA as an NH₃-SCR Catalyst, Industrial and Engineering Chemistry Research, 51 (2012) 12762-12772.
- [67] T. Fujimura, S.I. Tanaka, In-situ high temperature X-ray diffraction study of Fe/Al₂O₃ interface reactions, Journal of Materials Science, 34 (1999) 425-429.
- [68] M. Ferrandon, J. Carnö, S. Järås, E. Björnbom, Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium II: Activity, hydrothermal stability and sulphur resistance, Applied Catalysis A, 180 (1999) 153-161.
- [69] S. Wagloehner, M. Nitzer-Noski, S. Kureti, Oxidation of soot on manganese oxide catalysts, Journal of Chemical Engineering, 259 (2015) 492-504.
- [70] O.A. Bulavchenko, T.N. Afonassenko, P.G. Tsyurul'nikov, S.V. Tsybulya, Effect of heat treatment conditions on the structure and catalytic properties of MnO_x/Al₂O₃ in the reaction of CO oxidation, Applied Catalysis A, 459 (2013) 73-80.
- [71] M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, M. Wittrock, U. Göbel, A. Baiker, Formation and stability of barium aluminate and cerate in NO_x storage-reduction catalysts, Applied Catalysis B, 63 (2006) 232-242.
- [72] W.S. Kijlstra, M. Biervliet, E.K. Peels, A. Bliet, Deactivation by SO₂ of MnO_x/Al₂O₃ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures, Applied Catalysis B, 16 (1998) 327-337.
- [73] X. Wu, H.-R. Lee, S. Liu, D. Weng, Sulfur poisoning and regeneration of MnO_x-CeO₂-Al₂O₃ catalyst for soot oxidation, Journal of Rare Earths, 30 (2012) 659-664.
- [74] P.R. Mulik, K. Li, R.R. Rothfus, Thermal Decomposition of Manganese Sulfate Pellets, Environmental Science and Technology, 10 (1976) 668-674.
- [75] J.P. McWilliams, A.N. Hixson, Thermal decomposition of manganese sulfate, Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development, 15 (1976) 365-371.
- [76] U. Mueller, Anorganische Strukturchemie, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, 2008.

- [77] Riedel, E., *Anorganische Chemie*, de Gruyter, 1994.
- [78] wikipedia.org
- [79] B.R. Strohmeier, D.M. Hercules, Surface spectroscopic characterization of manganese/aluminum oxide catalysts, *Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 4922–4929.
- [80] M. Shimokawabe, R. Furuichi, T. Ishii, Influence of the preparation history of α -Fe₂O₃ on its reactivity for hydrogen reduction, *Thermochimica Acta*, 28 (1979) 287-305.
- [81] O.J. Wimmers, P. Arnoldy, J.A. Moulijn, Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: application to small iron oxide (Fe₂O₃) particles, *Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 1331-1337.
- [82] O.E. Lebedeva, W.M.H. Sachtler, Enhanced Reduction of Fe₂O₃ Caused by Migration of TM Ions out of Zeolite Channels, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 364-372.
- [83] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres, *Applied Catalysis A*, 326 (2007) 17-27.
- [84] E.E. Unmuth, L.H. Schwartz, J.B. Butt, Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts: I: Carburization studies of the Fe-Ni system, *Journal of Catalysis*, 63 (1980) 404-414.
- [85] D.B. Bukur, X. Lang, J.A. Rossin, W.H. Zimmerman, M.P. Rosynek, E.B. Yeh, C. Li, Activation studies with a promoted precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28 (1989) 1130-1140.
- [86] A.J.H.M. Kock, H.M. Fortuin, J.W. Geus, The reduction behavior of supported iron catalysts in hydrogen or carbon monoxide atmospheres, *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 261-275.
- [87] G. Munteanu, L. Ilieva, D. Andreeva, Kinetic parameters obtained from TPR data for α -Fe₂O₃ and Au α -Fe₂O₃ systems, *Thermochimica Acta*, 291 (1997) 171-177.
- [88] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin New York, 2007.
- [89] D.L. Trimm, Thermal Stability of Catalyst Supports, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, (1991) 29-51.
- [90] J. Tartaj, G.L. Messing, Anisotropic grain growth in α -Fe₂O₃-doped alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (1997) 719-725.

- [91] P. Tartaj, J. Tartaj, Preparation, characterization and sintering behavior of spherical iron oxide doped alumina particles, *Acta Materialia*, 50 (2002) 5-12.
- [92] R. I Made, E.J.R. Phua, S.S. Pramana, C.C. Wong, Z. Chen, A.I.Y. Tok, C.L. Gan, Improved mechanical and thermomechanical properties of alumina substrate via iron doping, *Scripta Materialia*, 68 (2013) 869-872.
- [93] Y.J. Lei, D.Q. Xiao, Influence of Cr₂O₃ and MnO additives on the surface properties of alumina insulators, *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions*, 13 (2006) 93-97.
- [94] <http://catalyst-fouling.wikispaces.com/3>. Deactivation and Methods.
- [95] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A*, 212 (2001) 17-60.
- [96] J. Andersson, M. Antonsson, L. Eurenus, E. Olsson, M. Skoglundh, Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle- and synthetic aging correlations, *Applied Catalysis B*, 72 (2007) 71-81.
- [97] S.E. Wanke, P.C. Flynn, The sintering of supported metal catalysts, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 12 (1975) 93-135.
- [98] A. Winkler, D. Ferri, M. Aguirre, The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst, *Applied Catalysis B*, 93 (2009) 177-184.
- [99] F. Skoda, M.P. Astier, G.M. Pajonk, M. Primet, Effect of thermal ageing in oxidizing or reducing atmosphere on the texture and structure of palladium, copper and palladium-copper on alumina catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 55 (1995) 101-110.
- [100] P. Forzatti, L. Lietti, Catalyst deactivation, *Catalysis Today*, 52 (1999) 165-181.
- [101] K.M. Wefers, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*; ALCOA, Laboratories, Pennsylvania, USA, 1987.
- [102] P.S. Santosa, H.S. Santos, S.P. Toledob, Standard Transition Aluminas. *Electron Microscopy Studies Mat. Res.*, 3 (2000) 104-114.
- [103] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [104] J.S. Church, N.W. Cant, D.L. Trimm, Stabilisation of aluminas by rare earth and alkaline earth ions, *Applied Catalysis A* 101 (1993) 105-106.

- [105] Müller-Erlwein, Erwin, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Aufl. Wiesbaden, 2007.
- [106] C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catalysis Today*, 34 (1997) 281-305.
- [107] J.A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, Methods for Preparation of Catalytic Materials, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 477-510.
- [108] L. Mädler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis, Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 33 (2002) 369-389.
- [109] L. Mädler, W.J. Stark, S.E. Pratsinis, Flame-made ceria nanoparticles, *Journal of Materials Research*, 17 (2002) 1356-1362.
- [110] J. Seifert, G. Emig, Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen, *Chemie Ingenieur Technik*, 59 (1987) 475-484.
- [111] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1988.
- [112] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The Reflection of X-rays by Crystals. In: *Proceedings of the Royal Society of London*, Proceedings of the Royal Society of London, London, 1913.
- [113] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2012.
- [114] T. Lehmann, *UV-Vis-Spektroskopie*, Berlin, 1997.
- [115] H.H. Perkampus, *UV-VIS-spectroscopy and its applications*, Springer, 1992.
- [116] V. Barron, J. Torrent, Use of the Kubelka—Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour, *Journal of Soil Science*, 37 (1986) 499-510.
- [117] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1993.
- [118] Bergeret, G. P, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Particle Size and Dispersion Measurements*, 2008.
- [119] J. Haase, *Chemie in unserer Zeit* 26 (1992) 219.
- [120] J.D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, A. Baiker, X-ray absorption spectroscopy under reaction conditions: suitability of different reaction cells for combined catalyst characterization and time-resolved studies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 3037-3047.

- [121] J.-D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker, *Chemical Communications*, (2007) 4635.
- [122] B. Ravel, M. Newville, Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation*, 12 (2005) 537-541.
- [123] B.M. Mark, *Fundamentals and Applications of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy, Structure-Property Relations in Polymers*, American Chemical Society, (1993) 351-375.
- [124] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1983.
- [125] T.E. Westre, P. Kennepohl, J.G. DeWitt, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, A Multiplet Analysis of Fe K-Edge $1s \rightarrow 3d$ Pre-Edge Features of Iron Complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1997) 6297-6314.
- [126] P. Glatzel, A. Mirone, S.G. Eeckhout, M. Sikora, G. Giuli, Orbital hybridization and spin polarization in the resonant $1s$ photoexcitations of α -Fe₂O₃, *Physical Review B*, 77 (2008) 115133.
- [127] F. Bouree, J.L. Baudour, E. Elbadraoui, J. Musso, C. Laurent, A. Rousset, Crystal and magnetic structure of piezoelectric, ferrimagnetic and magnetoelectric aluminium iron oxide FeAlO₃ from neutron powder diffraction, *Acta Crystallographica Section B*, 52 (1996) 217-222.
- [128] E. López-Navarrete, A. Caballero, A.R. González-Elipé, M. Ocaña, Chemical state and distribution of Mn ions in Mn-doped α -Al₂O₃ solid solutions prepared in the absence and the presence of fluxes, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 3057-3062.
- [129] M. Tepluchin, M. Casapu, A. Boubnov, H. Lichtenberg, D. Wang, S. Kureti, J.-D. Grunwaldt, Fe and Mn-based catalysts Supported on γ -Al₂O₃ for CO Oxidation under O₂-rich conditions, *ChemCatChem* 6 (2014) 1763-1773.
- [130]] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [131] M. Ferrandon, J. Carnö, S. Järås, E. Björnbom, Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation, *Applied Catalysis A*, 180 (1999) 141-151.
- [132] L. Mädler, Liquid-fed Aerosol Reactors for One-step Synthesis of Nano-structured Particles, *KONA*, (2004) 107-120.

- [133] R. Strobel, A. Baiker, S.E. Pratsinis, Aerosol flame synthesis of catalysts, *Advanced Powder Technology*, 17 (2006) 457-480.
- [134] A.J. Gröhn, S.E. Pratsinis, K. Wegner, Fluid-particle dynamics during combustion spray aerosol synthesis of ZrO_2 , *Chemical Engineering Journal*, 191 (2012) 491-502.
- [135] J.M. Mäkelä, H. Keskinen, T. Forsblom, J. Keskinen, Generation of metal and metal oxide nanoparticles by liquid flame spray process, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 2783-2788.
- [136] N. Shah, S. Pattanaik, F.E. Huggins, D. Panjala, G.P. Huffman, XAFS and Mössbauer spectroscopy characterization of supported binary catalysts for nonoxidative dehydrogenation of methane, *Fuel Processing Technology*, 83 (2003) 163-173.
- [137] T.A. Krieger, K. Vezetéknév, High-temperature XRD studies of the phase transformations in a MnO_2 catalyst for deep oxidation of hydrocarbons, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 75 (2002) 141-146.
- [138] H. Dong, M. Xie, J. Xu, M. Li, L. Peng, X. Guo, W. Ding, Iron oxide and alumina nanocomposites applied to Fischer-Tropsch synthesis, *Chemical Communications*, 47 (2011) 4019-4021.
- [139] K. Klier, K. Kuchynka, Carbon monoxide oxidation and adsorbate-gas exchange reactions on MnO_2 -based catalysts, *Journal of Catalysis*, 6 (1966) 62-71.
- [140] H. Yu, P.C. Gibbons, K.F. Kelton, W.E. Buhro, Heterogeneous Seeded Growth: A Potentially General Synthesis of Monodisperse Metallic Nanoparticles, *Journal of American Chemical Society*, 123 (2001) 9198-9199.
- [141] J.S. Walker, G.I. Straguzzi, W.H. Manogue, G.C.A. Schuit, Carbon monoxide and propene oxidation by iron oxides for auto-emission control, *Journal of Catalysis*, 110 (1988) 298-309.
- [142] S. Scirè, C. Crisafulli, S. Minicò, G.G. Condorelli, A. Di Mauro, Selective oxidation of CO in H_2 -rich stream over gold/iron oxide: An insight on the effect of catalyst pretreatment, *Journal of Molecular Catalysis A*, 284 (2008) 24-32.
- [143] R. Venkatachlam, J.C. Kuriacose, Interactions in iron oxide alumina catalysts, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 41 (1973) 63-72.
- [144] P.G. Tsyrlnikov, S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, A.I. Boronin, S.V. Koscheev, T.G. Starostina, A.V. Bubnov, E.N. Kudrya, Phase transformations in the thermoactivated $MnO_x-Al_2O_3$ catalytic system, *Journal of Molecular Catalysis A*, 179 (2002) 213-220.

- [145] D.M. Fernandes, A. Alcover Neto, M.J.B. Cardoso, F.M.Z. Zotin, Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation, before and after aging, *Catalysis Today*, 133–135 (2008) 574-581.
- [146] E. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (eds.), *Handbook of heterogenous catalysis*, Vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [147] F. Rohr, S.D. Peter, E. Lox, M. Kögel, A. Sassi, L. Juste, C. Rigau, G. Belot, P. Gélin, M. Primet, On the mechanism of sulphur poisoning and regeneration of a commercial gasoline NO_x-storage catalyst, *Applied Catalysis B* 56 (2005) 201-212.
- [148] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Interaction of Sulfur with Well-Defined Metal and Oxide Surfaces: Unraveling the Mysteries behind Catalyst Poisoning and Desulfurization, 32 (1999) 719-728.
- [149] R. Strobel, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-made Pd/La₂O₃/Al₂O₃ nanoparticles: thermal stability and catalytic behavior in methane combustion *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 605-610.
- [150] M. Tepluchin, D.K. Pham, M. Casapu, L. Mädler, S. Kureti, J.-D. Grunwaldt, Influence of single- and double-flame spray pyrolysis on the structure of MnO_x/γ-Al₂O₃ and FeO_x/γ-Al₂O₃ catalysts and their behaviour in CO removal under lean exhaust gas conditions, *Catalysis Science and Technology* 5 (2015) 455-464.
- [151] J. Pérez-Ramírez, J.C. Groen, A. Brückner, M.S. Kumar, U. Bentrup, M.N. Debbagh, L.A. Villaescusa, Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5, *Journal of Catalysis*, 232 (2005) 318-334.
- [152] F. Fan, K. Sun, Z. Feng, H. Xia, B. Han, Y. Lian, P. Ying, C. Li, From Molecular Fragments to Crystals: A UV Raman Spectroscopic Study on the Mechanism of Fe-ZSM-5 Synthesis, *Chemistry – A European Journal*, 15 (2009) 3268-3276.
- [153] M.C. Heine, L. Mädler, R. Jossen, S.E. Pratsinis, Direct measurement of entrainment during nanoparticle synthesis in spray flames, *Combustion and Flame*, 144 (2006) 809-820.
- [154] J. Baltrusaitis, J.H. Jensen, V.H. Grassian, FTIR Spectroscopy Combined with Isotope Labeling and Quantum Chemical Calculations to Investigate Adsorbed Bicarbonate Formation Following Reaction of Carbon Dioxide with Surface Hydroxyl Groups on Fe₂O₃ and Al₂O₃, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 12005-12016.
- [155] A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of oxide catalyst surfaces*, John Wiley and Sons, England, 2003.

- [156] S. Wagloehner, D. Reichert, D. Leon-Sorzano, P. Balle, B. Geiger, S. Kureti, Kinetic modeling of the oxidation of CO on Fe₂O₃ catalyst in excess of O₂, *Journal of Catalysis*, 260 (2008) 305-314.
- [157] S.E. Voltz, C.R. Morgan, D. Liederman, S.M. Jacob, Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts, *Product Research and Development*, 12 (1973) 294-301.
- [158] K.S. Abdel Halim, M.H. Khedr, M.I. Nasr, A.M. El-Mansy, Factors affecting CO oxidation over nanosized Fe₂O₃, *Materials Research Bulletin*, 42 (2007) 731-741.
- [159] S.M. Eyubova, V.D. Yagodovskii, The oxidation of carbon monoxide on a catalyst with a spinel structure containing Mg ferrite, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 81 (2007) 544-548.
- [160] D.A. Tompsett, S.C. Parker, P.G. Bruce, M.S. Islam, Nanostructuring of β-MnO₂: The Important Role of Surface to Bulk Ion Migration, *Chemistry of materials*, 25 (2013) 536-541.
- [161] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlogl, Bulk and surface phases of iron oxides in an oxygen and water atmosphere at low pressure, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (2001) 1114-1122.
- [162] V. Galvita, L.K. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, The CO adsorption on a Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalyst studied by TPD, isotope exchange and FTIR spectroscopy, *Journal of Molecular Catalysis A*, 283 (2008) 43-51.
- [163] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts and Engineering, 106 (2006) 4044.
- [164] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A*, 407 (2011) 1-19.
- [165] B. Lampp, Dieter Rothe, Christian Pastoetter, Reinhard Lämmermann, E. Jacob, Oxymethylene ethers as diesel fuel additives of the future MTZ worldwide *eMagazine* 72 (2011) 34-38.

Nomenklatur

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BET	Brauner, Emmet, Teller
cpsi	Engl.: Cells per square inch, Kanaldichte der Wabenkörper
DFSP	Engl.: double flame spray pyrolysis, Zweiflammensprühpyrolyse
DOC	Engl.: Diesel oxidation catalyst, Dieseloxidationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
DRIFTS	Engl.: diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier- Transformations-Spektroskopie
EDX	Engl.: Energy dispersive x-ray spectroscopy, Energiedispersive Röntgenspektroskopie
SFSP	Engl.: single flame spray pyrolysis, Flammensprühpyrolyse
EXAFS	Engl.: Extended X-ray Absorption Fine Structure, Röntgen- Feinstruktur-Absorptionsspektroskopie
FWHM	Engl.: full width at half maximum, Halbwertsbreite
GHSV	Engl.: gas hours space velocity, Raumgeschwindigkeit
HAADF	Engl.:high angle angular dark field Dunkelfeld-Detektor
IWI	Engl.: Incipient Wetness Impregnation, Trockenimprägnierung
LK	Linearkombination
PM	Particulate matter, Feinstaub
RM	Reaktionsmischung
SCR	Engl.: selective catalytic reduction. Selektive katalytische Reduktion

STEM	Engl.: Scanning, Transmissionselectronenmicroscopy Transmissionselektronenmikroskopie
TPR	Temperatur Programmierte Reduktion
UV-Vis	UV - Vis Spektroskopie
XANES	Engl.: X - ray Absorption Near-edge Structure, Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie
XAS	Engl.: X - ray absorption spectroscopy, Röntgenabsorptionsspektroskopie
XRD	Engl.: X - ray diffraction, Röntgendiffraktometrie

Symbole

Symbol	Bedeutung
R	Charakteristische Katalysatorlänge
k	Geschwindigkeitskonstante
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient
c	Konzentration
R	Charakteristische Katalysatorlänge
ε	Porositätsfaktor
τ	Labyrinthfaktor
L	Partikelgröße
K	Scherrer-Konstante
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlen
β	Halbwertsbreite,
θ	Beugungswinkel
V_m	molares Gasvolumen
\dot{V}	Gasstrom
r	Reaktionsrate
n_{Me}	Molzahl der aktiven Komponente
C_{WP}	Weisz-Prater-Faktor
η	Katalysatorwirkungsgrad
Φ_S	Thiele-Modul

Publikationen

- [1] M. Tepluchin, M. Casapu, A. Boubnov, H. Lichtenberg, D. Wang, S. Kureti, J.-D. Grunwaldt, "Fe and Mn-based catalysts supported on γ -Al₂O₃ for CO-Oxidation under O₂ rich conditions", Chemcatchem, 6 (2014) 1763-1773.
- [2] M. Tepluchin, M. Casapu, D.K. Pham, L. Mädler, S. Kureti, J.-D. Grunwaldt, "Influence of single and double flame spray pyrolysis on the structure of MnOx/ γ -Al₂O₃ and FeOx/ γ -Al₂O₃ catalysts and their behaviour in CO removal under lean exhaust gas conditions.", Catal. Sci. Technol., 5 (2015) 455-464.
- [3] M. Tepluchin, M. Casapu, S. Kureti, J.-D. Grunwaldt, "Effect of hydrothermal ageing on the CO-Oxidation activity of manganese and iron oxide catalysts", Catalysis Today, CATTOD-D-14-00593.