

# **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. 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. Mangold, M. Sc. Boubnov, Dr. Casapu und Dr. Doronkin für die Unterstützung bei der Durchführung von XAS-Experimenten.

Dr. Lichtenberg für das Korrekturlesen 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.

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

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

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
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 zur 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	Einfluß von externem und internem Stofftransport .....	18
1.3	Ziele der Arbeit.....	22
<b>2</b>	<b>Methoden und Charakterisierungstechniken.....</b>	<b>23</b>
2.1	Präparationsmethoden für Katalysatoren .....	23
2.1.1	Trockenimprägnierung .....	23
2.1.2	Flammensprühpyrolyse .....	24
2.1.3	Zweiflammensprühpyrolyse.....	27
2.1.4	Präparation von Wabenkörper-beschichteten Katalysatoren .....	28
2.2	Charakterisierung der Katalysatoren .....	30

2.2.1	N <sub>2</sub> -Physisorption.....	30
2.2.2	Röntgendiffraktometrie .....	30
2.2.3	UV-Vis-Spektroskopie .....	31
2.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	32
2.2.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	33
2.2.6	H <sub>2</sub> -Temperaturprogrammierte Reduktion .....	35
2.2.7	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie ..	36
2.3	Katalytische Aktivitätsmessungen.....	37
2.3.1	Katalysatoralterung .....	40
<b>3</b>	<b>Vergleich von konventionell- und mittels Flammensprühpyrolyse</b>	
	<b>hergestellten Katalysatoren.....</b>	<b>42</b>
3.1	Katalytische Aktivität der konventionell hergestellten Katalysatoren.....	42
3.2	Katalytische Aktivität der mittels Flammensprühpyrolyse - synthetisierten	
	Katalysatoren .....	50
3.3	Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren .....	52
3.3.1	Röntgendiffraktometrie .....	53
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie.....	56
3.3.3	H <sub>2</sub> -Temperaturprogrammierte Reduktion .....	58
3.3.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	60
3.4	Diskussion der Ergebnisse.....	66
<b>4</b>	<b>Transfer der Pulverkatalysatoren auf Wabenkörper.....</b>	<b>70</b>
4.1	Katalytische Aktivität der Katalysatoren an Wabenkörpern.....	70
4.2	Diskussion der Ergebnisse.....	72
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zur Stabilität der Katalysatoren.....</b>	<b>73</b>
5.1	Hydrothermale Alterung der Pulverkatalysatoren.....	73
5.2	Hydrothermale Alterung an Wabenkörpern .....	75

5.3	Katalytische Aktivität der SO <sub>2</sub> -behandelten Katalysatoren .....	78
5.4	Charakterisierung der gealterten Katalysatoren .....	79
5.4.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	79
5.4.2	Transmissionselektronenmikroskopie.....	81
5.4.3	Röntgendiffraktometrie .....	83
5.4.4	N <sub>2</sub> -Physisorption.....	85
5.5	Diskussion der Ergebnisse.....	87
<b>6</b>	<b>Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren.....</b>	<b>90</b>
6.1	Katalytische Aktivität der Zweiflammensprühpyrolyse-synthetisierten Katalysatoren .....	90
6.2	Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren .....	93
6.2.1	Röntgendiffraktometrie .....	93
6.2.2	N <sub>2</sub> -Physisorption.....	94
6.2.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	93
6.2.4	UV-Vis-Spektroskopie .....	96
6.3	Einfluss von Precursor und Lösungsmittel.....	99
6.4	Diskussion der Ergebnisse.....	100
6.5	Kinetische Untersuchungen am Eisenoxid-basierten Katalysator .....	102
6.5.1	Oberflächenadsorbate (DRIFTS-Untersuchungen).....	104
6.6	Diskussion der Ergebnisse.....	105
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>	<b>107</b>
<b>8</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>110</b>
	<b>Nomenklatur</b>	
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>i</b>
	<b>Symbole</b>	<b>ii</b>



## Zusammenfassung

Ziele dieser Arbeit waren die Synthese von auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geträgerten Cer-, Mangan- und Eisenoxid-Katalysatoren, Untersuchung deren strukturellen Eigenschaften und die Durchführung katalytischer Tests in Bezug auf die Oxidation von Kohlenmonoxid in sauerstoffreicher Atmosphäre. Darüber hinaus wurde die Stabilität der Katalysatoren unter hydrothermalen Bedingungen evaluiert. Die Präparation der Katalysatoren erfolgte 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 Diesellabgas auf ihre katalytische Aktivität getestet. Als Referenzkatalysatoren wurden auch reine Cer-, Eisen- und Manganoxid-Katalysatoren sowie der reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger eingesetzt.

Die Mangan- und Eisenoxid-haltigen Katalysatoren zeigten 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 weisen insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 250 °C eine viel versprechende katalytische Aktivität auf, während Manganoxide bei gleichen Reaktionsbedingungen bereits bei 150 °C CO-Umsätze von über 50% erreichten. Mit steigender Metallbeladung zeigten die Katalysatoren eine höhere Effizienz; so konnte bei Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit einer Mn-Beladung von 20 Gew.-% 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit hohem Mangangehalt auf  $\text{MnO}_2$  als aktive Phase hin. Dieses Ergebnis konnte durch XAS bestätigt werden. Weiterhin ist die Bildung der Phase durch die Kalzinier-temperatur steuerbar. So liegt bei 500 °C  $\text{MnO}_2$  vor, während bei 600 °C eine  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -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 Präparationsmethode angewendet, die sogenannte Flammensprühpyrolyse. Diese basiert auf der Verbrennung von in organischen Lösungsmitteln gelösten Precursoren in einer Flamme und erlaubt eine einstufige Präparation. Auf diese Weise wurden hochdispergierte Mangan- und Eisenoxid-Partikeln mit einer Metallbeladung von 20 Gew.-% mit Partikelgrößen von ca. 5-15 nm hergestellt.

Weiterhin konnte mittels XAS und XRD gezeigt werden, dass die Flammensprühpyrolyse Katalysatoren mit Mangan- bzw. Eisenoxid-Phasen in verschiedenen Oxidationsstufen liefert. Außerdem wurden bei dieser Methode Hinweise auf die Ausbildung von Spinell-ähnlichen Einschlussverbindungen mit dem Trägermaterial gefunden, welche vermutlich die Aktivität der Katalysatoren vermindern. Wie die katalytischen Tests zeigten, ist dies insbesondere für die niedrigbeladenen Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 Zweiflammensprühpyrolyse (*engl. double flame spray pyrolysis*, DFSP, im Folgenden als DF bezeichnet) 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger vorliegen, sodass Einschlussverbindungen vermieden werden können. Allerdings haben die DF-synthetisierten Katalysatoren aufgrund der erhöhten Temperatur in zwei Flammen eine um ca. 20% verringerte BET-Oberfläche, wodurch ihre katalytische Effizienz beeinträchtigt wird.

Die Untersuchungen der katalytischen Aktivität unter realitätsnahen Bedingungen fanden an den aktivsten Fe- bzw. Mn-basierten Katalysatoren mit einer Beladung von 20 Gew.-% und den reinen Metalloxiden statt. Hierzu wurden die pulverförmigen Katalysatoren auf technisch relevante Wabenkörper aufgebracht und bei Raumgeschwindigkeiten von bis zu 60.000h<sup>-1</sup> getestet. Dabei wurde für die Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 in Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger als auch für Mangan- bzw. Eisenoxid beobachtet.

Schließlich wurde der Einfluss von  $\text{SO}_2$  exemplarisch an den effektivsten  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren untersucht. Bei mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren führte die Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  zu einem geringen Aktivitätsverlust von ca. 15%. Im Gegensatz zu dem mittels IWI-synthetisierten Katalysator konnte die Aktivität des mittels FSP-hergestellten  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators nach der Regeneration bei 700 °C unter Sauerstoffüberschuss nahezu vollständig wiederhergestellt werden. Dies könnte auf die bessere Dispersion der Mn Oxid-Spezies zurückzuführen sind und zeigt eines der Vorteile von FSP als Präparationsmethode auf.

Die Aktivität der effizientesten Katalysatoren,  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Manganbeladung von 20 Gew.-% sowie des reinen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , wurden mit einem  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Referenzkatalysator mit einer Pt-Beladung von 4 Gew. % verglichen. Hierzu wurde die Aktivität der mittels IWI- Methode synthetisierten Referenz-Probe am Wabenkörper unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Manganoxid-basierte Probe vermessen. Die bei 150 °C berechneten Turn-Over-Frequencies (TOF) für alle drei Katalysatoren zeigen, dass die Effizienz des reinen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Katalysators um zwei Größenordnungen, die des  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Katalysators Mangan um vier Größenordnungen un-

ter der des Pt-basierten Katalysators liegt, welches jedoch durch eine höhere Manganbeladung zumindestens teilweise kompensiert werden kann.

## Summary

The objective of this work is the synthesis and a systematic characterization of supported Ce, Mn and Fe oxide catalysts for CO oxidation under O<sub>2</sub> 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 under the same conditions) with better performance at high loadings), e.g. for 20 wt.% Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 95% conversion could be reached at 250 °C. However, the presence of 10 Vol.-% of H<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub>O.

X-ray diffraction (XRD) results show that MnO<sub>2</sub> is the active phase of Mn based catalysts with a high CO oxidation activity. 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 MnO<sub>2</sub> is formed, whereas at 600 °C Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is present.

As shown by transmission electron microscopic (TEM) and XRD studies, conventional incipient wetness impregnation leads to formation of inhomogeneous, agglomerated particles in the catalyst samples. 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 components ( $\text{MnO}_x$  and  $\text{FeO}_x$ ) 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 (in the following denoted DF) was included in collaboration with Prof. Madler (TU Bremen). DF is based on the combustion of organic precursor solutions in two separate flames and leads to formation of separate Fe, Mn oxides and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases. Unfortunately the catalysts prepared by DF have a ca. 20% lower 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 as 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 at high gas hourly space velocities (GHSV) up to  $60.000\text{h}^{-1}$ . The results of this work show that this step leads to a decrease in performance of supported  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, while pure Mn catalysts on monoliths show conversions about 90% 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  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . In contrast, FSP prepared catalyst shows an improved stability. Nevertheless, in both

cases deactivation takes place due to phase transformation of  $\text{MnO}_x$  and  $\text{FeO}_x$  as well as sintering of carrier and Mn and Fe oxide phases.

Finally, the influence of sulfur containing components was investigated on the two most active Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts. The treatment in the presence of  $\text{SO}_2$  in the feed gas leads to a slight decrease (ca. 15%) of catalytic activity for both the IWI and FSP derived catalysts, thus independent on the preparation method. In contrast to IWI prepared sample, the FSP prepared 20 wt.% Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst could be regenerated in  $\text{O}_2$  atmosphere at 700 °C. This could be due to highly dispersed Mn oxide species and shows the advantages of FSP as preparation method.

The activity of the most efficient 20 wt.% Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst as well as pure  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  prepared by FSP have been compared with the catalytic activity of a reference 4 wt.% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst prepared by IWI.

The comparison of the turnover frequencies (TOF) calculated at 150 °C shows a four orders of magnitude lower activity of 20 wt.% Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst and two orders of magnitude lower activity of pure  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  catalysts relative to the Pt catalyst. This can at least partially be compensated by a higher loading of the Mn-based catalyst.

## 1 Einleitung

Der Kraftfahrzeugbestand, die Anzahl der stationären Verbrennungsanlagen sowie der Schiffsverkehr sind in den letzten Jahrzehnten stetig gestiegen und hatten einen enormen Anstieg an Emissionen zur Folge. Um dem entgegenzuwirken, wurden 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 ( $\text{NO}_x$ ) und Blei auf ein Zehntel der Emissionswerte von 1969 zu verringern. Die zunehmende Verbrennung von Energieträgern, die auf fossilen Rohstoffen basieren, ließ die Schadstoffkonzentration in der Luft weiter ansteigen und führte zu weiteren Umweltschäden. Daraufhin folgte 1977 die erste  $\text{NO}_x$ -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 Schadstoffe wie CO, HC,  $\text{NO}_x$  und PM (particulate matter). Ein wichtiger Betriebsparameter beim Verbrennungsmotor ist die Luftzahl  $\lambda$  (Abb. 1-1), die das Verhältnis 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  $\text{NO}_x$ -Entstehung, die sich umgekehrt proportional zur CO-Bildung verhält.

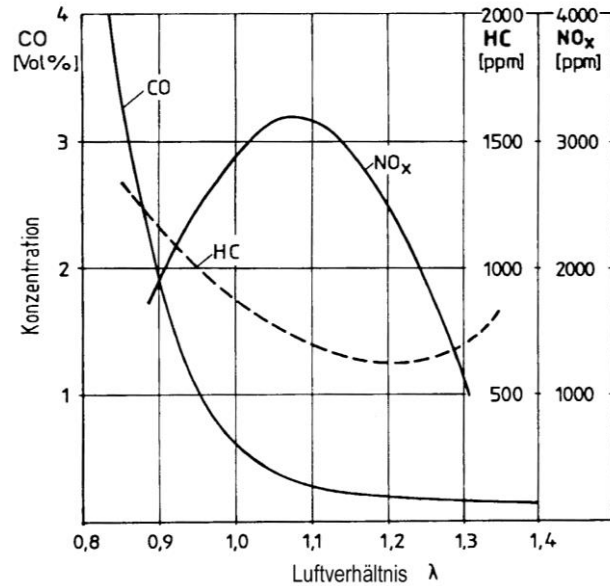


Abb. 1-1. Schadstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Luftzahl  $\lambda$  [2].

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 <sub>x</sub> [g/km]	NO <sub>x</sub> [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 der Abgasrückführung und genauen Anpassung der Gemischzusammensetzung an dem Motorbetriebszustand bereits deutlich reduziert werden [5]. Allerdings reichen diese Maßnahmen nicht zur Einhaltung heute geltender Abgasgrenzwerte aus, sodass weitere Maßnahmen zur Abgas-



nachbehandlung notwendig sind. In Abb. 1-2 ist ein Beispiel des Abgasnachbehandlungssystems eines Diesel-betriebenen Motors dargestellt. Dabei werden mehrere Katalysatoren hintereinander geschaltet. In unmittelbarer Nähe des Motors, welcher unter mageren Bedingungen betrieben wird, sind für die Oxidationsreaktionen zuständige Dieseloxydationskatalysator (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  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NO}_2$ , welches bei der Ruß-Oxidation im nachgeschalteten DPF eine wichtige Rolle spielt und außerdem an weiterer Reduktion von  $\text{NO}_x$  teilnimmt. Im Anschluss befindet sich das System für die Selektive Katalytischen Reduktion (SCR), welches die Reduktion der  $\text{NO}_x$  übernimmt. Hierzu wird Ammoniak als Reduktionskomponente eingesetzt, welches aus separat zugeführter 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.

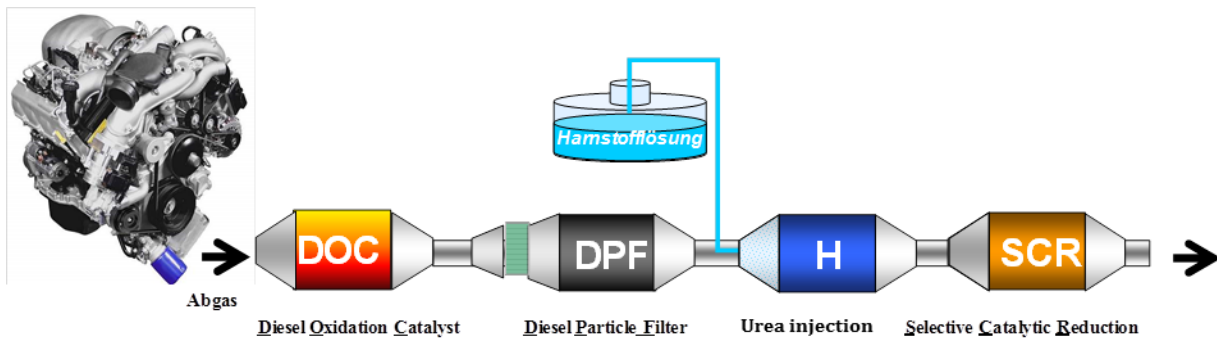


Abb. 1-2. Aufbau eines Abgasnachbehandlungssystems bei einem Dieselmotor.

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].

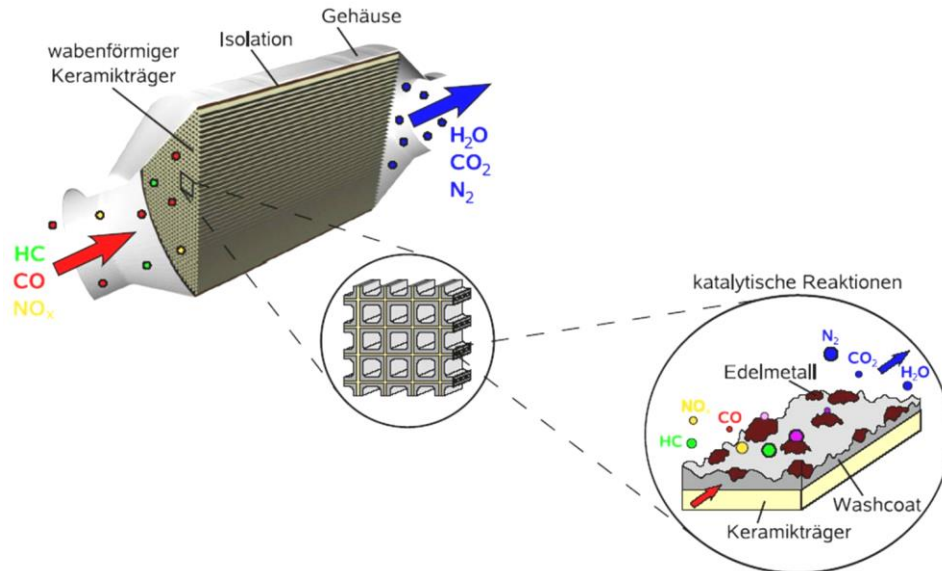


Abb. 1-3. Aufbau eines typischen Abgaskatalysators. Bild entnommen aus [11].

## 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 untersucht worden [24, 25]. Eine gute katalytische Aktivität von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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  $0\text{ }^\circ\text{C}$  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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  auf dem SBA-15-Träger und anderen Substraten erhalten.

Im Vergleich zu Kobalt-haltigen Katalysatoren gibt es nur wenige Arbeiten zu CO-Oxidation an  $\text{CuO}_x$ -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  $200\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$  von Jernigan et al. [33] untersucht. Huang et al. berichtete über die hohe katalytische Aktivität von  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter sauerstoffreichen und armen Bedingungen [34]. Neben Cu- und Co- wurden auch Ni-Oxide von You et al. [35] bezüglich ihres CO- und  $\text{CH}_4$ -Oxidationspotentials im Temperaturbereich von  $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$  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<sub>x</sub>-Minderung in Pkw-Dieselabgas für die Selektive Katalytische Reduktion durchgesetzt haben und für die simultane NO<sub>x</sub>- und N<sub>2</sub>O-Entfernung bei Salpetersäureanlagen in Betracht gezogen werden (EnviNO<sub>x</sub>-Verfahren) [37]. Zudem sind Eisenoxid-Materialien auch als effektive Katalysatoren bei der Oxidation von höheren Alkoholen [38], der Ruß-Oxidation [39] und für die CO- und CH<sub>4</sub>-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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>-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: Mn ≤ MnO<sub>2</sub> < Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45]. Beispielsweise zeigt mittels Imprägnierung hergestelltes Manganoxid an Yttrium-dotiertem ZrO<sub>2</sub> gute katalytische Aktivität in CO- und CH<sub>4</sub>-Oxidation [46]. Hu et al. [47] zeigten, dass Manganoxid auf SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> sehr aktiv in der CH<sub>4</sub>-Oxidation ist. MnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren wurden weiterhin für die Dehydrierung von Ethylbenzol angewendet [48]. Frey und Iablokov et al. [49] berichteten über die hohe katalytische Aktivität in der CO-Oxidation vom ungeträgerten nicht stöchiometrischen MnO<sub>x</sub>, welches mittels thermischer Zersetzung von Manganoxalat hergestellt wurde. Neben reinen Oxiden bzw. auf Trägermaterialien aufgebrachten 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, O<sub>2</sub> Überschuss bei 300 °C.*

Metall bzw. Metalloxid	Relative Aktivität
Pd	500
Pt	100
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80
Au	15
MnO <sub>2</sub>	4,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 Nassimprägnierung, wird die Herstellung mittels Flammensprühpyrolyse um viele Präparations-schritte 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren hohe katalytische Aktivität in der enantioselektiven Hydrierung [55]. Dillon et al. [56] berichteten über NiO-, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und CoO<sub>x</sub>-Materialien, welche mittels FSP-Methode hergestellt wurden und für das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhrchen genutzt werden können. 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 die hoch dispergierten, homogenverteilten 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 sollten. Auf den Aufbau der Apparatur 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysators, der als NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysator (NSR) eingesetzt wird. Dabei konnte die Ausbildung von BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, welches nur eine geringe NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität zeigt, verhindert werden [60]. In einer weiteren Arbeit konnte mittels dieses modifizierten Ansatzes die Ausbildung von CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 aus. 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 zur 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·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>). Weitere gebräuchliche keramische Materialien sind Siliziumcarbid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Siliziumnitrid, 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<sup>-2</sup>) 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-, Ti-

tan- und Siliziumoxiden sowie Aktivkomponenten und weist eine spezifische Oberfläche von bis zu  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  auf [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 bimetallischen kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren untersucht. Dabei zeigte sich eine klare Deaktivierung der behandelten Proben, bei der ihre Eigenschaften wie die light-off Temperatur, bei der die katalytische Reaktion startet, die spezifische Oberfläche und die Dispersion des Metalls enorm beeinträchtigt wurden und zu einer verminderten katalytischen Aktivität führten. Stenbom et al. [65] untersuchten den Einfluss der Alterung an Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 werden: eine milde Deaktivierung infolge der Abnahme der Menge isolierter Spezies als Ergebnis der Partikelmigration und eine viel stärkere Deaktivierung als Resultat einer Agglo-

meratbildung [66]. Fujimura et al. [67] berichteten über die Ausbildung von Spinellverbindungen in Folge der Temperaturbehandlung von oxidischem Fe auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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  $900\text{ }^\circ\text{C}$  in eine stabile  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Phase mit hoher katalytischen Aktivität umgewandelt wurden, während Mn-basierte Katalysatoren relativ resistent gegenüber Sinterungsprozessen sind und selbst bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  eine stabile Struktur zeigten [69]. Bulavchenko et al. [70] zeigten die Ausbildung von Mn-Aluminat während der Behandlung der Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  unter sauerstoffreichen Bedingungen, welche zum Aktivitätsverlust führte. Beim Erhöhen der Temperatur auf über  $950\text{ }^\circ\text{C}$  wurde ein Übergang von Mn-Aluminat zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet, welches die katalytische Aktivität des Katalysators erneut steigerte. Casapu et al. berichteten über die Ausbildung von Bariumaluminat in Pt/Ba- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , welcher als NSC angewendet wird [71].

Bekannterweise gehört Schwefel ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) zu den am 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  $\text{SO}_2$  im Gasstrom beobachtet. Sowohl von Mulk et al. [74] als auch von Mc Williams et al. [75] wurde über die Möglichkeiten das so gebildete  $\text{MnSO}_4$  bei Temperaturen über  $800\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2$ - oder  $\text{O}_2$ -Atmosphäre zu zersetzen berichtet. Dabei fand in Abhängigkeit von der Atmosphäre eine Phasenumwandlung zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und entsprechend zu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  statt.



## 1.2 Grundlagen zur Struktur der Übergangsmetalloxide, Deaktivierungsmechanismen und zur 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  $\text{MnO}_2$ . 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 Manganozit ( $\text{MnO}$ ) und Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). Die Übersicht über die verschiedenen Manganoxid-Modifikationen ist in Abb. 1-4 gegeben.

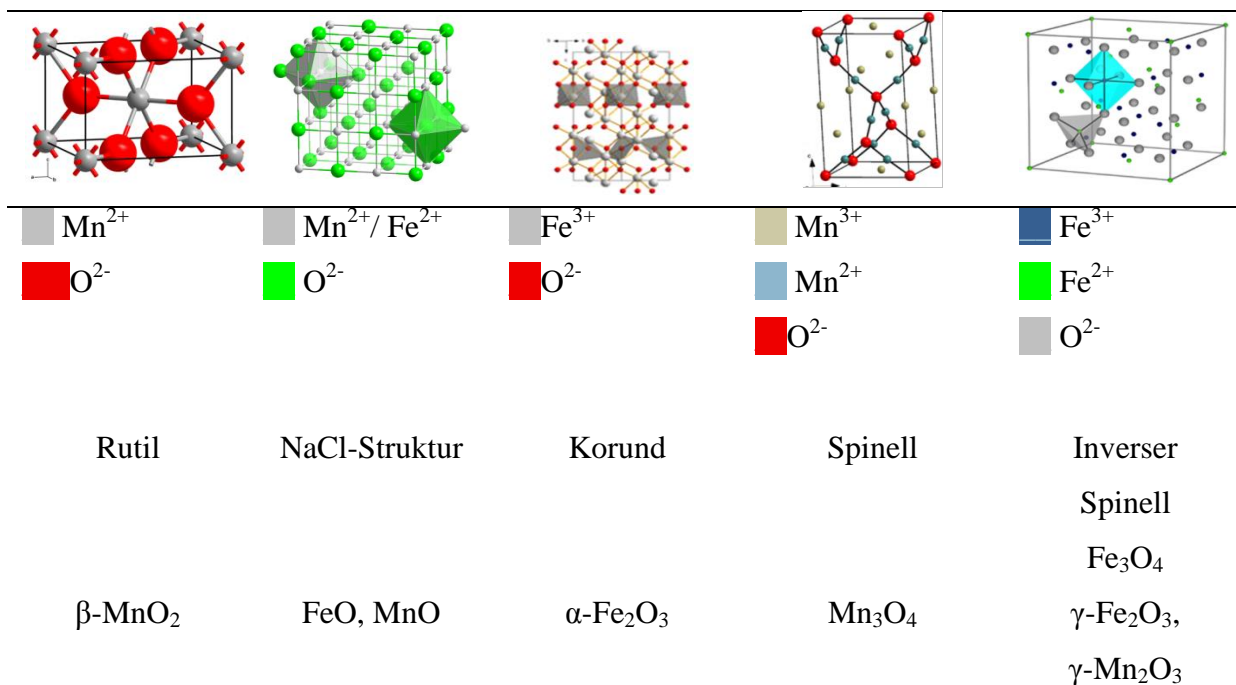


Abb. 1-4. Modifikationen von Mangan- und Eisenoxiden mit typischen Vertretern der jeweiligen Struktur [76, 77]. Das Bild wurde aus [78] entnommen.

Wird Braunstein an der Luft erhitzt, so bildet sich das  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen von  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Die  $\alpha$ -Form besitzt eine Struktur aus verzerrten  $\text{MO}_6$ -Oktaedern [76]. Dabei bilden die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen eine kubisch dichteste Packung (kdp), in der  $\frac{3}{4}$  der Tetraeder-Lücken von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eingenom-

men werden. Die  $\gamma$ -Form des Mangan(III)oxids ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) entspricht der Struktur des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Bei weiterem Erhitzen bis auf  $900\text{ }^\circ\text{C}$  wird  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  gebildet.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  gehört zu der Klasse der Spinelle, in der die Tetraederplätze der kdp von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen besetzt werden. Die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen verteilen sich auf doppelt so viele durch Jahn-Teller-Effekt verzerrte 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  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , wobei bei Temperaturen oberhalb  $250\text{ }^\circ\text{C}$  erst  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  als Intermediat gebildet wird [79]. Oberhalb von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine Reduktion zu  $\text{MnO}$  beobachtet. Im zweiten Schritt findet die Reduktion des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu  $\text{MnO}$  statt. Erst bei Temperaturen oberhalb von  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  wird das  $\text{MnO}$  zu metallischem  $\text{Mn}$  reduziert. Wie von Hu et al. [47] demonstriert, 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

Von Eisen gibt es drei Oxide:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Abb. 1-4). Das Eisenmonoxid ( $\text{FeO}$ ) ist nur oberhalb  $560\text{ }^\circ\text{C}$  stabil und kristallisiert in der NaCl-Struktur, d.h. in einer kubisch dichtesten Packung von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen alle Oktaederlücken besetzen.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  findet man in der Natur als Magnetit (Magnetit) mit einer inversen Spinell-Struktur.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erhält. Die dritte Form ist das schwarze, kubische, ferrimagnetische  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , das sich durch vorsichtiges Oxidieren von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit  $\text{O}_2$  gewinnen lässt. Die wichtigsten Modifikationen des Eisen(III)oxids sind jedoch das  $\alpha$ - und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Während sich die Struktur des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ableiten lässt, ist die Struktur von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ähnlich zu Korund, in welchem die Sauerstoff-Ionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp) bilden. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -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  $\text{H}_2$ -Reduktionen oberhalb  $570^\circ\text{C}$  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 ab, das wahrscheinlich durch starke Wechselwirkungen mit dem Träger auch oberhalb von  $570^\circ\text{C}$  stabil ist [86].

### 1.2.3 Spinelle und Perowskite

Neben bereits beschriebenen Oxiden, sind binäre Verbindungen von Eisen und Mangan mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erwähnen. Hercynit mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  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  $700^\circ\text{C}$  eine Spinellstruktur mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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-Vertreters  $\text{CaTiO}_3$  ableiten. Aufgrund des zu kleinen Radius der  $\text{Ca}^{2+}$ -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 eine geringe spezifische Oberfläche vorweisen, trägerfixierte Materialien eingesetzt. Dabei liegen die aktiven Komponenten hochdispergiert vor, wodurch ein besserer Zugang der reagierenden Stoffe durch Vergrößerung der Oberfläche gewährleistet wird. Außerdem wird 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Zeolithe sowie Aktivkohle.

Das Aluminiumoxid kommt in der Natur als Mineral Korund vor ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), dabei bilden die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen die kubisch dichteste Kugelpackung, während  $\text{Al}^{3+}$ -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  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Diese Modifikation des Aluminiumoxids bildet eine defekte Spinellstruktur, bei der die vorhandenen Lücken statistisch von  $\text{Al}^{3+}$ -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  $800\text{ }^\circ\text{C}$  aus, die von den Reaktionsbedingungen abhängig ist [89].

Aufgrund der ähnlich großen Ionenradien von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{3+}$  können diese bei bestimmten Bedingungen gegen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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 (Abb.1-5). 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. Kohlenstoffablagerung, SiO <sub>2</sub> Abb. 1-5 A)	z.B. Abrieb /

Bei der Deaktivierung von Autoabgaskatalysatoren, welche in der Nähe des Motors eingebaut sind, spielt die Temperatur eine wichtige Rolle [89, 96- 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 den Dieseloxydationskatalysator bei ca. 600 °C und für den Dreiwegekatalysator bei ca. 1000 °C. Ferner können bei diesem Prozess infolge einer Feststoff-Feststoff-Reaktion die auf dem Träger aufbrachten 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 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 eine Umwandlung der kristallinen Phase des Trägers in eine andere.

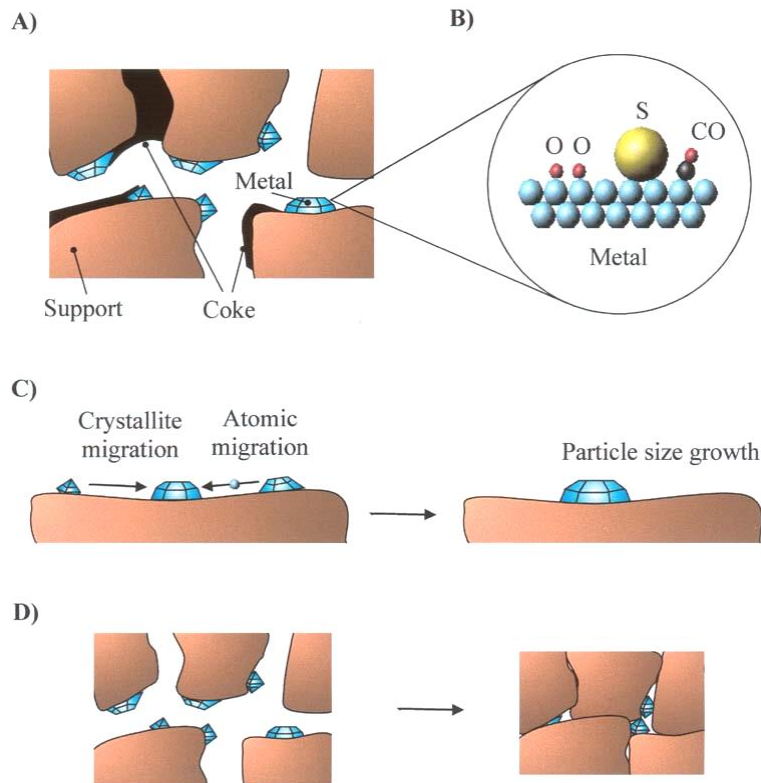


Abb. 1-5. Deaktivierungsmechanismen bei Abgaskatalysatoren; a) Kohlenstoffablagerung, b) Vergiftung durch Schwefel, c) und d) Sinterung. Das Bild wurde aus [94] entnommen. Details sind in [21, 95] zu finden.

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  $900\text{ °C}$  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].

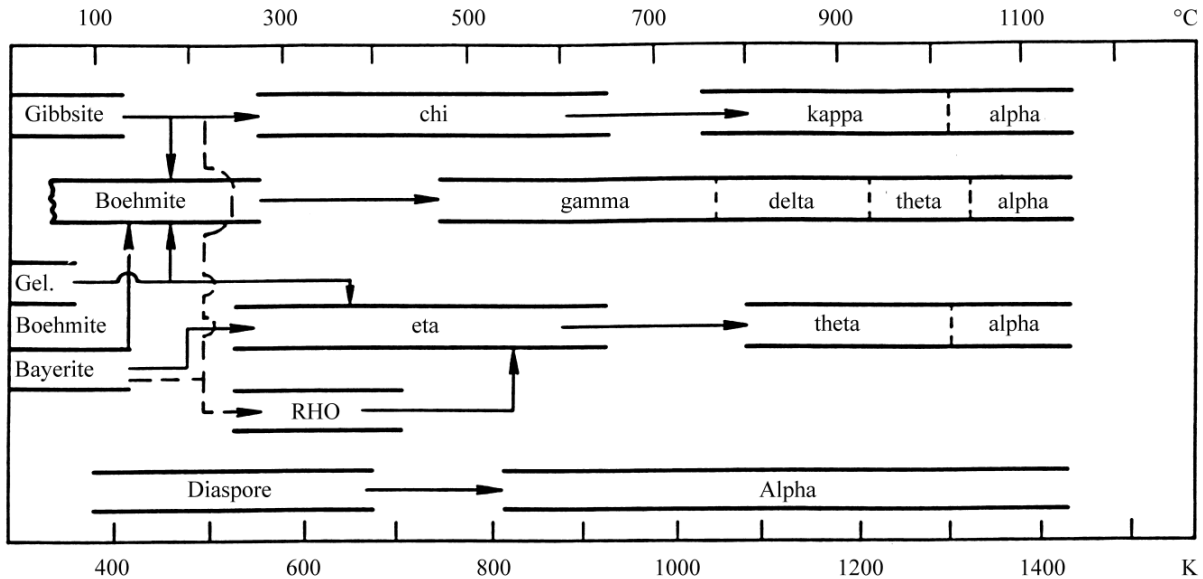


Abb. 1-6. Temperaturabhängige Phasenübergänge und spezifische Oberflächen des Böhmits [101-103].

Es konnte festgestellt werden, dass Zugabe von Additiven wie  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  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 damit den Zugang der Reaktanden zu den aktiven Zentren blockieren. 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  $\text{CO}_2$  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 zustande 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 Einfluß von externem und internem Stofftransport**

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 sein kann und zur Verringerung der katalytischen Aktivität führt.



Zum Abschätzen, ob der Prozess diffusions- oder reaktionskontrolliert abläuft, wird das sogenannte Thiele-Modul  $\phi$ , eine dimensionslose Zahl herangezogen welche einen Zusammenhang zwischen der charakteristischen Katalysatorlänge, der Geschwindigkeitskonstante, Konzentration und dem effektiven Diffusionskoeffizienten darstellt [103]. Es gilt die Näherung:

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

R	Charakteristische Katalysatorlänge
k	Geschwindigkeitskonstante
$D_{eff}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
c	Konzentration in der Gasphase

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

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

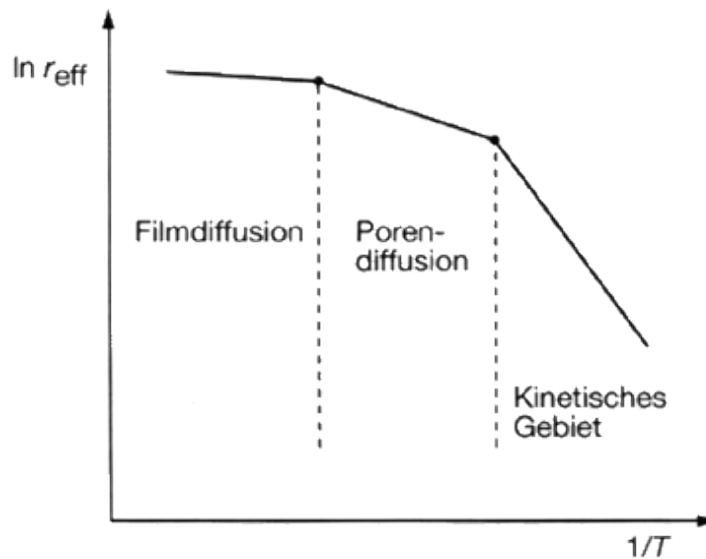
$D_0$	Stoffspezifischen Gasdiffusionskoeffizienten
$\varepsilon$	Porositätsfaktor
$\tau$	Labyrinthfaktor

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 unterei-

inander 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. die Porendiffusion ist geschwindigkeitsbestimmend [103]. Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung der Katalysator-effizienz ist der Katalysatorwirkungsgrad  $\eta$ . Dieser hängt mit dem Thiele-Modul zusammen und ist für sphärische Partikel bei großem  $\phi$  als  $3/\phi$  gegeben. Bei der Annahme, dass der Katalysatorwirkungsgrad den Wert 1 bei  $\phi = 0$  einnimmt, d.h. das ganze Katalysatorkorn aktiv ist, kommt man zu der Schlussfolgerung, dass Partikeln mit kleinen charakteristischen Längen eine Verringerung der Porendiffusionslimitierung bewirken. Da die Aktivierungsenergie der Diffusion geringer ist und Reaktionen bei hohen Temperaturen schnell ablaufen, führen hohe Reaktionstemperaturen und große Katalysatorkörner zu Diffusionskontrolle, während niedrige Temperaturen und kleine Katalysatorpartikeln eine Reaktionskontrolle bewirken.



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

### 1.3 Ziele der Arbeit

Die Suche nach katalytisch 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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  $700\text{ }^\circ\text{C}$  und Wasser an den aktivsten Katalysatoren untersucht sowie die Anwesenheit von weiteren im Abgas vorhandenen Komponenten wie  $\text{NO}_x$  getestet. Um die Resistenz der Katalysatoren gegenüber Katalysatorgiften abzuschätzen, werden die effektivsten Katalysatoren mit  $\text{SO}_2$  behandelt. Zur Katalysatorentwicklung auf rationalem Wege, werden diese mit Hilfe von verschiedenen Methoden eingehend untersucht. Hierzu werden neben der Methode zur Oberflächenuntersuchung wie die  $\text{N}_2$ -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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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-Aktivitäts-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 Katalysatoren

#### 2.1.1 Trockenimprägnierung

Die Präparation der Modellkatalysatoren erfolgte mit Hilfe der Trockenimprägnierungsmethode, die eine 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% und 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-Nonahydrat (Sigma Aldrich, 99%), 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 Oxide 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger bezeichnet z.B. 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dabei steht die Abkürzung „Mn“ für die Bezeichnung der Manganoxide.

### 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  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Gasmischung verbrannt. Während der Verbrennung entstehen durch Nukleation erste kleine Metall- bzw. Metalloxidpartikeln (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 Partikeln wird eine weitere Agglomeration verhindert und damit die Bildung von Nanopulvern ermöglicht.

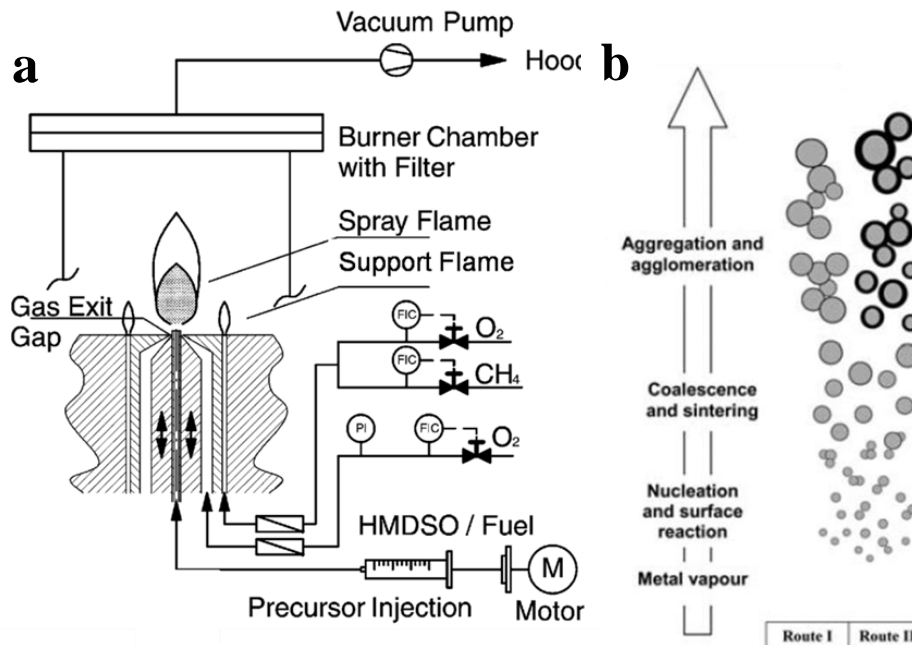


Abb. 2-1. a) schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbau der FSP-Apparatur und b) auf molekularer Ebene ablaufende Prozesse bei der Verbrennung [108].

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 (Karlsruher Institut für Technologie). 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 diente Eisen(III)acetylacetonat (Merck), für die Manganoxid-basierenden Katalysatoren Mangan(II)acetylacetonat und für den Träger Aluminium(III)acetylacetonat (Merck) als Ausgangsmaterial. Eisen- und Aluminiumacetylacetonat wurden 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 Flammensprühyrolyse hergestellter Systeme mit entsprechenden Lösungsmitteln und Ausgangssubstanzen.

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

### 2.1.3 Zweiflammensprühyrolyse

Bei der Zweiflammensprühyrolyse [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) durchgeführt.

Mit Hilfe der Zweiflammensprühyrolyse wurden folgende Proben hergestellt: 0,2, 2 und 10 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Mangan- und Eisenoxid-basierte Katalysatoren mit 10 Gew. % Metallbeladung unter Einsatz von Einflammensprühyrolyse (*engl. single flame spray pyrolysis*, SFSP, im Folgenden SF) hergestellt. Die Herstellung der übrigen Katalysatoren mittels SF-Methode erfolgte an der Anlage am (KIT).

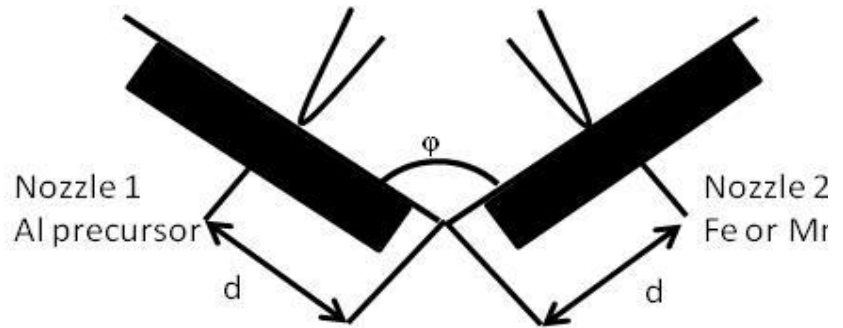
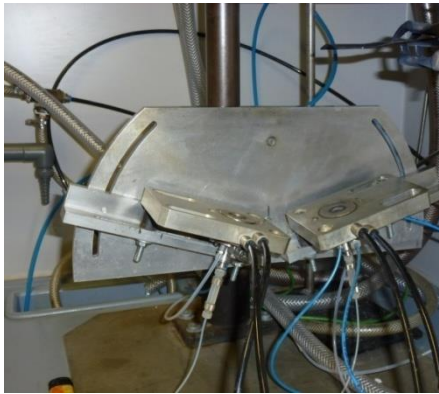


Abb. 2-3. a) Darstellung der DF-Apparatur (TU Bremen) und b) schematische Darstellung der DF-Apparatur.

#### 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<sub>2</sub>-Suspension (Aldrich, 40%) hinzugefügt. Für eine gute Durchmischung wurde es für 10 min. im Ultraschallbad platziert. Die Wabenkörper wurden aus einem kommerziellen Monolith (Umico) mit der Zelldichte 400 cpsi (62 Kanäle pro cm<sup>2</sup>) ausgeschnitten. Zum Einsatz kamen Wabenkörper mit einer Länge von 1,2 cm und einem Durchmesser von 2,1 cm welche in die gut durchmischte Suspension eingetaucht wurden. Anschließend wurden die Kanäle des Monolithen mittels einer Heißluftpistole getrocknet. Der Prozess der Beschichtung wurde wiederholt bis ca. 0,5 g Probe auf den Wabenkörper aufgebracht waren. Die beschichteten Wabenkörper wurden anschließend bei 550 °C an der Luft 3 Stunden lang kalziniert. In Abb. 2-4 sind die einzelnen Schritte der Monolithbeschichtung dargestellt. Die Schichtdicke betrug 0,21 g/cm<sup>3</sup>.

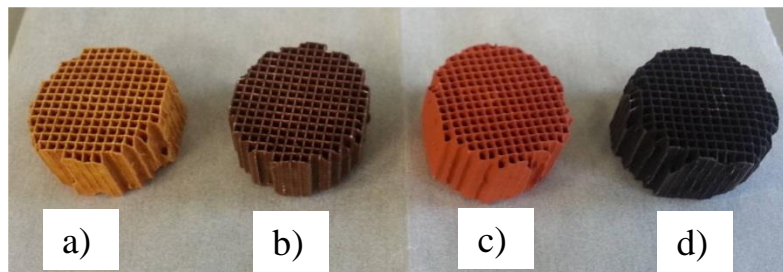
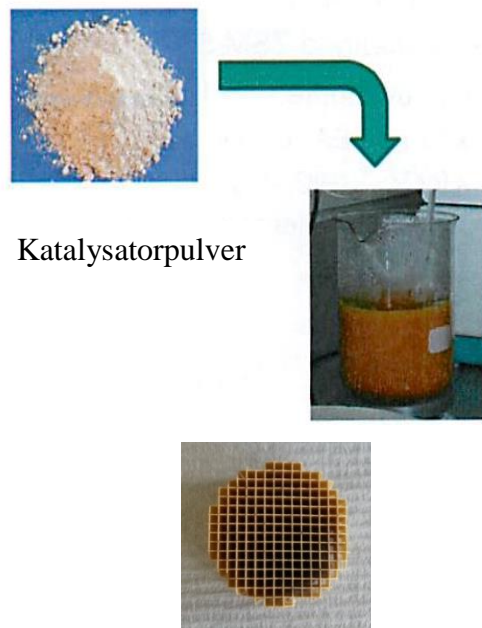


Abb. 2-4. Einzelne Schritte der Monolithbeschichtung mit resultierenden Katalysatoren. a) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FSP, b) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FSP, c) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IWI, d) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IWI.

## 2.2 Charakterisierung der Katalysatoren

### 2.2.1 N<sub>2</sub>-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 von 30 Minuten bei 300 °C ausgeheizt. Die Messung wurde an einem Belsorp Mini II Gerät (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.

### 2.2.2 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  $\lambda$  der Röntgenstrahlen, Netzebenenabstand  $d$  und den Beugungswinkel  $\theta$  miteinander verknüpft. Die Reflexion kann nur dann beobachtet werden, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt wird und die 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 einer Messzeit pro Schritt von 2s durchgeführt. Als Quelle wurde eine Cu K $_{\alpha}$ -Anode,  $\lambda=1,54$  nm verwendet, ein Ni-Filter wurde eingesetzt um K $_{\beta}$ -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 ( $\approx 1$ )
$\lambda$ [nm]	Wellenlänge der Röntgenstrahlen
$\beta$	Halbwertsbreite, FWHM (engl. <i>full width at half maximum</i> )
$\theta$ [°]	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 der Partikelgröße zu berechnen, ist die Bestimmung der instrumentellen Breite des Gerätes mit einem externen Standard notwendig. Anderenfalls entsteht ein systematischer Fehler, der allerdings für alle Proben gleich ist, sodass der Vergleich der Proben untereinander weiterhin möglich ist.

### 2.2.3 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 sowie von dem Abstand der Oberfläche zur Lichtquelle ab, sodass selbst geringe Abweichungen im  $\mu\text{m}$ -Bereich zu Intensitätsänderungen 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 die Gauß-Funktion angewendet mit Hilfe von Origin 8.6, wobei der Fehlerfaktor R = bei 0,98 lag.

#### 2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 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). Der 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 dark field (HAADF)-Detektor und einem energy dispersive X-ray-Detektor (EDX) durchgeführt. Die Vorteile der STEM-Technik liegen im besseren Kontrast und weniger verrauschten Spektren. Entscheidend ist jedoch, dass Probenregionen von besonderem Interesse ausgewählt und mit einer verstärkten Vergrößerung abgerastet werden können.

Aufgrund von kleinen Massenunterschieden bei nicht homogenen Proben wie in der vorliegenden Arbeit (Mangan- bzw. Eisenoxide und Aluminiumoxid) resultierte ein geringer Kontrast, sodass die Differenzierung dieser Elemente bzw. deren Oxide ohne Anwendung von weiteren Techniken nur sehr schwierig bis gar nicht möglich ist.

### 2.2.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

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

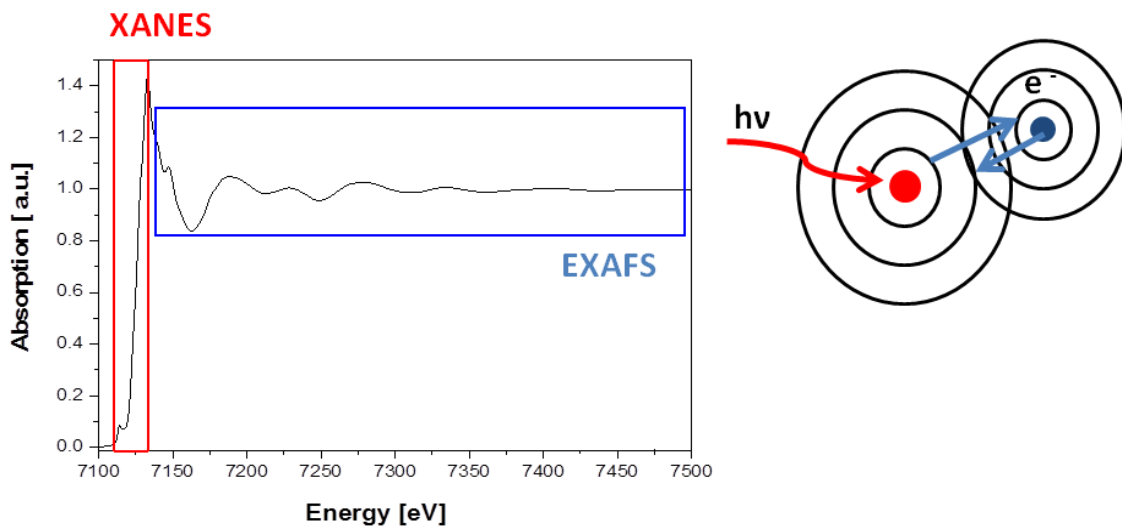


Abb. 2-5. Typisches Absorptionsspektrum an der Fe K-Kante mit XANES- und EXAFS-Bereich .

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 eine eigene spezifi-

sche 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 (engl. *X-ray Absorption Near-Edge Structure*) beschreibt den Teil vom Spektrum direkt an der Absorptionskante und liefert Informationen über die unbesetzten Zustände des untersuchten Atoms, was zur Bestimmung des Oxidationszustandes und der elektronischen Geometrie des absorbierenden Atoms 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 der extrahierten EXAFS-Funktion im Bereich  $k = 0$  bis  $6 \text{ \AA}^{-1}$  durchgeführt.

Sowohl Mangan- als auch Eisenoxid-haltige Katalysatoren wurden mittels XAS untersucht. Als Referenzen wurden reine Manganoxide ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ) und Eisenoxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ) 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  $\mu\text{m}$  zum Einsatz kam. Das Granulat wurde in eine Quarzglaskapillare mit 20  $\mu\text{m}$  Wandstärke,  $\varnothing_{\text{au\ss en}} = 1 \text{ mm}$  (Hilgenberg GmbH) mit Quarzglaswolle fixiert und über einem 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 des Programms Athena IFEFFIT-Pakets durchgeführt [122]. Dabei werden die Anteile an Oxiden in verschiedenen Oxi-



dationsstufen 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 °C/min von 25-625 °C aufgeheizt. Als Reduktionsgas wurde eine Mischung aus 5 Vol.-% H<sub>2</sub> und He mit einem Gesamtfluss von 50 ml/min verwendet. Während der H<sub>2</sub>-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 somit nicht vollständig den in dieser Arbeit untersuchten auf Aluminiumoxid-geträgerten Systemen entsprechen. Somit sind die erhaltenen Daten als eine Näherung anzusehen.

### 2.2.6 H<sub>2</sub>-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 einem Gesamtfluss von 100 ml/min. Die Gasdosierung erfolgte mittels Massendurchflussregler (Bronkhorst).

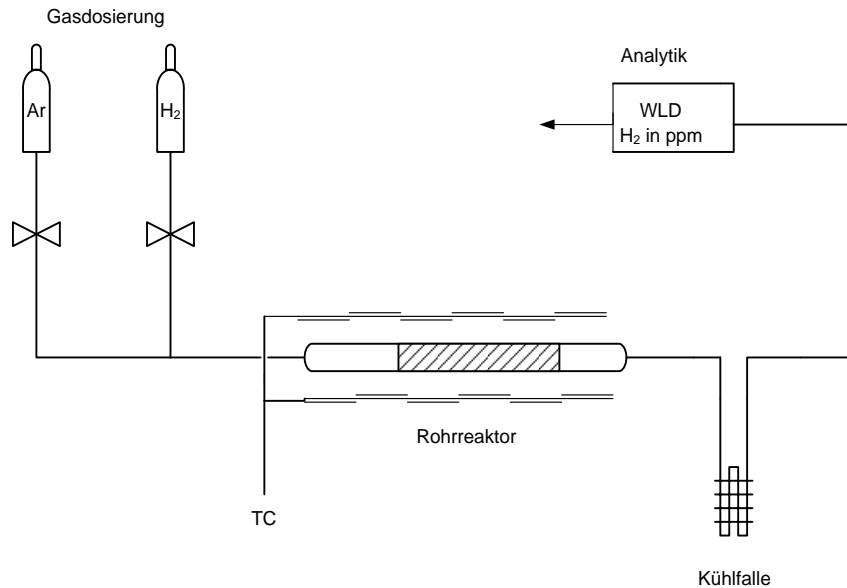


Abb. 2-7. TPR-Anlage mit Gasdosierung, Offen mit Reaktor und Analytik.

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 des Katalysators mit der Korngröße 125-250  $\mu\text{m}$  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  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -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.

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

Die Infrarot-Spektroskopie (IR) wird in der Chemie seit langem erfolgreich zur Analyse von oberflächenaktiven Schwingungen der Metalloxydphasen 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 Infrarot-Spektrometers (Thermofischer) mit Harrick-Zelle durchgeführt. Vor jeder Messung erfolgte eine Oberflächenreinigung der Probe bei 350 °C in einer N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gasmischung. Eine Reaktionsmischung aus 1 Vol.-% CO, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> wurde über die Probe bei einem Gesamtfluss von 100 ml/min für 30 min geleitet. Anschließend wurde die Probe mittels N<sub>2</sub> bzw. einer Gasmischung aus 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> gespült. Die Datenauswertung erfolgte mittels Opus-Software.

### 2.3 Katalytische Aktivitätsmessungen

Die Messungen erfolgten in einem Strömungsrohrreaktor mit einem 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. Die 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.

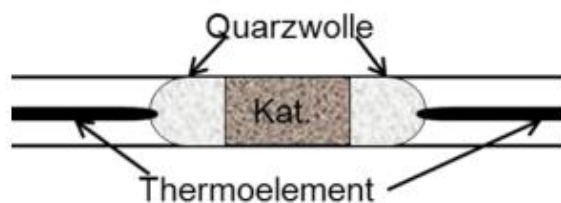


Abb. 2-8. Schematische Darstellung des Reaktors mit dem Katalysator.

Um die Stofftransportlimitierung zu minimieren, wurden die Pulverkatalysatoren bei 5 Tonnen 2 lang verdichtet und anschließend granuliert. Für die Messungen wurden je 500 mg Probe in Form von einer Siebfraktion von 125–250 µm verwendet. Dabei wurde folgende Gaszusammensetzung

verwendet: 500 ppm CO, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (Air Liquid) bei Gesamtfluss 250 ml/min (GHSV= 25.000h<sup>-1</sup>).

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Partikelgrößen wurde ein 7,5 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in zwei verschiedenen Siebfraktionen (125-250 µm bzw. 250-500 µm) vermessen. Im Fall von Wabenkörpern wurde ein hoher Fluss von 3 l/min (GHSV= 60.000h<sup>-1</sup>) 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 gegeben.

Die katalytischen Aktivitätstests von mittels DF-Methode hergestellten Katalysatoren wurden im Quarzrohrreaktor unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 500 ppm CO, 5 Vol.-% O<sub>2</sub>, 250 ml/min. Die Katalysatormenge betrug dabei 100 mg und wurde mit 400 mg γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vermischt. Für alle Experimente wurden die Katalysatoren als Granulat (125-250 µm) eingesetzt.

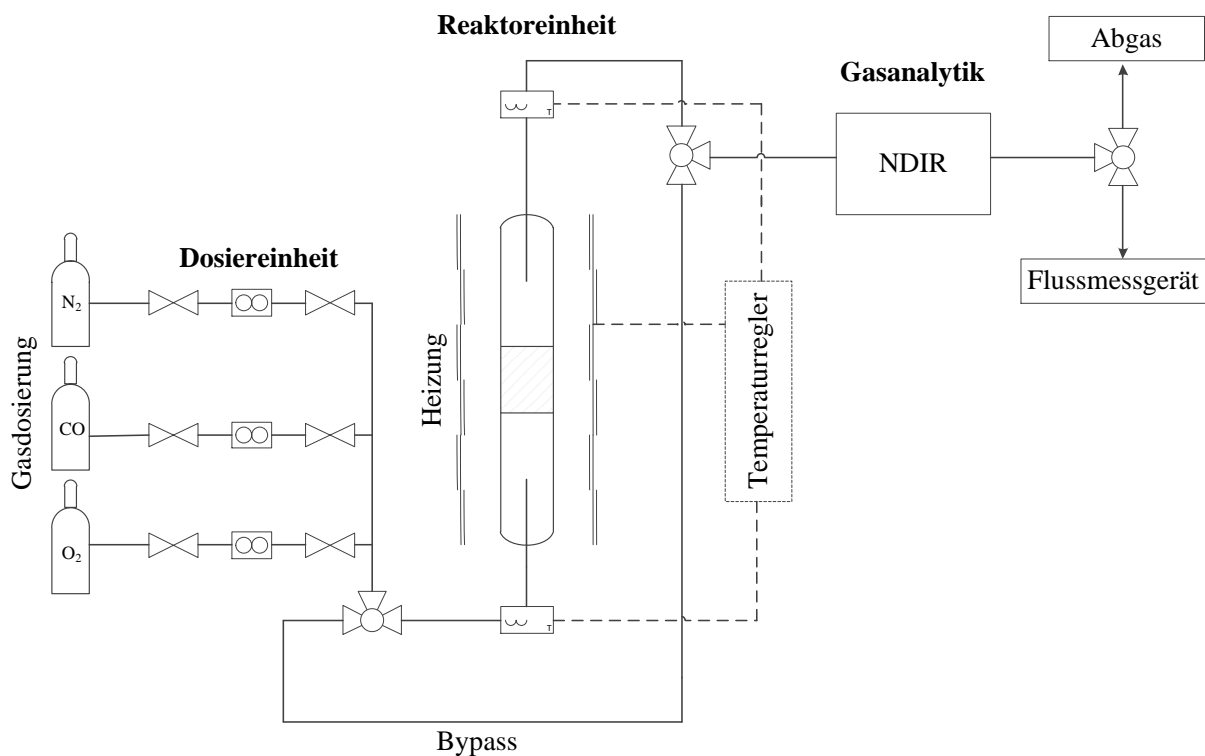


Abb. 2-9. Schematische Darstellung der Messanlage.

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 die Genauigkeit des Kalibriergases  $\Delta C_{\text{Gas}}$  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 herangezogen.

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

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  $\Delta C_{\text{rel}}$  errechnet sich mit Hilfe des  $\Delta C_{\text{gesamt}}$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$ .

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

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. Zu den zufälligen Fehlern sind die 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 diese 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 Aktivitäts- 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.-% H<sub>2</sub>O, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> Strom mit einem Gesamtfluss von 1 l/min.

Die hydrothermale Alterung an Wabenkörpern erfolgte unter folgenden Bedingungen: 700 °C, 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 5 Vol.-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> wurden unter Einsatz von ca. 10 ppm SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei Gesamtfluss 1 l/min durchgeführt. Hierzu wurden die Katalysatoren als Pulver in einem Rohrreaktor platziert und mit der SO<sub>2</sub>-haltigen Gasmischung bei 150 °C gespült. Nach 1,5h wurden die Katalysatoren mit reinem N<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei einem Gesamtfluss von 1 l/min. Dabei wurden die Proben bei der jeweiligen 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 gegeben. Zum Vergleich wurden analoge Katalysatoren mittels Flammensprühpyrolyse hergestellt. Anschließend erfolgten die katalytischen Tests sowie die Charakterisierung der Katalysatoren mittels diverser Methoden, um Struktur-Aktivitäts-Beziehungen der 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-basierten 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 250 °C ca. 93%, während der 20 Ce/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur 80% CO Umsatz liefert.



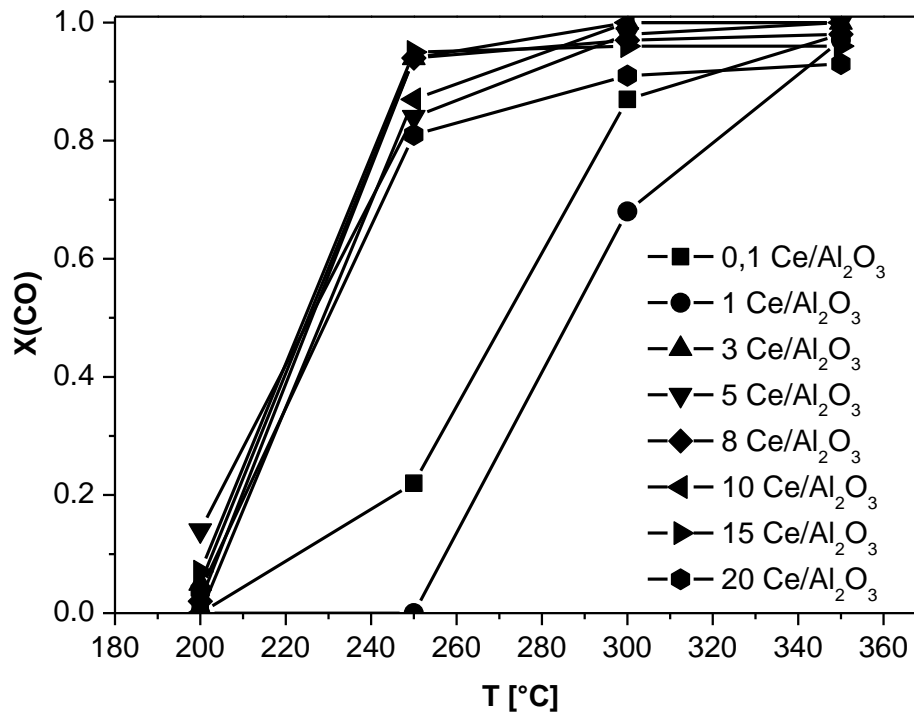


Abb. 3-1. CO-Umsatz von Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$  in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$ ,  $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$ .

Ergebnisse der katalytischen Aktivität von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die bei 600 °C kalziniert wurden sind in Abb. 3-2 dargestellt und zeigen steigende Umsätze mit steigender Manganbeladung. Beispielsweise liegen die Umsätze des 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 Umsätze von maximal 40%. Zum Vergleich wurden die Aktivitäten des reinen Trägers und kommerziellen Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht. Sowohl Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als auch Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weisen niedrigere katalytische Aktivität auf als der 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator.

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-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 250 °C liegt dagegen unter der vom geträgerten Katalysator mit 10 Gew.-% Mangan.

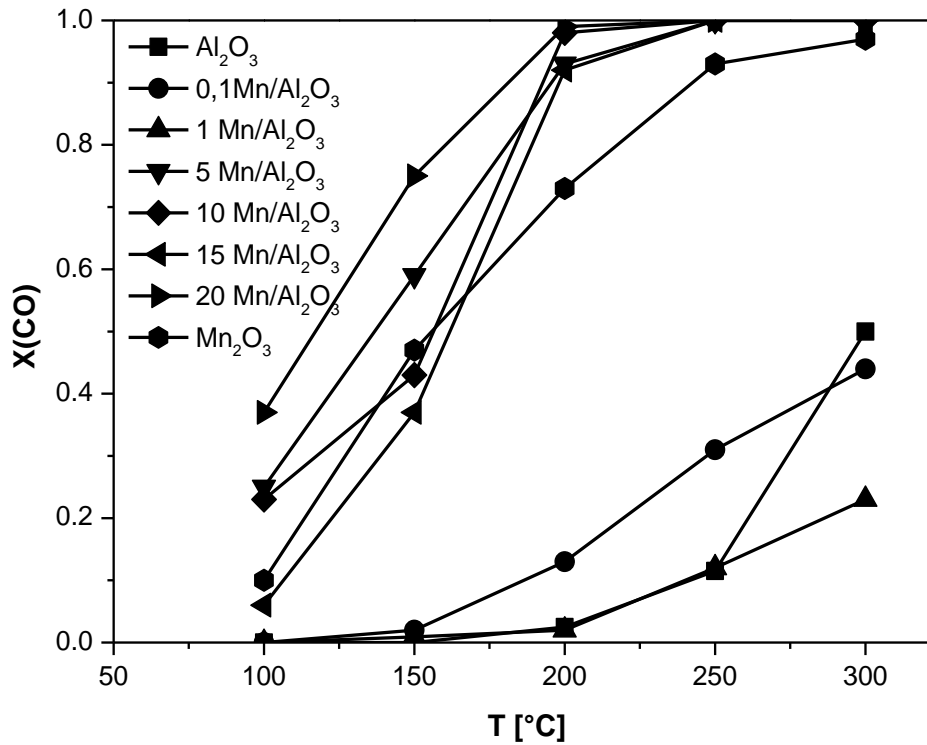


Abb. 3-2. CO-Umsatz von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, kalziniert bei 600 °C. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$ ,  $y(CO) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(O_2) = 5 \text{ Vol.-% in } N_2$ ,  $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$ ,  $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$ .

Die katalytische Aktivität verschiedener Manganoxid-Phasen sowie deren Bildung wurden in Abhängigkeit von Kalzinierungstemperatur untersucht. Die Aktivitäten der Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators nahezu im ganzen Temperaturbereich über 95% Umsatz.

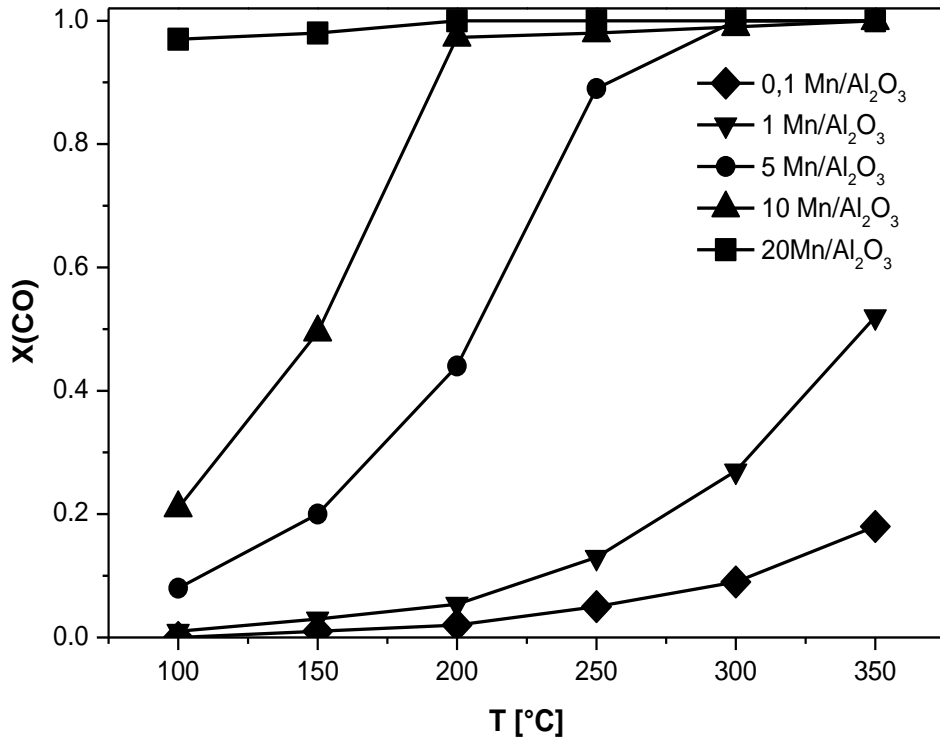


Abb. 3-3. CO-Umsatz von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, kalziniert bei 500 °C. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$  in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$ ,  $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$ .

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei  $T = 300 \text{ °C}$  einen Umsatz von 100%, dagegen geht die Aktivität bei 150 °C nahezu gegen Null. Interessanterweise zeigt der 0,1 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei  $T = 350 \text{ °C}$  einen Umsatz von ca. 55%.

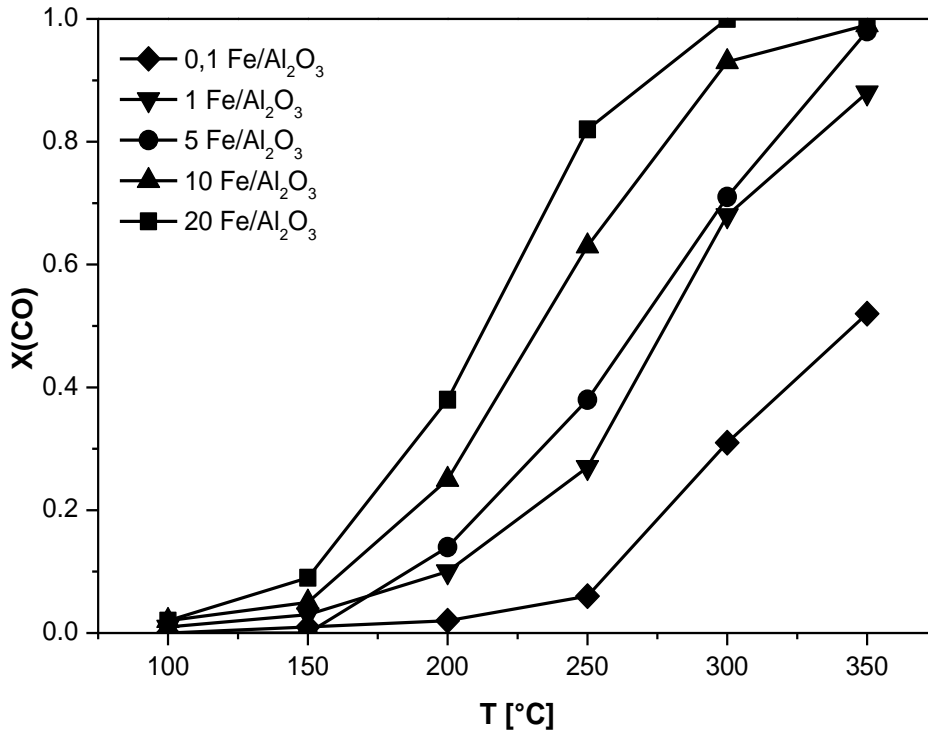


Abb. 3-4. CO-Umsatz von Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $y(CO) = 500$  ppm,  $y(O_2) = 5$  Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 250$  ml/min, GHSV = 25.000h<sup>-1</sup>.

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren in Anwesenheit von 5 Vol.-% H<sub>2</sub>O 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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  $\text{NO}_x$  mittels CO stattfindet. Außerdem zeigt sich bei Temperaturen über  $350^\circ\text{C}$  ein geringer  $\text{NO}_x$ -Umsatz von ca. 50%, während bei niedrigen Temperaturen nahezu keine Aktivität gegenüber NO beobachtet wurde. Die Effizienz der beiden Katalysatoren bleibt bei Temperaturen oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  erhalten.

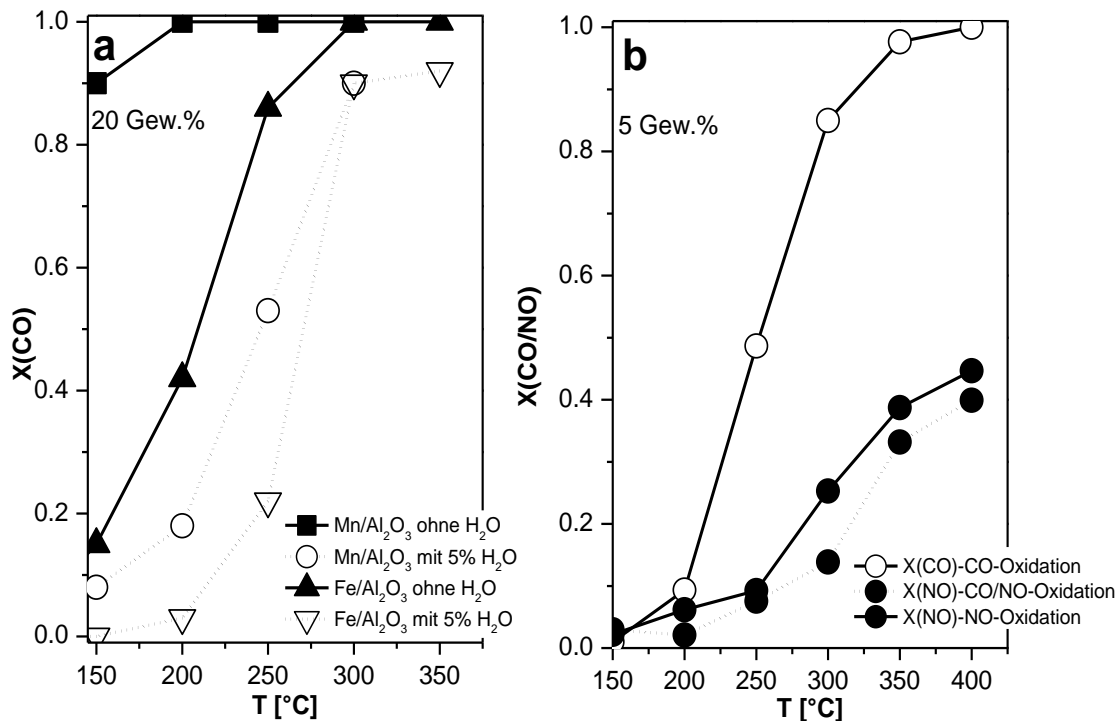


Abb. 3-5.a) CO-Umsatz von 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, präpariert mittels IWI-Methode. Bedingungen:  $m_{\text{Kat}} = 0,5$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Vol.-%}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$  in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\text{GHSV} = 25.000\text{h}^{-1}$  und b) CO- und NO-Umsatz von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator präpariert mittels IWI-Methode. Bedingungen:  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$  in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$ ,  $\text{GHSV} = 25.000\text{h}^{-1}$ .

Anschließend wurde der Einfluss der Korngröße am Beispiel der Manganoxid-basierten Katalysatoren untersucht. Hierzu wurden Siebfraktionen mit Korngrößen von  $125\text{-}250 \mu\text{m}$  und  $250\text{-}500 \mu\text{m}$  unter gleichen Bedingungen getestet (Details in Kap. 2.3). Die Ergebnisse sind in Abb. 3-6 dargestellt.

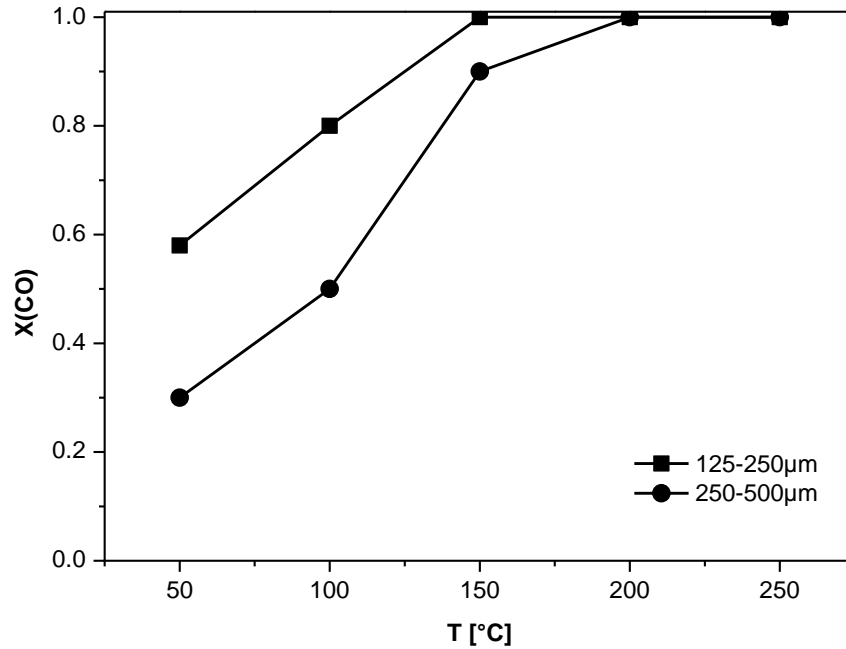


Abb. 3-6. CO-Umsatz von 7,5 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit verschiedenen Siebfraktionen. Bedingungen:  $m_{Kat} = 1 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$  in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$ .

Dabei zeigte sich, dass der Umsatz bei 50 °C etwa 30% im Falle der größeren Siebfraktion (250-500 μm) und 58% im Falle der kleineren (125-250 μm) Siebfraktion war. Der erhöhte Umsatz kann einerseits auf internen Stofftransport (vgl. Kap. 1.2.6.), zum anderen auf Bypass oder Kanalbildung bei den relativ großen Katalysatorkörnern zurückzuführen sein. Wäre dies alleine auf Stofftransport-Limitierung zurückzuführen, ergäbe sich bei Annahme einer Kugel-förmigen Gestalt sowie Reaktion 1. Ordnung über die Abschätzung des Weisz-Prater-Parameters ein Katalysatorwirkungsgrad von ca. 15% (quantitative Berechnung s. Seite 49). Dies sollte bei kommerziell relevanten Proben in Zukunft noch weiter untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Katalysatoren unter gleichen Bedingungen verwendet und kinetische Studien wurden nur in beschränktem Rahmen durchgeführt.

Der Katalysatorwirkungsgrad ist als das Verhältnis von effektiver zu intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeit (d.h. ohne Diffusionslimitierung) definiert und kann unter Einsatz des sogenannten Weisz-Prater-Parameters, welches von dem Thiele-Modul abhängig ist, abgeschätzt werden:

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

Weiterhin gilt folgende Gleichung:

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{R_1}{R_2} \quad (3.1-2)$$

Unter Verwendung der durchschnittlichen Radien der untersuchten Partikel ( $R_1 = 187 \mu\text{m}$  und  $R_2 = 93,7 \mu\text{m}$ ) ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{R_1^2}{R_2^2} = \frac{0,3 * 187^2}{0,58 * 93,7^2} = \frac{0,3}{0,58} * 4 = 2,06 \quad (3.1-3)$$

$$\frac{\Phi_1 \coth \Phi_1 - 1}{\Phi_2 \coth \Phi_2 - 1} = \frac{2\Phi_1 \coth \Phi_1 - 1}{2\Phi_1 - 1} = \frac{2\Phi_1 - 1}{\Phi_1 - 1} = 2,06 \quad (3.1-4)$$

Somit ergibt sich für  $\Phi_2$  ein Wert von 17,66, sodass der Wirkungsgrad  $\eta$  etwa 15% beträgt.

### 3.2 Katalytische Aktivität der mittels Flammensprühpyrolyse - synthetisierten Katalysatoren

Um die Homogenität der Katalysatoren bzw. höhere 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.

In Abb. 3-7 sind die Ergebnisse der katalytischen CO-Oxidation von mit Hilfe der FSP-Methode synthetisierten Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren dargestellt.

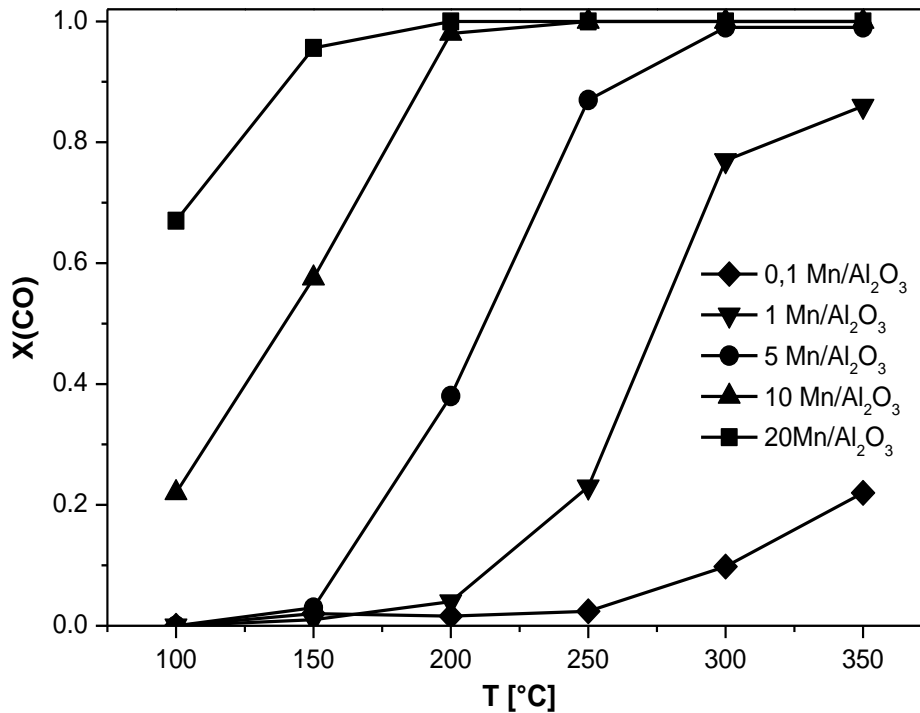


Abb. 3-7. CO-Umsatz von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, kalziniert bei 500 °C. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$  in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$ ,  $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$ .

Wie im Fall der mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren, konnte eine kontinuierliche Aktivitätssteigerung mit steigender Metallbeladung festgestellt werden. Der effektivste 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zeigt einen Umsatz von 95% bereits bei 150 °C. Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Aktivität ab, sodass bei 100 °C nur 70% CO umgesetzt werden. Zudem erreicht die



## Vergleich der mittels konventionellen Methode und der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

Aktivität des 1 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators bei T = 350 °C einen Umsatz von ca. 80%. Dagegen zeigt der analoge mittels IWI-Methode präparierte Katalysator einen Umsatz von 55%.

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) einen mäßigen Umsatz.

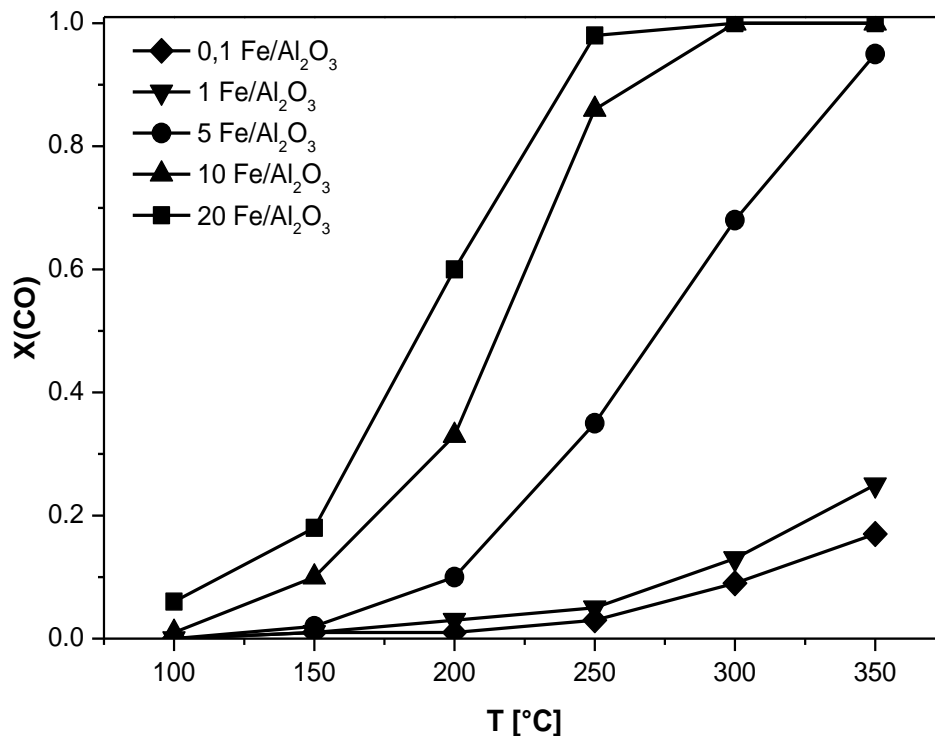


Abb. 3-8. CO-Umsatz von Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, kalziniert bei 500 °C. Bedingungen:  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-% in N}_2$ ,  $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$ ,  $\text{GHSV} = 25.000 \text{ h}^{-1}$ .

### 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 geringen katalytischen Aktivität der Ceroxid-basierten Katalysatoren, wurden diese in weiteren Untersuchungen nicht mehr betrachtet. 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-Methode synthetisierten Katalysatoren.

*Tabelle 3-1. BET-Oberflächen von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die mit IWI- und FSP-Methode hergestellt wurden.*

Beladung [Gew. %]	FSP		IWI		IWI	
	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	d <sub>pore</sub> [nm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	d <sub>pore</sub> [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 der FSP-Methode synthetisierten Katalysatoren etwas höher als die der mittels IWI-Methode hergestellten. 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.

Zudem zeigen die erhaltenen BET-Isothermen (Abb. 3-9) der unterschiedlich dargestellten Proben auf unterschiedliche Porenstruktur hin. 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 Materialien typisch [124]. Dies ist auf die Ausbildung einer Monolage zurückzuführen, da bei mittels FSP-Methode hergestellten Materialien keine Mesoporen, sondern nur interpartikuläre Zwischenräume vorhanden sind.

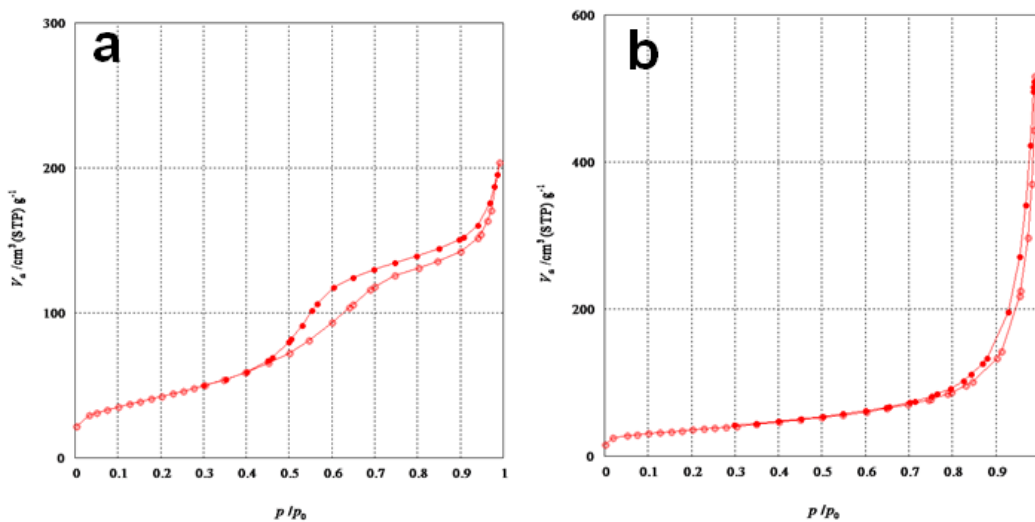


Abb. 3-9. BET-Isotherme von a) mittels IWI-Methode hergestellten  $20 \text{ Mn/Al}_2\text{O}_3$  Katalysator und b) mittels FSP-Methode hergestellten  $20 \text{ Mn/Al}_2\text{O}_3$  Katalysator.

### 3.3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Aufnahmen der Röntgenbeugung an  $\text{Mn/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, die bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  kalzinierten wurden, sind in Abb. 3-10 und entsprechend Abb. 3-11 dargestellt.

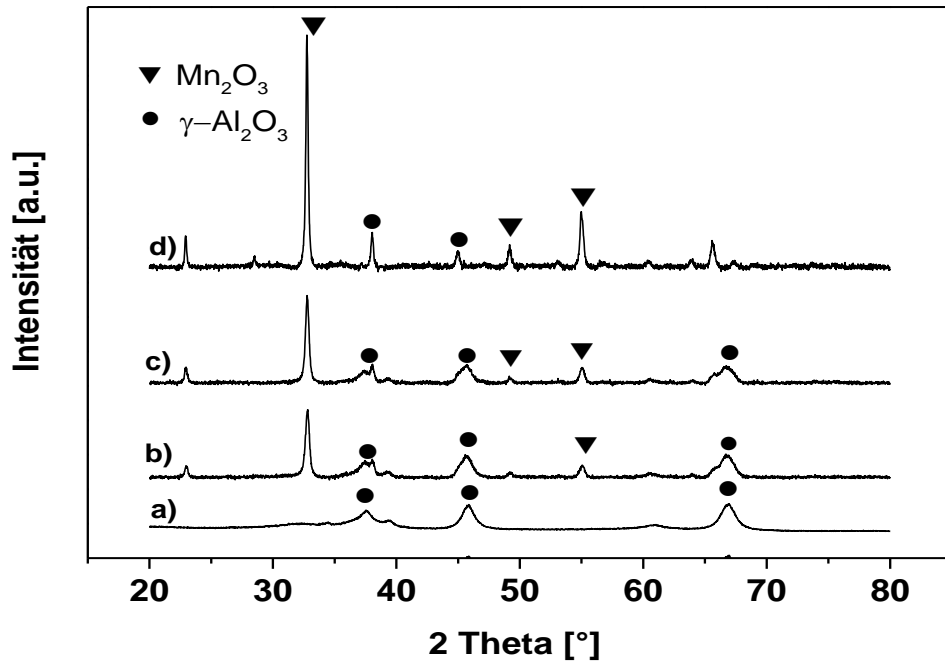


Abb. 3-10. Röntgendiffraktogramme von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren kalziniert bei 600 °C a) 5 Gew.-%, b) 10 Gew.-%, c) 15 Gew.-% und d) 20 Gew.-%.

Bei Beladungen unter 5 Gew.-% konnten nur die Reflexe von γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> detektiert werden. Dies ist entweder auf die geringe Menge der Manganoxid-Spezies, die unter der 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. Der Vergleich der erhaltenen Beugungsmuster mit Referenzen zeigt die Ausbildung einer α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase bei Kalzinieren der Oxide bei 600 °C, während die Kalzinierung bei 500 °C zu β-MnO<sub>2</sub> führt.

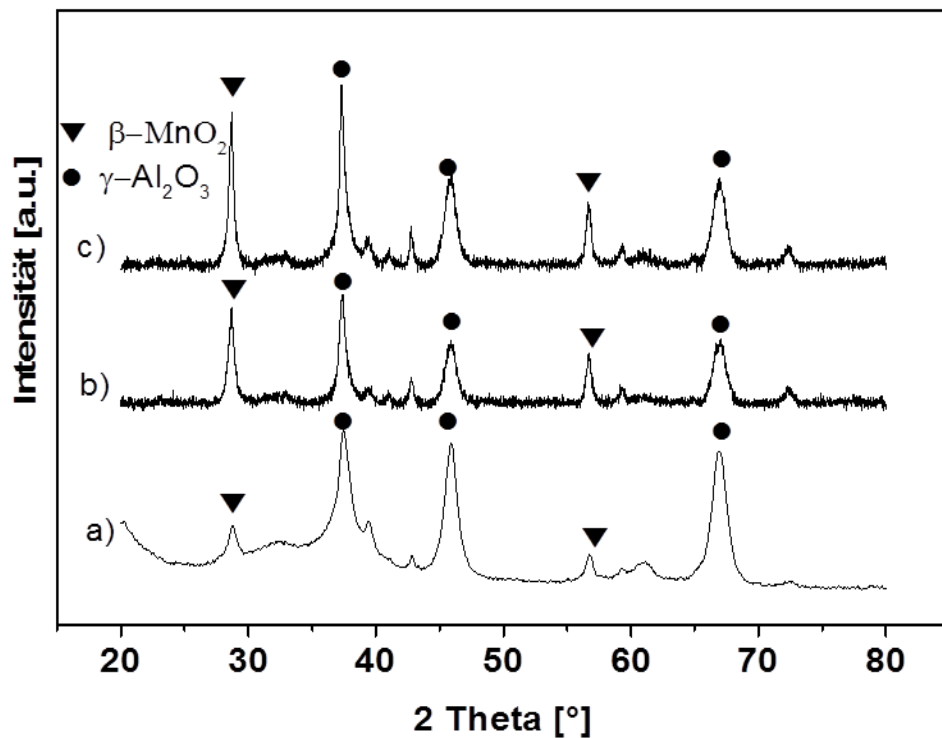


Abb. 3-11. Röntgendiffraktogramme von  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren kalziniert bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  a) 5 Gew.-% b) 10 Gew.-% und c) 20 Gew.-%.

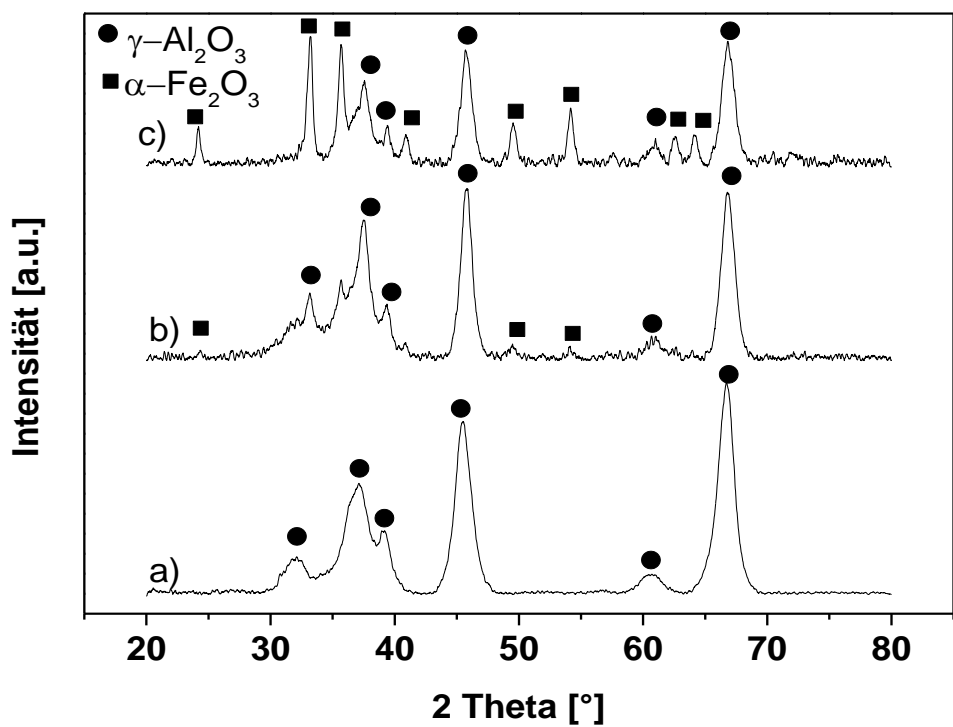


Abb. 3-12. Röntgendiffraktogramme von Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren kalziniert bei 500 °C a) 1 Gew.-%, b) 5 Gew.-% und c) 20 Gew.-%.

Wie die Ergebnisse zeigen, wird im Fall der Eisenoxid-basierten Katalysatoren (Abb. 3-12) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase ausgebildet. In Abb. 3-13 sind die XRD-Diffraktogramme von mittels FSP-Methode präparierten 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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.

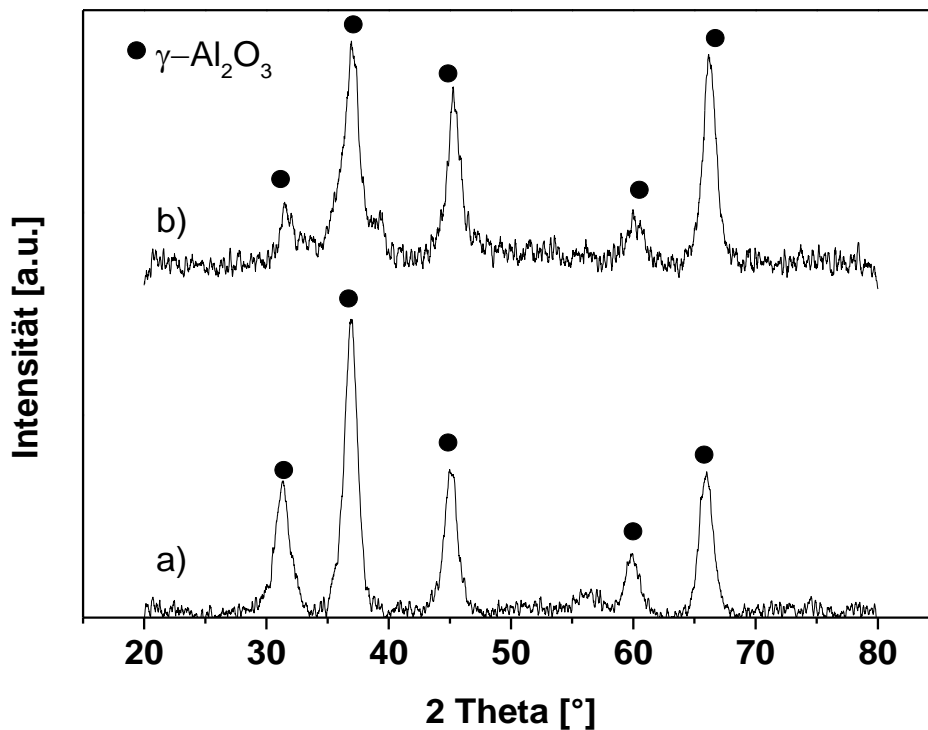


Abb. 3-13. Röntgendiffraktogramme von mittels FSP-Methode hergestellten a) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und b) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.

### 3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Um eine 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.

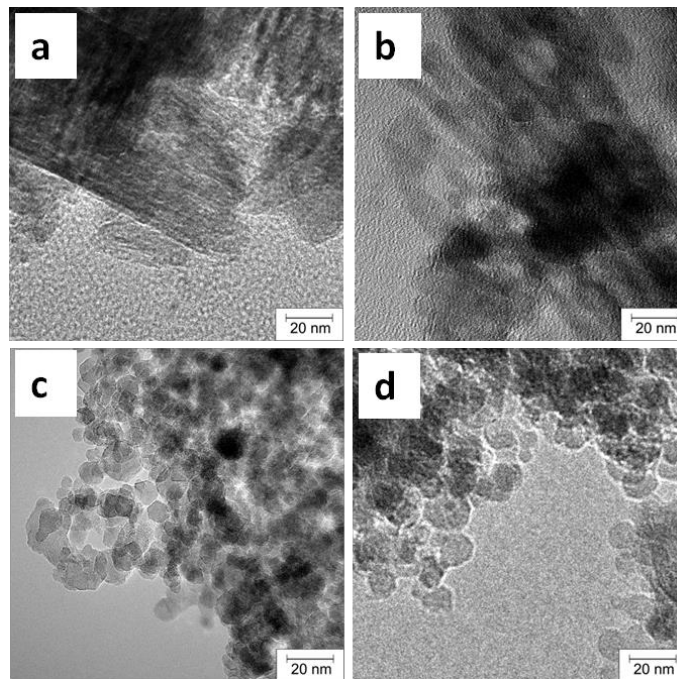


Abb. 3-14. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen a)  $20 \text{ Mn/Al}_2\text{O}_3$ , b)  $20 \text{ Fe/Al}_2\text{O}_3$  von mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren und c)  $20 \text{ Mn/Al}_2\text{O}_3$ , d)  $20 \text{ Fe/Al}_2\text{O}_3$  von mittels FSP-Methode hergestellten Katalysatoren.

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

Zusätzlich zur qualitativen Analyse konnten die Partikeldurchmesser der mittels FSP-Methode hergestellten Proben quantitativ bestimmt werden und ergaben als Durchschnittsgröße Partikeln 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-Partikeln gefunden wurden, was auf eine homogene Verteilung hindeutet, findet man bei den mittels IWI-Methode synthetisierten Proben Bereiche, die entweder Eisen- bzw. Manganoxid oder Aluminiumoxide enthalten.

Tabelle 3-2. STEM-EDX-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	-	-	-

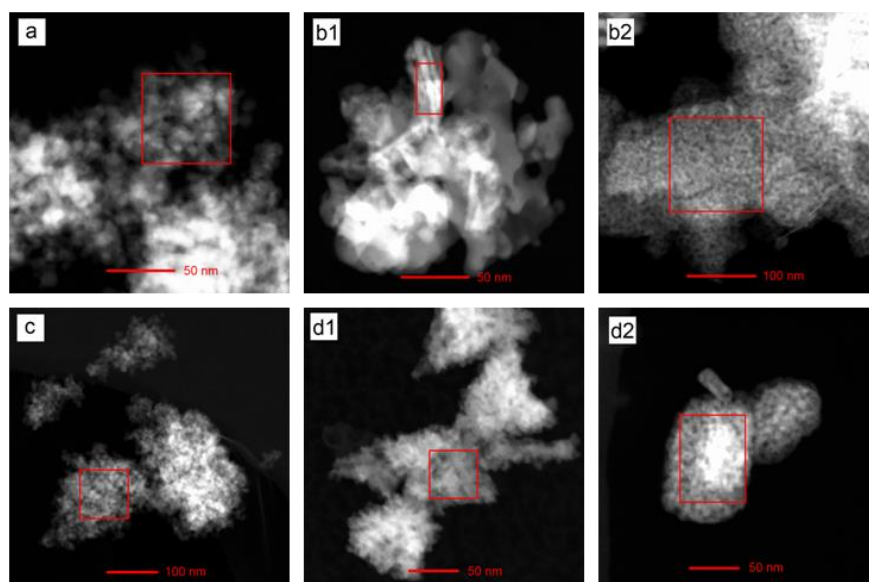


Abb. 3-15. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von a) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FSP-, b) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IWI-, c) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FSP-, d) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IWI-Katalysatoren. Die untersuchen Bereiche, deren Zusammensetzung in Tabelle 3-2 gegeben ist, sind rot markiert.

### 3.3.3 H<sub>2</sub>-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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu Fe oder FeO zugeordnet [81, 83].

Das Reduktionsprofil von mittels FSP-Methode hergestelltem 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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.

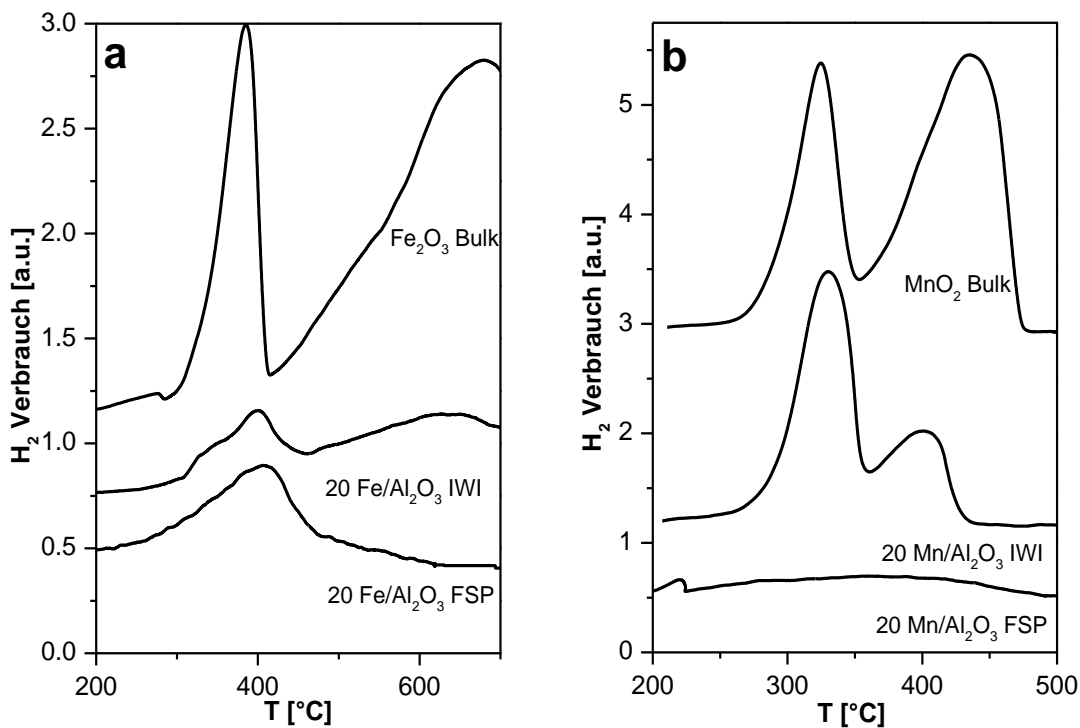


Abb. 3-16. Ergebnisse der konventionellen H<sub>2</sub>-TPR-Experimente von mittels IWI-Methode hergestellten a) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und b) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $y(H_2) = 5$  Vol.-%,  $y(Ar) = 95$  Vol.-%,  $\dot{V} = 100$  ml/min, Heizrate 5 °C/min.

Der Reduktionsverlauf der mittels IWI-Methode hergestellten 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe stimmt mit dem Reduktionsprofil des reinen MnO<sub>2</sub> überein. Das erste Maximum liegt bei 250 °C und entspricht dem Reduktionsschritt zu Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 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.

### 3.3.4 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen dargestellt. Die Merkmale wie die Intensität und die Position der Absorptionskante weisen im Fall der 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels IWI- und FSP-Methoden synthetisierten Proben auf das Vorliegen von Fe<sup>3+</sup>-Spezies hin. Die Linearkombination (Tabelle 3-3) unter Verwendung von normalisierten Referenzspektren FeO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> führt zu dem Ergebnis, dass die mittels IWI-Methode synthetisierte Probe zu 82% aus  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 18%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht. Das konnte auch an der Verschiebung des Vorkantenpeaks zu niedriger Energie im Vergleich zu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gezeigt werden. Das Gegenteil wurde bei der mittels IWI-Methode hergestellten 1 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe beobachtet: nur 26%  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 74%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden gefunden. Bei den nach FSP-Methode präparierten Proben konnte unabhängig von der Beladung nur  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe entspricht der  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur. Für den 1 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator erscheint die erste Koordinationssphäre in FT-EXAFS-Spektren mit geringerem Abstand relativ zu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 Partikeln hindeutet. Außerdem ist auch der imaginäre Teil der Sauerstoffrückstreuung von Fe-O Sphäre bei der mittels FSP-Methode hergestellten 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe gegen kleinere Abstände verschoben. Derart kleine Abstände sind für FeAlO<sub>3</sub> charakteristisch, welches eine Mischung aus hexagonal und kubisch angeordneten Sauerstoffionen enthält [127].

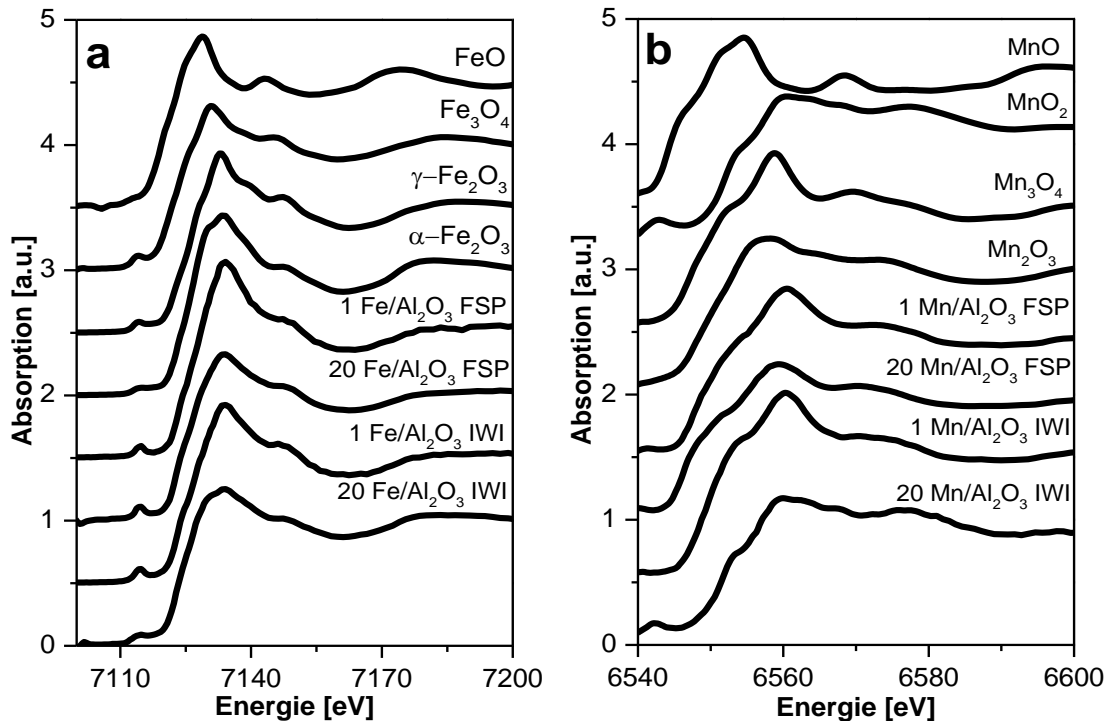


Abb. 3-17. XANES-Spektren von mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten Katalysatoren a) Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und b) Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit entsprechenden Referenzen.

Sowohl die Position als auch die Intensität der Absorptionskante von der mittels IWI-Methode hergestellten 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe stimmen nahezu vollständig mit denen der MnO<sub>2</sub>-Referenz

überein. Im Gegensatz dazu wurden reduzierte Phasen des Manganoxids im Fall der 1 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe gefunden. So konnten für diese Probe mittels Linearkombination unter Verwendung der Referenzspektren 64% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 17% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und nur 2% MnO<sub>2</sub> 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.

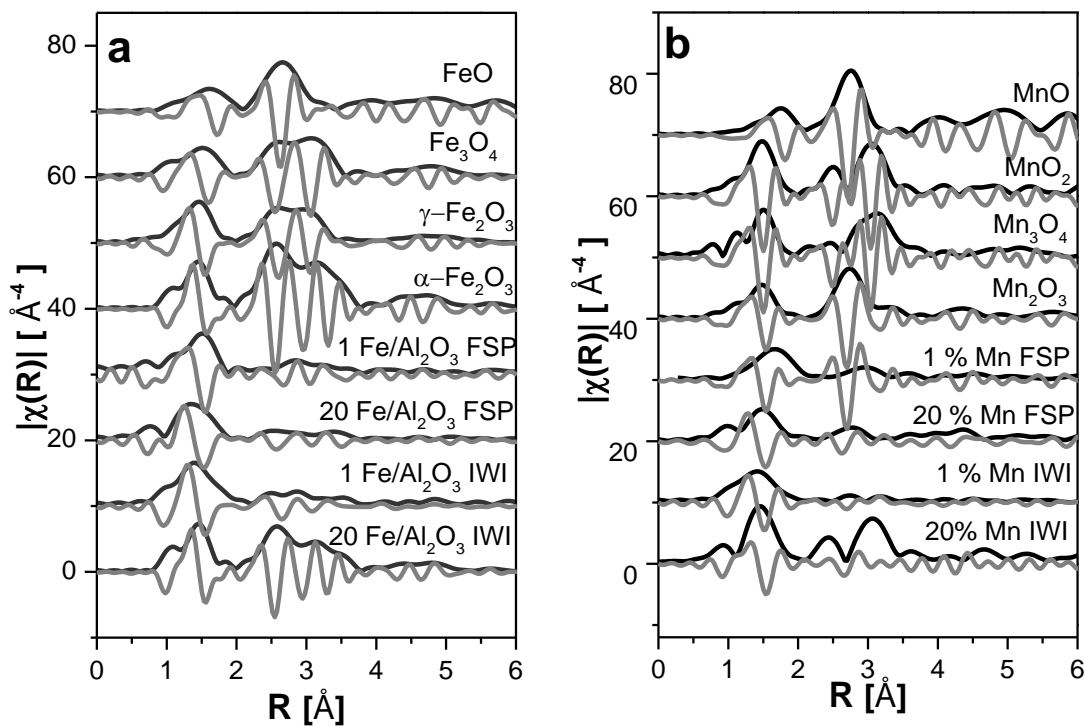


Abb. 3-18. EXAFS-Spektren von mittels IWI- und FSP-Methoden hergestellten a) Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und b) Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sowie entsprechenden Referenzen.

Der Vorkantenpeak von der mittels FSP-Methode synthetisierten 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe ist ähnlich zu dem mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysator. Allerdings weist dieser neben geringerer Amplitude eine Verschiebung gegen niedrige Energien auf, was für oktaedrische Koordination charakteristisch ist. Die Absorptionskante entspricht in diesem Fall dem Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und stimmt mit den Ergebnissen der Linearkombination überein (74% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 16% MnO<sub>2</sub> und 10% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Wie 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe erscheint die Absorptionskante sowie der Vorkantenpeak (Abb.3-19) bei höheren Energien und ist von höherer Intensität. Die Linearkombinationsanalyse ergab folgende Zusammensetzung: 49% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 33% MnO<sub>2</sub> und 18% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Verkürzung der Mn-O Bindung, wie in FT-EXAFS-Spektren gezeigt, weist Ähnlichkeiten mit der 1 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels IW-Methode hergestellten Probe auf und deutet auf Einschlussverbindungen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hin [128].

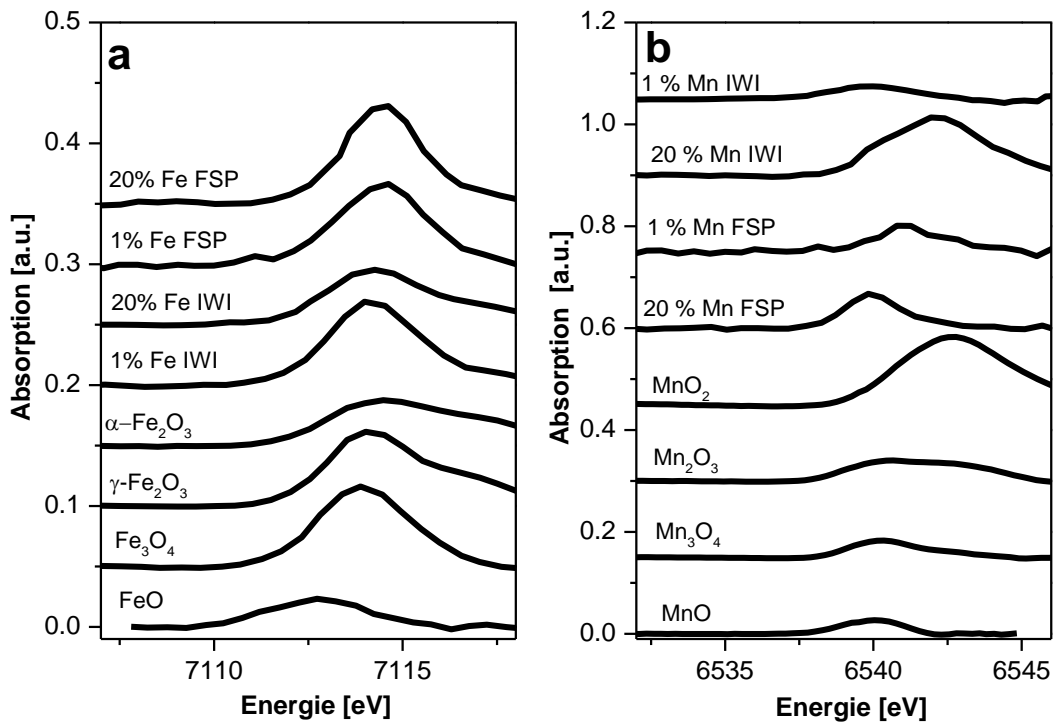


Abb. 3-19. Vorkantenpeaks von mittels FSP- und IW-Methoden hergestellten a) Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und b) Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen.

Tabelle 3-3. Linearkombination von XAS-Spektren von frischen und gealterten mittels IWI- oder FSP-Methoden hergestellten 1- bzw. 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 1- bzw. 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.

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

Die Ergebnisse der *in situ* TPR-Untersuchungen sind in Abb. 3-20 dargestellt. Hierfür ist 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe zwei Reduktionsbereiche identifiziert werden. Dabei erfolgt im ersten Schritt die Reduktion in einem breiten Temperaturbereich von T = 100 °C und reicht bis etwa 400 °C. Mit Hilfe der Linearkombination konnte dieser Schritt der Reduktion von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zugeordnet werden. Der zweite Reduktionsschritt tritt bei Temperaturen über 400 °C ein und führt zur Reduktion zu Fe<sup>2+</sup>. Die entsprechende, mittels FSP-Methode präparierte Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe enthält bereits vor Beginn des Experiments neben Fe<sup>3+</sup> einen geringen Anteil an reduzierten Fe<sup>2+</sup>. Die Reduktion beginnt in diesem Fall ab ca. 250 °C. Sowohl für mittels IWI- als auch FSP-Methoden präparierte 1 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren erfolgt die Reduktion im Temperaturbereich von 350-580 °C. Dabei werden die Proben zu einer Mischung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und FeO bei ca. 450 °C reduziert. Dies steht im Einklang mit konventionell durchgeführten Experimenten.

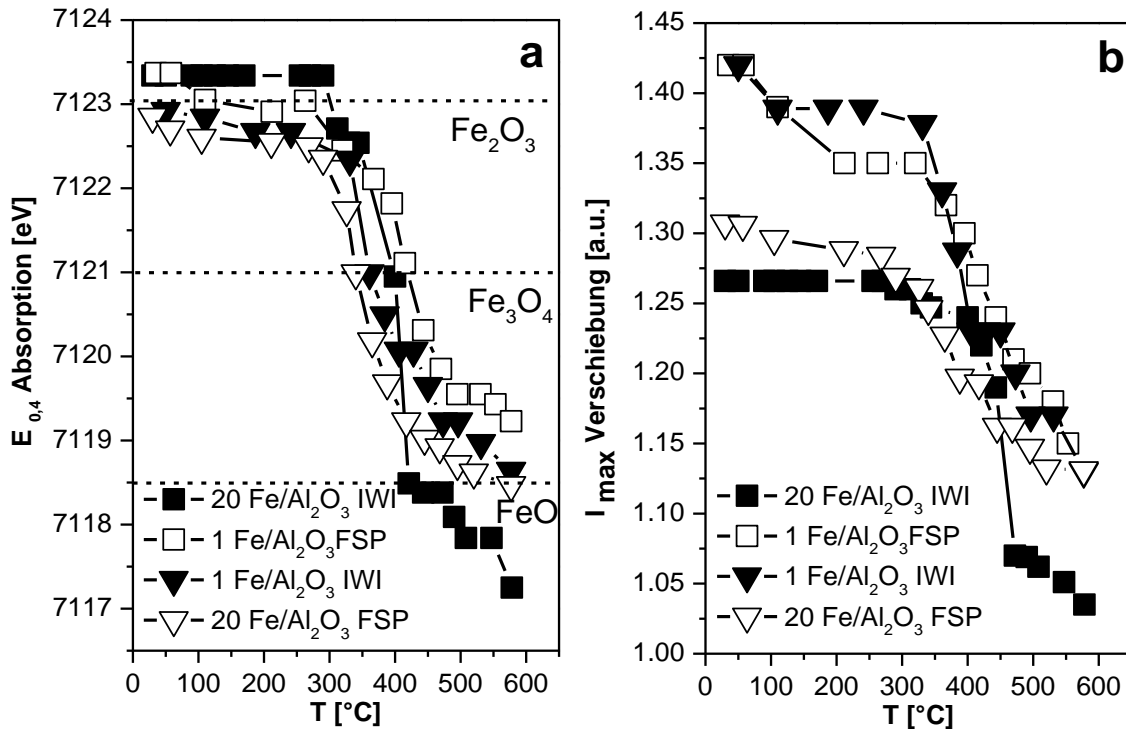


Abb. 3-20. Ergebnisse der  $H_2$ -TPR-Experimente von mittels IWI- und FSP-Methoden hergestellten  $Fe/Al_2O_3$ -Katalysatoren. a) Verschiebung der Absorptionskante bei 40% Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur und b) Verschiebung der Energiemaxima. Bedingungen:  $m_{Kat} = 30$  mg Katalysator,  $y(H_2) = 5$  Vol.-%,  $y(N_2) = 95$  Vol.-%,  $\dot{V} = 50$  ml/min. Heizrate  $5$  °C/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 IWI-Methode hergestellte  $20$   $Mn/Al_2O_3$ -Probe im Temperaturbereich von  $280$ - $380$  °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  $20$   $Mn/Al_2O_3$ -Probe sowie den mittels IWI-Methode synthetisierten  $1$   $Mn/Al_2O_3$  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.

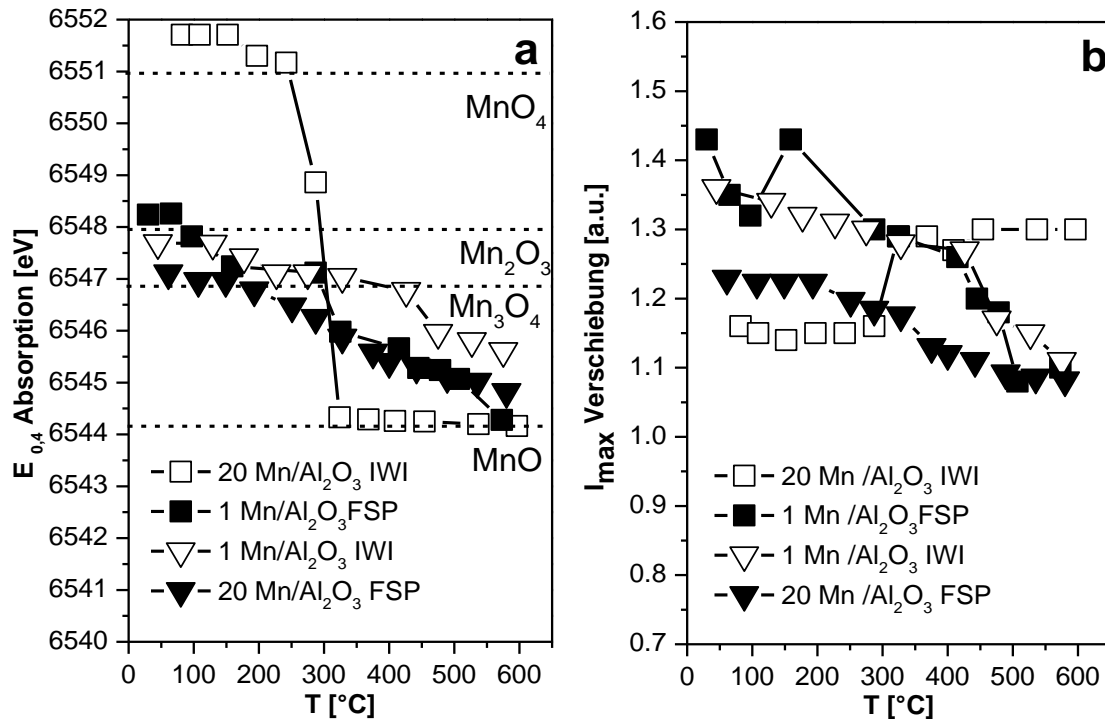


Abb. 3-21. Ergebnisse der  $H_2$ -TPR-Experimente von mittels IWI- und FSP-Methoden hergestellten  $Mn/Al_2O_3$ -Katalysatoren. a) Verschiebung der Absorptionskante bei 40% Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur und b) Verschiebung der Energiemaxima.  $m_{Kat} = 30 \text{ mg}$ ,  $y(H_2) = 5 \text{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

### 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 von großen, inhomogen verteilten Partikel bei Anwendung der IWI-Methode. Dies spiegelt sich auch in den BET-Werten wider. Die relativ starke Abnahme der spezifischen Oberfläche mit steigender Metallbeladung bei mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysatoren könnte auf die Verstopfung von Poren des Trägers hinweisen. Erwartungsgemäß resultieren im Fall der mittels FSP-Methode synthetisierten Katalysatoren größere Oberflächen. Das Fehlen von Mangan- und Eisenoxid-Reflexen in XRD-Diffraktogrammen der mit Hilfe von FSP-Methode synthetisierten Katalysatoren weist auf das Vorliegen kleiner, hoch disper-



gierter Partikel hin. Weiterhin liegen die mittels FSP-synthetisierten Proben als nicht poröse Pulver vor, während es sich bei den nach 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 Kalzinierstemperatur weist auf das Entstehen einer  $\text{MnO}_2$ -Phase bei 500 °C hin [47]. Dagegen wird  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  als aktive Komponente bei 600 °C gebildet [48, 49, 131]. Dies wurde sowohl durch XRD- als auch XAS-Untersuchungen belegt. 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].

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 verschiedener Sauerstoff/Dispersiongas-Verhältnisse untersucht. Auf diese Weise konnten unterschiedlich große Ceroxid-Nanopartikel durch die Variation der Sauerstoffkonzentration, Veränderung des Druckes und der Geschwindigkeit der Dosierung von Precursurlösung hergestellt werden [109]. Weiterhin sind Partikelgrößen und spezifische Oberfläche durch die Lösungsmittelwahl sowie die Konzentration der Ausgangslösung steuerbar [133]. Wie von Grön et al. [134] gezeigt, führte die Variation des Brennstoff zu Luft Verhältnisses während der Verbrennung zur Ausbildung von unterschiedlichen Eisenoxiden.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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 beobachtet [67, 69, 136, 137].

Weitere Hinweise auf die Struktur von mittels der FSP-Methode hergestellten Katalysatoren konnten aus XAS-Daten erhalten werden. Zu beachten ist, dass die verwendeten Referenzspektren nicht exakt den geträgerten Katalysatorsystemen entsprechen, da 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 Linear-kombination 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 einen viel stärkeren Einfluss auf die katalytische Aktivität auszuüben als bei Manganoxid-haltigen Katalysatoren.

Sowohl die *in situ* XAS- als auch die konventionellen H<sub>2</sub>-TPR-Untersuchungen zeigen für mittels IWI-Methode präparierte Katalysatoren mit 20 Gew.-% Metallbeladung eine schnelle, in zwei Schritten ablaufende Reduktion, die der Reduktion der Bulk-Materialien entspricht [138]. Die Reduktion der niedrig beladenen Katalysatoren verläuft dagegen unabhängig von der Präparationsmethode kontinuierlich, was erneut auf das Vorliegen kleiner Partikeln hindeutet, die starke Wechselwirkungen mit dem Träger eingehen. 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 eine höhere Dispersion zurückzuführen ist.

Die genannten Eigenschaften, wie Homogenität, Partikelgröße und bestimmte Metalloxidhasen, beeinflussen das katalytische Verhalten. Wie in den früheren Untersuchungen gezeigt [7], steigt die katalytische Aktivität der Manganoxide in der Reihenfolge  $\text{MnO}_x < \text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_3$ . Andere Studien berichten über  $\text{MnO}_2$  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 Aktivitätsreihe von Mangan- und Eisenoxiden fest:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{MnO}_2$ , während in den anderen Studien  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als aktive Phase gefunden wurden [141, 142].

Es wird vermutet, dass drei Faktoren für die Aktivität der Mangan-basierten Katalysatoren verantwortlich sind: der Oxidationszustand, die labile Bindung des Gittersauerstoffs und die Adsorption von Reaktionsprodukten wie  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CO}_3^{2-}$  auf der Oberfläche. Hierzu wurde in den früheren Studien die Adsorption von  $\text{CO}$  an  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  bei Raumtemperatur mittels IR-Spektroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass die Bindung im  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{CO}$ -Komplex aufgrund der  $\pi$ -Rückbindung viel stabiler ist als die Adsorption in Form von  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{CO}$ - und  $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{CO}$ -Komplexen. Dies erklärt die geringe Aktivität der  $\text{Mn}^{2+}$ -Spezies: es wird wesentlich mehr Energie benötigt, um die  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{CO}$ -Bindung zu aktivieren [46].

Da das Thiele-Modul im linearen Zusammenhang mit der charakteristischen Katalysatorlänge steht und diese für sphärische Partikeln als  $R/3$  definiert ist, steigt das Thiele-Modul  $\Phi$  mit steigendem Katalysatorradius  $R$ . Wie bereits in Kap. 1.2.6 beschrieben, nimmt die Konzentration im Partikelinneren bei hohen  $\Phi$ -Werten ab, was auch eine Abnahme des Wirkungsgrades bedeutet. Somit sind für die Katalyse kleine  $\Phi$  von Vorteil, da hier der Diffusionskoeffizient groß ist und die Porendiffusionslimitierung vernachlässigt werden kann. Das wurde bei dem Katalysator mit der Korngröße  $125 \mu\text{m}$  beobachtet.

Untersuchungen in Anwesenheit von Wasser zeigen eine starke Sensitivität für Mangan- und Eisenoxid-basierte, mittels IWI-Methode synthetisierte Katalysatoren. Die katalytische Effizienz bezüglich der  $\text{CO}$ -Oxidation in Anwesenheit von  $\text{NO}$  wurde dagegen in keiner Weise beeinträchtigt.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigten, dass die IWI-Methode Materialien mit katalytisch aktiver Metalloxid-Phase der Manganoxid-basierten Katalysatoren, die jedoch nicht homogen sind. Mit Hilfe der 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 die katalytische Aktivität der Materialien verringern. Dies betrifft insbesondere Eisenoxid-basierte Katalysatoren. In einem weiteren Schritt sollte im Rahmen dieser Arbeit die Ausbildung dieser Phasen vermieden werden (Kap.6). Außerdem sollten die aktivsten katalytischen Systeme unter realitätsnahen Bedingungen getestet werden. Hierzu werden diese auf kommerzielle Wabenkörper angebracht (Kap.4).

## 4 Transfer der Pulverkatalysatoren auf Wabenkörper

Die mittels Trockenimprägnierung und Flammensprühpyrolyse hergestellten Pulverkatalysatoren werden auf kommerziell verfügbare Cordierit-Wabenkörper (Kap. 1.1.4) aufgebracht. 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. Zu diesem Zweck kommen die effektivsten Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Metallbeladung von 20 Gew.-% sowie die reinen Mangan- und Eisenoxide. Außerdem wird dabei 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und 20 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren unter Messbedingungen, die in Kap. 2.3 zu finden sind, dargestellt. Die höchste Aktivität unter den geträgerten Katalysatoren zeigt der mit Hilfe der FSP-Methode hergestellte 20 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, wobei der Umsatz nahezu linear mit steigender Temperatur zunimmt und bei 300 °C ein Maximum von ca. 90 % erreicht. Dagegen ist der Umsatz der mittels FSP-Methode hergestellten eisenhaltigen Probe gering und beträgt auch bei 300 °C nur 50%.

Anzumerken ist, dass sowohl Eisen- als auch Manganoxid-basierte Katalysatoren, die mit Hilfe der IWI-Methode hergestellt wurden, einen nahezu identischen S-förmigen Kurvenverlauf zeigen. 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 katalytischen Aktivitäten der 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 erhaltenen Werten an entsprechenden Pulverkatalysatoren.

Um den 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 hergestellten reinen Manganoxid -Katalysatoren zeigen hohe katalytische Aktivität; sodass die Umsätze im ganzen untersuchten Temperaturbereich bei nahezu 100% liegen. Im Gegensatz dazu werden für das reine Bulk-Eisenoxid niedrigere Umsätze von maximal 10% erreicht.

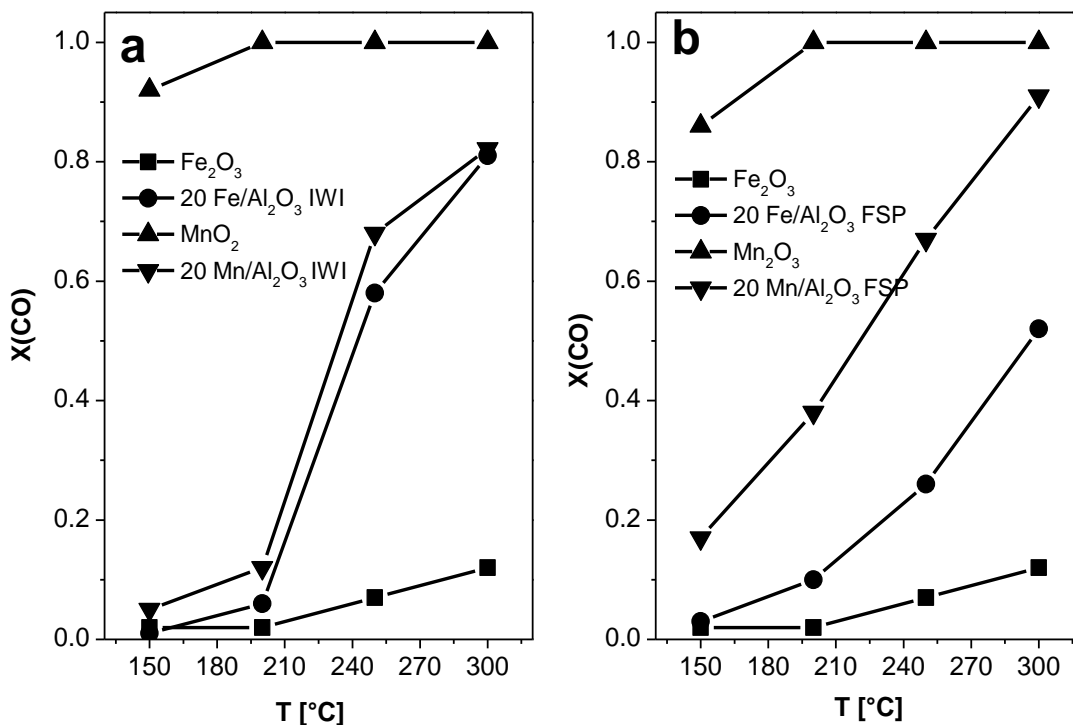


Abb. 4-1. CO-Umsätze von a) reinen Katalysatoren und 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren und b) reinen Katalysatoren und 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels FSP-Methode hergestellten Katalysatoren beschichteten Wabenkörper. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$  in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V} = 3 \text{ l/min}$ ,  $\text{GHSV} = 60.000 \text{ h}^{-1}$ .

## 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 kanalartigen Struktur, eine laminare Strömung in Wabenkörpern, was den Massentransfer beeinflusst. Im Gegensatz dazu wird im Fall der dichten Schüttung der Pulverkatalysatoren eine vollständige Gasvermischung beobachtet. Durch diese Effekte werden die Prozesse wie die Ad- und Desorption von auf der Oberfläche reagierenden Gasen beeinflusst, wobei eine deutliche Auswirkung auf die katalytische Aktivität festgestellt wurde.

Wie mittels XAS- und XRD-Ergebnisse gezeigt, weisen sowohl reine Eisenoxide als auch geträgerte 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren dieselbe aktive Phase auf ( $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Fall von mittels IWI- und entsprechend FSP-Methode hergestellten Katalysatoren). Jedoch ist die Aktivität der geträgerten Katalysatoren höher, was auf ihre große spezifische Oberfläche (ca. 150 m<sup>2</sup>/g im Vergleich zu 15 m<sup>2</sup>/g bei „Bulk-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“) zurückzuführen ist [143].

Der Umsatz des mittels FSP-Methode präparierten reinen Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators liegt nahezu im ganzen untersuchten Temperaturbereich bei 100%. Dagegen zeigt der FSP-synthetisierte 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator geringere katalytische Aktivität, was durch die vorliegende Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase zu erklären ist [69]. Der Vergleich der katalytischen Aktivitäten zeigt eine geringere Effizienz des nach IWI-Methode hergestellten 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators im Gegensatz zum reinen MnO<sub>2</sub>-Katalysator. Dieses Verhalten zeigt, dass der Umsatz der Katalysatoren von der Anzahl der aktiven Manganoxid-Zentren abhängig ist und erklärt damit die höhere katalytische Aktivität der reinen Katalysatoren.

Im weiteren Schritt der Untersuchungen soll die Stabilität der auf Wabenkörpern aufgebrachtene 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 folglich zum veränderten Katalysatorverhalten. Aus diesem Grund ist es unerlässlich bei der Evaluierung der Katalysatoren verschiedene Effekte, die zur Katalysatordeaktivierung führen könnten, zu testen. Von Interesse sind dabei die Untersuchungen der Katalysatorstabilität unter Einfluss von hohen Temperaturen sowie in Anwesenheit von typischen Katalysatorgiften wie Wasser und Schwefel-haltigen Komponenten. Die Untersuchungen an den effektivsten Eisen-und Manganoxid-basierten Pulverkatalysatoren mit einer Metallbeladung von 20 Gew.-% erfolgten nach der Behandlung unter hydrothermalen Bedingungen für 12h. Die Details zu den Testbedingungen sind in Kap. 2.3.1 gegeben. Um die genaue Zeit, bei der der Aktivitätsverlust fortschreitet zu erfassen, wurde der Alterungsprozess an Wabenkörpern nach je 2h untersucht. Die maximale Dauer der Behandlung betrug 8h.

Trotz des in den letzten Jahren verminderten Schwefelgehalts in Kraftstoffen, können selbst die minimalen Schwefelmengen in ppm Bereich eine frühe Katalysatordeaktivierung verursachen. Aus diesem Grund wurde der Einfluss von  $\text{SO}_2$  exemplarisch an zwei effektiven Manganoxid-basierten, 10 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und 20 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mit Hilfe von IWI bzw. FSP-Methode hergestellten Pulverkatalysatoren getestet.

### 5.1 Hydrothermale Alterung der Pulverkatalysatoren

Abb. 5-1 zeigt die katalytischen Aktivitäten der mittels IWI-und FSP-Methode hergestellten 20 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und 20 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulverkatalysatoren im frischen Zustand und nach der hydrothermalen Alterung bei 700 °C. Dabei konnte festgestellt werden, dass unabhängig von der Herstellungsmethode in beiden Fällen eine Verringerung der katalytischen Aktivität nach einer Exposition von 12h auftritt.

Die an Eisenoxid-basierten Katalysatoren erreichten CO-Umsätze zeigen durchweg einen geringen Aktivitätsverlust sowohl für mittels IWI- als auch mittels FSP-Methode hergestellte Katalysatoren. Die katalytische Aktivität des mit FSP-Methode synthetisierten 20 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysators bleibt nahezu erhalten und beträgt wie beim frischen Katalysator ca. 40% bei Temperaturen über

250 °C. Dagegen wird bei mittels IWI-Methode hergestelltem Katalysator eine Aktivitätsabnahme von ca. 18% beobachtet. Beispielsweise werden bei dem Katalysator im frischen Zustand bei 250 °C Umsätze über 90% erreicht, während nach der Alterung die Werte auf nur etwa 75% sinken.

Im Gegensatz zu Eisenoxid-basierten Katalysatoren geht der Umsatz des mittels IWI-Methode hergestellten gealterten 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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.

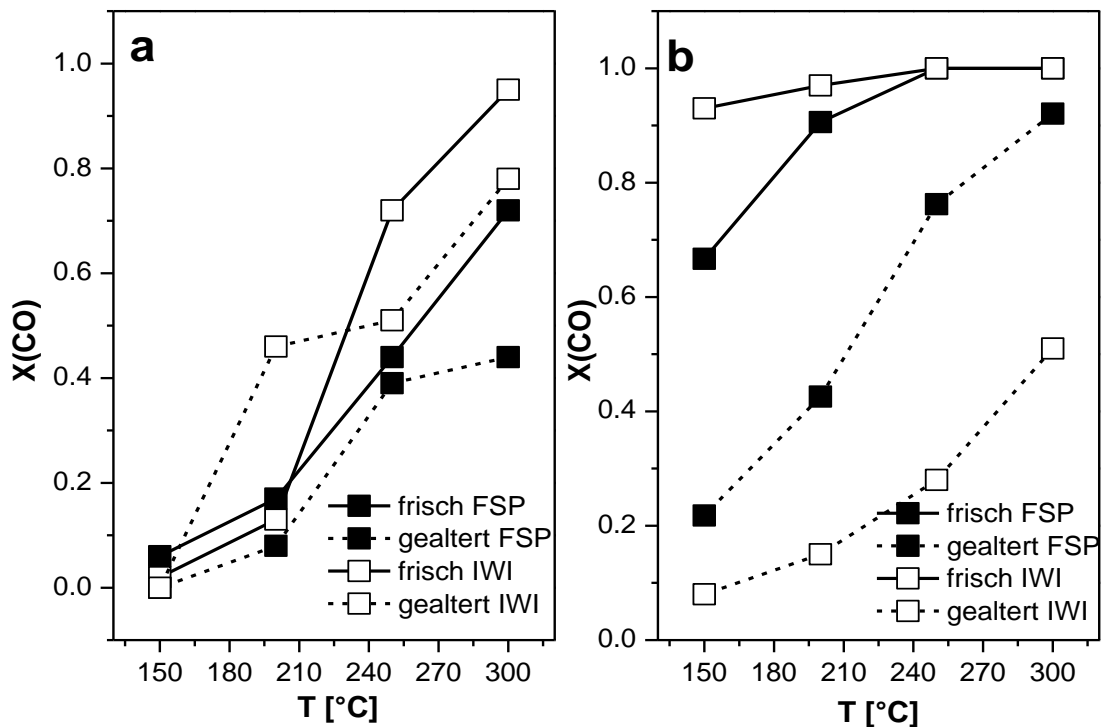


Abb. 5-1. CO-Umsatz von frischen und gealterten mittels IWI- und FSP-Methoden hergestellten Katalysatoren a) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und b) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,1$  g,  $y(CO) = 500$  ppm,  $y(O_2) = 5$  Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 250$  ml/min,  $GHSV = 25.000h^{-1}$ . Bedingungen Alterung: 700 °C,  $y(H_2O) = 10$  Vol.-%,  $y(O_2) = 10$  Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 1$  l/min.



## 5.2 Hydrothermale Alterung an Wabenkörpern

Die Stabilitätsuntersuchungen der Katalysatoren an Wabenkörpern unter hydrothermalen Bedingungen fanden bei 700 °C in 2 Stunden-Schritten 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe sowohl nach zwei, als auch nach vier Stunden Exposition nur geringfügig um ca. 5% abnimmt, ist bei der 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe eine Effizienzabnahme nach der Alterung um ca. 20% zu beobachten. Beispielsweise sinken die Umsätze bei einer Temperatur von 300 °C von 70% im frischen Zustand auf 50% nach 2h Alterung. Zudem nehmen die Umsatzwerte nach 6h um weitere 15% ab.

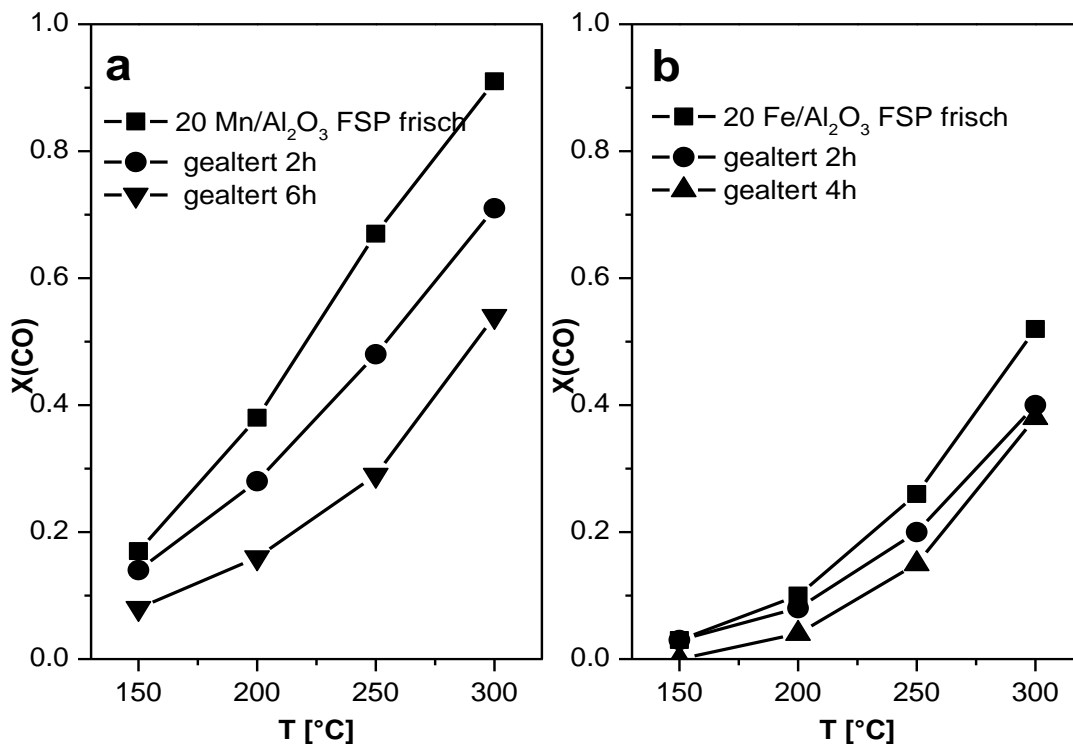


Abb. 5-2. CO-Umsätze von mittels FSP-Methode hergestellten a) 20Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und b) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Wabenkörpern nach 2h, 4h und 6h hydrothermalen Alterung. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $y(CO) = 500$  ppm,  $y(O_2) = 5$  Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 3$  l/min. GHSV = 60.000h<sup>-1</sup>. Bedingungen Alterung: 700 °C,  $y(H_2O) = 10$  Vol.-%,  $y(O_2) = 10$  Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 1$  l/min.

Im Gegensatz zu dem mit Hilfe von FSP-Methode synthetisierten Katalysator zeigen die Untersuchungen an mittels IWI-Methode hergestellten 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren (Abb. 5-3) eine drastische Abnahme der katalytischen Aktivität nach der hydrothermalen Behandlung.

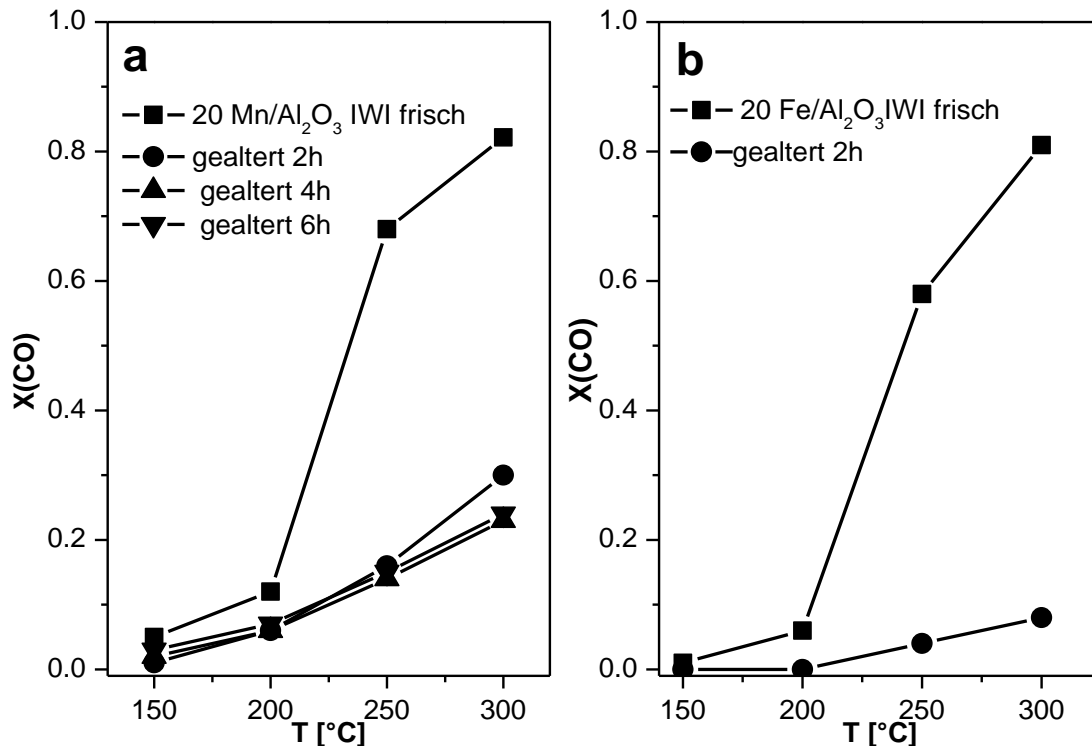


Abb. 5-3. CO-Umsätze von mittels IWI-Methode hergestellten a) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und b) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Wabenkörper nach 2h, 4h und 6h hydrothermalen Alterung. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5$  g,  $y(CO) = 500$  ppm,  $y(O_2) = 5$  Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 3$  l/min. GHSV = 60.000h<sup>-1</sup>. Bedingungen Alterung: 700 °C,  $y(H_2O) = 10$  Vol.-%,  $y(O_2) = 10$  Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 1$  l/min.

Bereits nach einer Expositionsdauer von 2h nimmt die Aktivität der beiden Katalysatoren um ca. 50% ab, sodass nur Umsätze von 30% bzw. 10% für diese 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 in geringerem Maße erfolgt. Beispielsweise wird nach einer Behandlungsdauer von 2h bei der 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 Exposition liegen die Umsätze für beide Katalysatoren bei 300 °C bei ca. 50% und ändern sich nur geringfügig nach weiteren 2h.

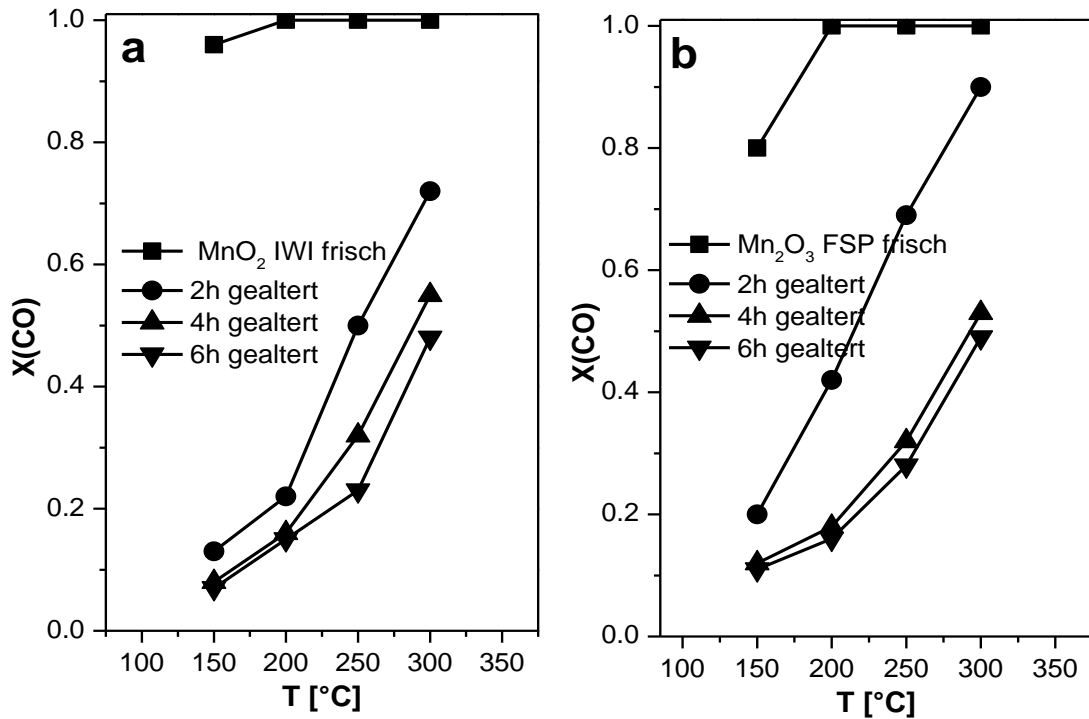


Abb. 5-4. CO-Umsätze von a) mittels IWI-Methode hergestelltem MnO<sub>2</sub>-Katalysator auf Wabenkörper im frischen Zustand und nach 2h, 4h und 6h hydrothormaler Alterung und b) mittels FSP-Methode hergestelltem Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Katalysator auf Wabenkörper im frischen Zustand und nach 2h, 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 N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 3 \text{ l/min}$ . 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<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$ .

### 5.3 Katalytische Aktivität der SO<sub>2</sub>-behandelten Katalysatoren

Abb. 5-5 gibt die Ergebnisse der CO-Oxidation nach der SO<sub>2</sub>-Behandlung und anschließender Regeneration der 10 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Hilfe von IWI-Methode und 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels FSP-synthetisierten Katalysatoren wieder. Details zu den Testbedingungen sind in Kap. 2.3.1 gegeben.

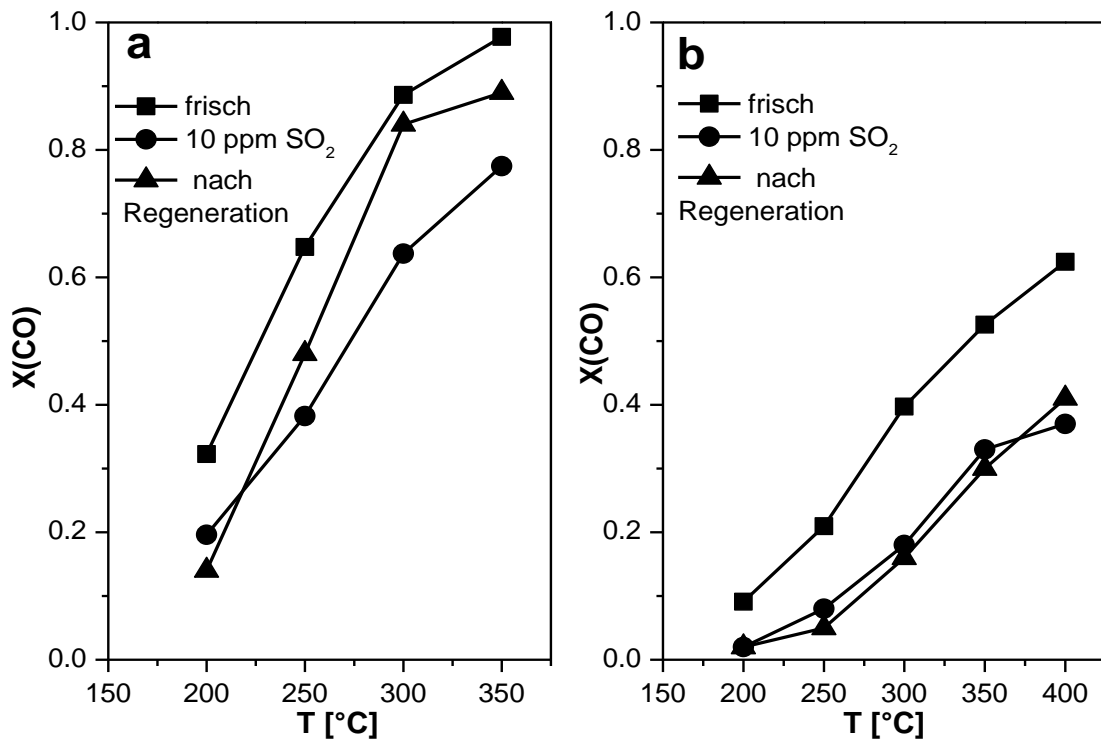


Abb. 5-5. CO-Umsätze von a) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels FSP-Methode und b) 10 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels IWI-Methode hergestellten Katalysatoren nach der SO<sub>2</sub>-Behandlung und der Regenerierung. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,1 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$  in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$ . GHSV =  $25.000 \text{ h}^{-1}$ . Bedingungen Alterung:  $700 \text{ °C}$ ,  $y(\text{SO}_2) = 10 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 10 \text{ Vol.-%}$  in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$ .

Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität der beiden Katalysatoren unabhängig von der Herstellungsmethode nach der Behandlung mit SO<sub>2</sub> im nahezu gleichen Maße verringert wird, sodass die Umsätze um ca. 25% sinken.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten sulfatisierte Katalysatoren wieder zu regenerieren (Kap. 1.1.5). Meistens sind dafür Temperaturen über 800 °C notwendig. Gleichzeitig treten bei dieser Temperatur Sinterungsprozesse auf. Um diese zu minimieren, wurde in der vorliegenden Arbeit eine geringere Temperatur, 400 und 700 °C zur Regeneration der Katalysatoren gewählt. Bei dem Versuch die Katalysatoren bei 400 °C in sauerstoffreicher Atmosphäre zu reoxidieren konnte die Aktivität weder bei mittels IWI- noch FSP-Methode synthetisierten Proben wiederhergestellt werden. Dagegen erreicht man nach der Behandlung bei 700 °C im Fall des mit Hilfe von FSP-Methode synthetisierten Katalysators beinahe die ursprüngliche Aktivität. Beispielsweise liegen die Umsätze dieses Katalysators nach der Regeneration bei Temperaturen oberhalb von 250 °C wie die der frischen Probe um die 90%. Die Deaktivierung des mittels IWI-Methode synthetisierten Katalysators ist hingegen irreversibel.

### **5.4 Charakterisierung der gealterten Katalysatoren**

Zur Untersuchung der Deaktivierungsursachen bei synthetisierten Pulverkatalysatoren, wurden diese eingehend charakterisiert. Hierzu wurden die gealterten bezüglich der Agglomeration und Phasenumwandlung mittels XAS, TEM und BET-Methode untersucht.

#### **5.4.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie**

Abb. 5-6 zeigt die Absorptionsspektren von gealterten Mangan- und Eisenoxid-haltigen Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen. Die erhaltenen XAS-Spektren erlauben es eine Aussage über die mögliche Phasenänderung während des Alterungsprozesses zu treffen. Sowohl die Position als auch das Profil der Absorptionskante von mittels IWI-Methode hergestelltem  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator stimmen mit dem von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  überein. Dagegen liegt die analoge FSP-synthetisierte Probe als eine Mischung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{MnO}$  vor.

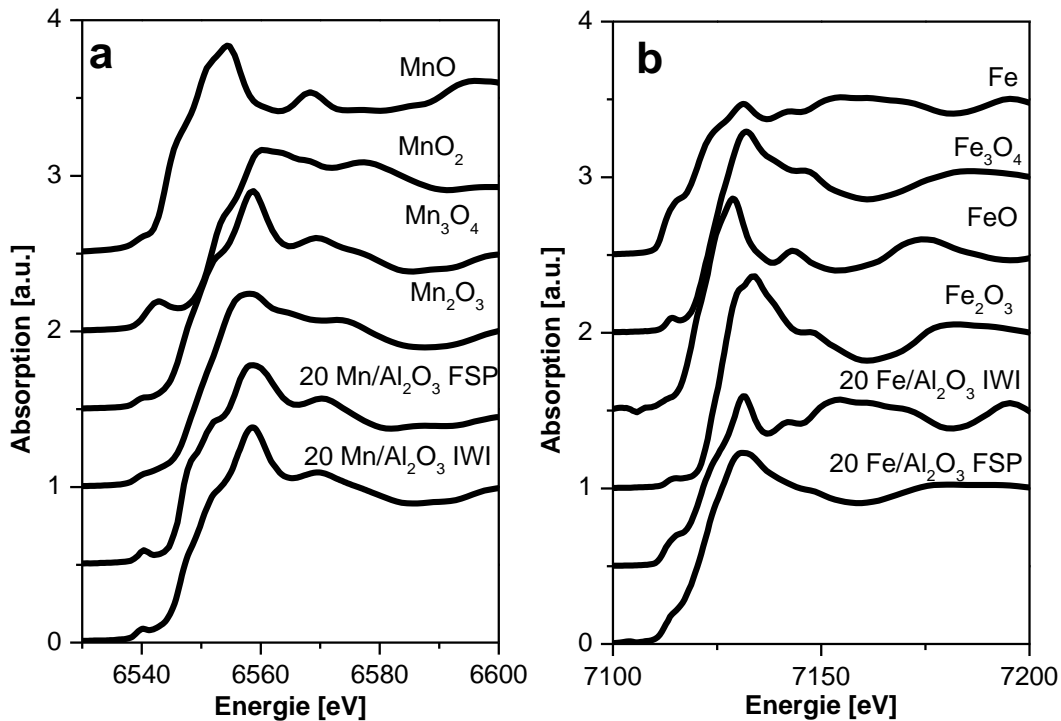


Abb. 5-6. XANES-Spektren von a) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und b) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren nach der hydrothermalen Alterung mit entsprechenden Referenzen. Bedingungen Alterung: 700 °C,  $\gamma$  (H<sub>2</sub>O) = 10 Vol.-%,  $\gamma$  (O<sub>2</sub>) = 10 Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V}=1$  l/min.

Die Absorptionsspektren des mittels IWI-Methode hergestellten 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators weisen der qualitativen Analyse nach auf eine Mischung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bzw.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hin, während das Spektrum der analogen mit Hilfe von FSP-Methode hergestellten Probe dem von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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, unabhängig von der Herstellungsmethode, während der hydrothermalen Alterung eine nahezu vollständige Phasenumwandlung zu Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> statt. Die LK für den mittels IWI-Methode hergestellten

20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zeigt, dass dieser nach der Alterung nahezu unverändert bleiben, während der Anteil an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> von mittels 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren.*

20 Gew.-%		MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO
IWI	Mn frisch	1	0	0	0
	Mn gealtert		0,15	0,85	0
FSP	Mn frisch	0,16	0,10	0,74	0
	Mn gealtert	0	0,11	0,89	0
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	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

#### 5.4.2 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 Eisenoxid-haltigen Proben mit 20 Gew.-% Metallgehalt auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

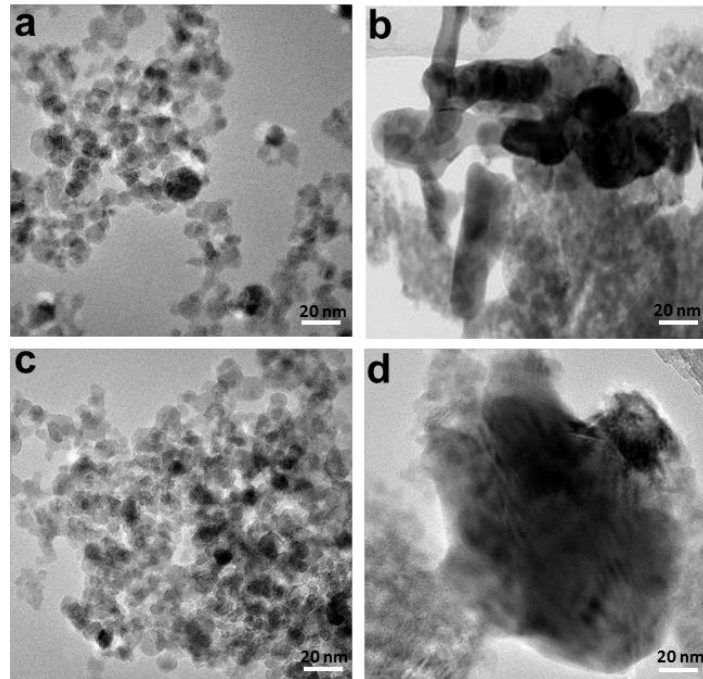


Abb. 5-7. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von gealterten Katalysatoren a) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FSP, b) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-IWI, c) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FSP, d) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-IWI. Bedingungen Alterung: 700 °C,  $\gamma$  (H<sub>2</sub>O) = 10 Vol.-%,  $\gamma$  (O<sub>2</sub>) = 10 Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V}=1$  l/min.

Basierend auf der Analyse von ca. 100 Aufnahmen pro Probe wurde eine quantitative Analyse der mit Hilfe von FSP-Methode synthetisierten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. So konnte für beide mittels FSP-Methode synthetisierte 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren ein geringeres Partikelwachstum um ca. 3 nm festgestellt werden (Abb. 5-8). Während im frischen Zustand bei 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators zeigt eine Zunahme der Anzahl von 8 und 14 nm großen Partikeln. Außerdem konnten bei gealterten Proben die 5 nm großen Partikel, die im frischen Katalysator vorliegen, nach der Alterung nicht detektiert werden.



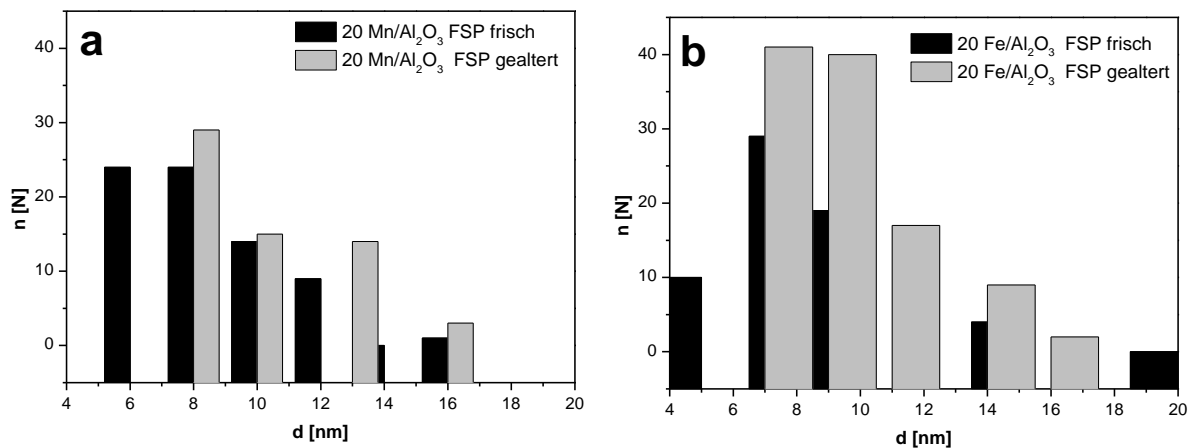


Abb. 5-8. Aus den transmissionselektronmikroskopischen Aufnahmen ermittelte Partikelgrößenverteilung von mittels FSP-Methode hergestellten a) 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und b) 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Bedingungen Alterung: 700 °C, y (H<sub>2</sub>O) = 10 Vol.-%, y (O<sub>2</sub>) = 10 Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 1$  l/min.

### 5.4.3 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators darstellen, liegt die gealterte Probe als eine Mischung aus MnO<sub>2</sub> und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vor, was die Reflexe bei  $2\theta = 28, 33, 35$  von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zeigen. Im Gegensatz dazu wurden für die analoge FSP synthetisierte Probe keine Manganoxidreflexe beobachtet. Für die mittels IWI-Methode hergestellte 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe wurden neben den Reflexen des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Reflexe von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei  $2\theta = 30, 41, 57, 63$  gefunden. Das Diffraktogramm der analogen mit FSP-Methode synthetisierten Probe zeigt dagegen nur die Reflexe des Trägers,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

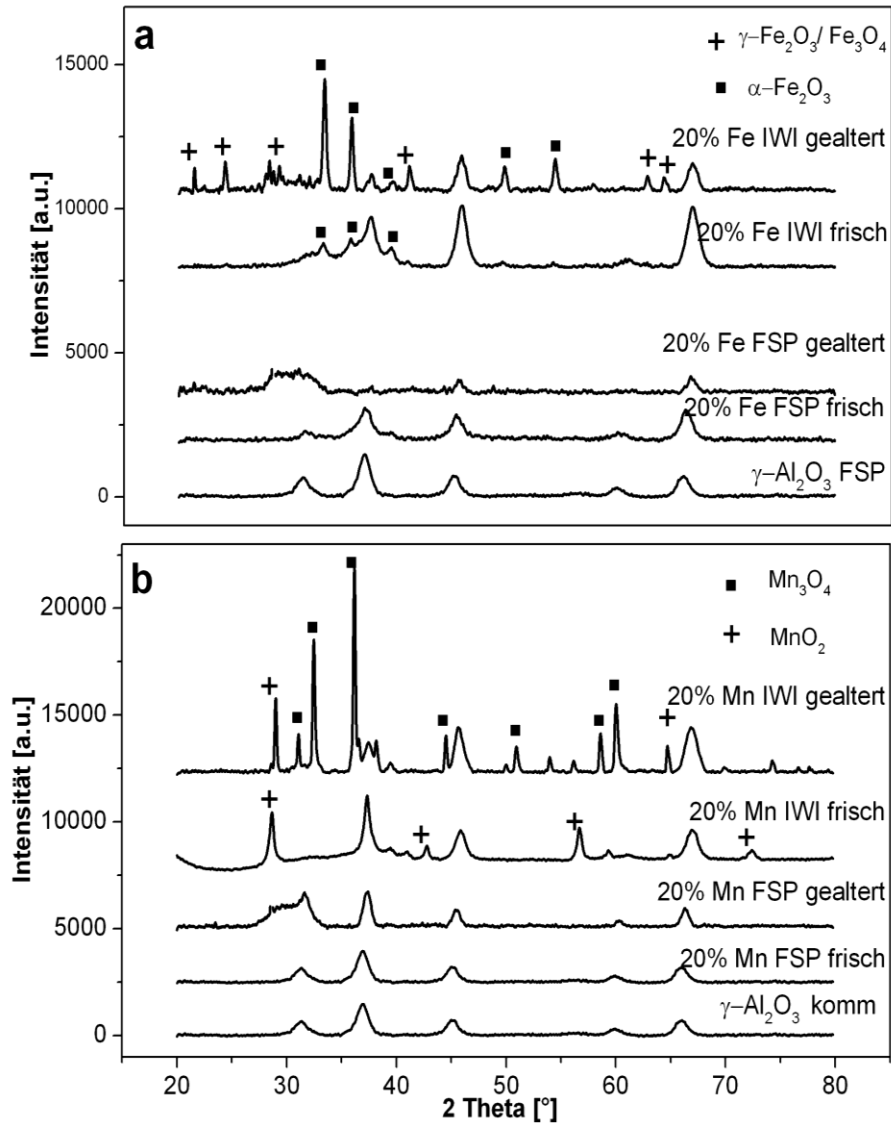


Abb. 5-9. Röntgendiffraktogramme von mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten Katalysatoren im frischen Zustand und nach der Alterung a) 20 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  und b) 20 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bedingungen Alterung: 700 °C,  $y(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ Vol.-%}$ ,  $y(\text{O}_2) = 10 \text{ Vol.-%}$  in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$ .

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

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 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach der Alterung von 161 auf 141 m<sup>2</sup>/g bei der FSP-synthetisierten Probe und von 139 auf 95 m<sup>2</sup>/g bei dem entsprechenden mittels IWI-Methode hergestellten Katalysator.

*Tabelle 5-2. BET-Oberflächen von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die mit IWI- und FSP-Methoden hergestellt wurden vor- und nach der Alterung.*

Katalysator [Gew.-%]	Method			
	IWI		FSP	
	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]*	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]*
20Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	139	95	161	141
20Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	136	72	150	110
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $2\theta = 55^\circ$  für Eisenoxid-basierte und  $2\theta = 58^\circ$  entsprechend für Manganoxid-basierte mittels IWI-Methode hergestellte Katalysatoren verwendet.

## Untersuchungen zur Stabilität der Katalysatoren

Tabelle 5-3. Von TEM bzw. XRD berechnete Partikeldurchmesser von frischen und gealterten mittels FSP- und IWI-Methoden hergestellten 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.

Katalysator 20 Gew.-%	Partikeldurchmesser [nm]	
	XRD	TEM
Fe FSP frisch	-	13
Fe FSP gealtert	-	21
Mn FSP frisch	-	12
Mn FSP gealtert	-	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> frisch	22	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 der TEM-Messung überein. Außerdem wird, wie die nach Scherrer-Gleichung abgeschätzten Werte zeigen, eine Partikelagglomeration von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger von ca. 20 bis über 35 nm beobachtet. Da bei mittels FSP-Methode synthetisierten Proben nur die Reflexe des Trägers detektiert wurden, konnte keine Analyse der Partikelgröße von Mangan- bzw. Eisenoxiden durchgeführt werden. In Abb. 5-10 sind die XRD-Diffraktogramme des 10 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators im frischen Zustand und nach der SO<sub>2</sub>-Behandlung dargestellt. Die bei 2θ = 28 und 33 gefundenen Reflexe konnten MnSO<sub>4</sub> zugeordnet werden. Keine Reflexe, die auf Sulfatisierung von Aluminiumoxid hindeuten wurden detektiert.

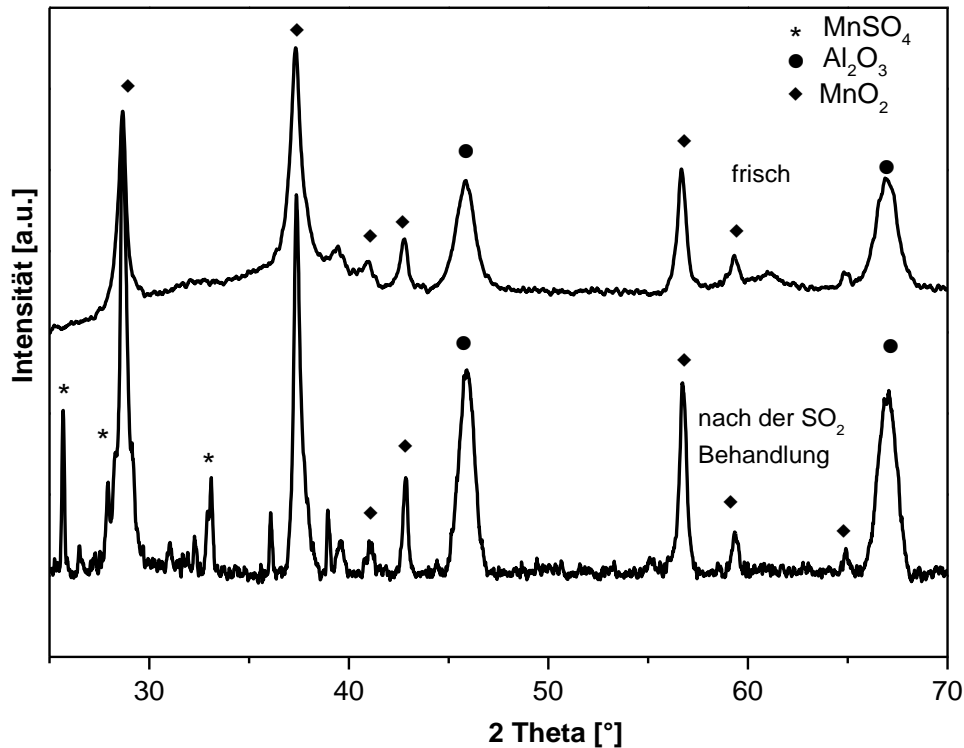


Abb. 5-10. Röntgendiffraktogramme von der mittels IWI-Methode hergestellten 10 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe im frischen Zustand und nach der SO<sub>2</sub>-Behandlung. Bedingungen:  $y(\text{SO}_2) = 10 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 10 \text{ Vol.-%}$  in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 1 \text{ l/min}$ , 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 mittels FSP-Methode 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

Exposition 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 im Gegensatz zu dem durch IWI-Methode synthetisierten Katalysator ist auf die höhere BET- Oberfläche sowie kleinere Partikeln zurückzuführen. Außerdem wird, eine Phasenumwandlung der Aktivkomponente beobachtet, wie die XANES- und XRD- Ergebnisse zeigen. Dabei bildet sich bei Manganoxid-basierten durch FSP- und IWI-Methode synthetisierten Katalysatoren hauptsächlich  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  aus, während IWI-hergestellte Eisenoxid-haltige Katalysatoren nach der Alterung eine Mischung aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bzw.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aufweisen [143]. In einigen Studien wurde  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  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 diese sich bei den FSP-synthetisierten Katalysatoren von 164 bis 141  $\text{m}^2/\text{g}$  nach der hydrothermalen Alterung verringern, fällt der BET-Verlust bei IWI-synthetisierten Proben viel stärker aus, von 139 auf 95  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dieser Effekt ist für mittels IWI-Methode synthetisierte Katalysatoren viel ausgeprägter und erklärt den starken Aktivitätsverlust der 20 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe. Obwohl diese wie die analoge, mit Hilfe der FSP-Methode synthetisierte Probe, nach der Alterung als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  vorliegt, ist ihre katalytische 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 Metalloxide 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-Diffraktogramme belegt den Sinterungsprozess sowohl für Mangan- bzw. Eisenoxide

als auch für den Träger. Eine Phasenumwandlung vom Träger in das stabile  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde nicht beobachtet.

Aus früheren Studien ist es bekannt, dass die Anwesenheit von SO<sub>2</sub> zur Ausbildung von MnSO<sub>4</sub> 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 Manganoxidbasierten Katalysatoren auszuüben scheint. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten die Katalysatoren bei hohen Temperaturen zu regenerieren: mittels O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> [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<sub>2</sub>-Behandlung.

Alternativ kann die Regeneration von Manganoxidbasierten Katalysatoren mittels CO/H<sub>2</sub> zu MnS, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> durchgeführt werden [71, 72]. Es konnte gezeigt werden, dass der mittels FSP-Methode synthetisierte Katalysator bei Temperaturen über 750 °C sich 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-Sulfat-Spezies zum anderen auf die thermische Deaktivierung des Katalysators zurückzuführen ist.

## 6 Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und 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 (*engl. double flame spray pyrolysis*, DFSP, im Folgenden DF), 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  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -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  $10 \text{ Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysatoren bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  bei ca. 20%. Erst bei Temperaturen um  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht der Umsatz von mittels DF-Methode synthetisiertem Katalysator ca. 55% im Gegensatz zu 48% bei der mit Hilfe von SF-Methode synthetisierten Probe. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wurden die Umsätze bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  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

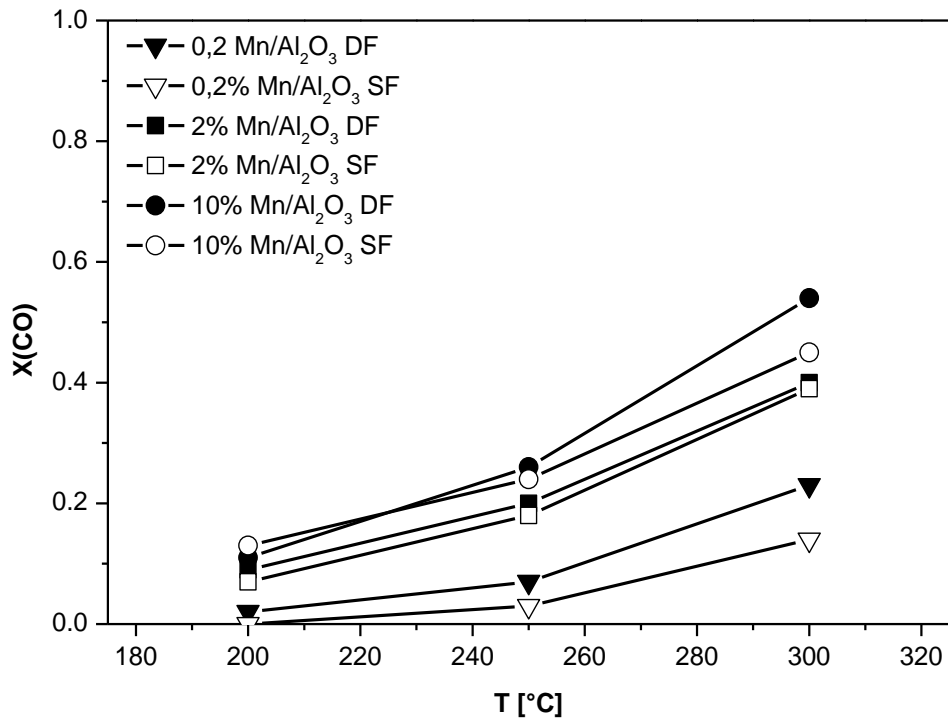


Abb. 6-1. CO-Umsätze von mittels DF- und SF-Methoden hergestellten Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.  
Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,1$  g,  $y(CO) = 500$  ppm,  $y(O_2) = 5$  Vol.-% in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 250$  ml/min, GHSV = 25.000h<sup>-1</sup>.

Tabelle 6-1. Katalytische Aktivität der mittels DF- und SF-Methoden synthetisierten Mn- und Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren in TOF.

Katalysator [Gew.-%] Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TOF/ BET · 10 <sup>-6</sup> $\left[ \frac{g \cdot mol_{CO}}{m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot mol_{Me}} \right]$	Katalysator [Gew.-%] Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TOF/ BET · 10 <sup>-6</sup> $\left[ \frac{g \cdot mol_{CO}}{m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot mol_{Me}} \right]$
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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren steigen die Umsätze der Eisenoxid-basierten Katalysatoren mit steigendem Fe-Gehalt nur bis zu einer Beladung von 15% an (Abb. 6-2 a). Ab diesem Wert wird ein negativer Effekt auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren durch weitere Erhöhung des Fe-Gehalts beobachtet. Beispielsweise werden bei 300 °C bei dem 30 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator nur ca. 30% CO umgesetzt.

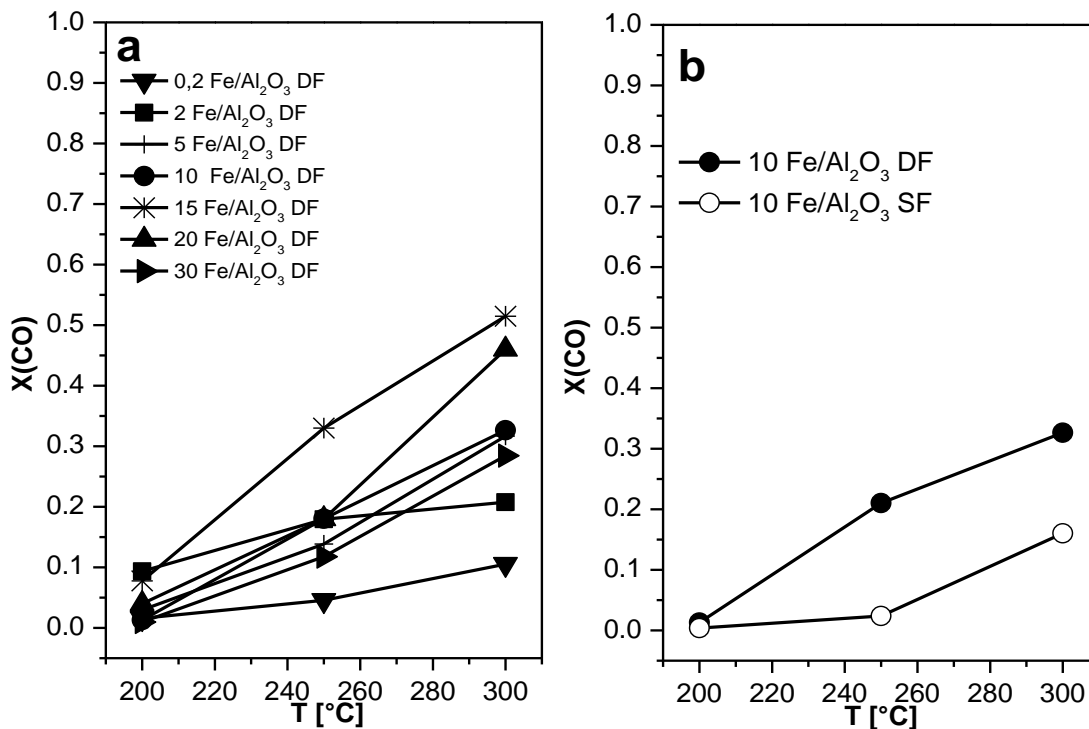


Abb. 6-2. CO-Umsätze von Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) mittels DF-Methode hergestellten Katalysatoren und b) 10 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die mittels DF- und SF-Methoden hergestellt wurden. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,1 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-% in N}$ ,  $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$ ,  $GHSV = 25.000 \text{ h}^{-1}$ .

Vergleicht man die Werte von mittels DF- und SF-Methoden präparierten 10 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ca. 35% beträgt, liegt der Umsatz von nach SF-Methode präparierter Probe bei dieser Temperatur nur bei ca. 10%. Weiterhin ist die Aktivität des 0,2 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

mittels DF-synthetisierten Katalysators deutlich höher ( $\text{TOF}=3,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g} \cdot \text{mol}_{\text{CO}}}{\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Me}}}$ ) als die des entsprechenden nach der SF-Methode synthetisierten Katalysator ( $\text{TOF}=6,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g} \cdot \text{mol}_{\text{CO}}}{\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Me}}}$ ).

Dabei sollte 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

### 6.2.1 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

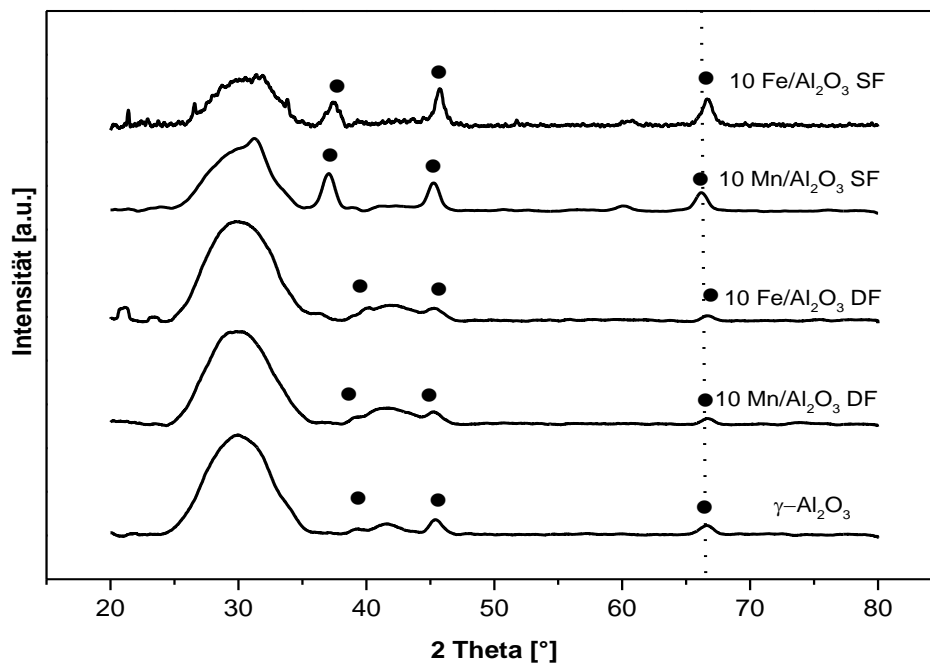


Abb. 6-3. Röntgendiffraktogramme von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und mittels DF- und SF-Methode hergestellten 10 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 10 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reflexe von der mittels SF-Methode hergestellten Probe schärfer, was ein Indiz für das Vorliegen von größeren Partikeln darstellt.

### 6.2.2 $\text{N}_2$ -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 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Fe DF	99	93	118	114	117	104	-
	Fe SF	107*	122*		104			-
	Mn DF	94	95		88			-
	Mn SF	122*	131*		113		139*	-
	$\text{Mn}_2\text{O}_3$							43*
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$							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 dagegen höher und liegen im Bereich von  $100\text{-}140 \text{ m}^2/\text{g}$ . Weiterhin ist die höhere BET-Oberfläche des reinen Manganoxids 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  $139 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.

### 6.2.3 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, da die Position der Absorptionskante und die des Vorkantenpeaks für den Oxidationszustand charakteristisch sind [125]. In Abb. 6-4 sind die XANES-Spektren von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, die mit unterschiedlichen Methoden hergestellt wurden sowie die Referenzspektren gezeigt.

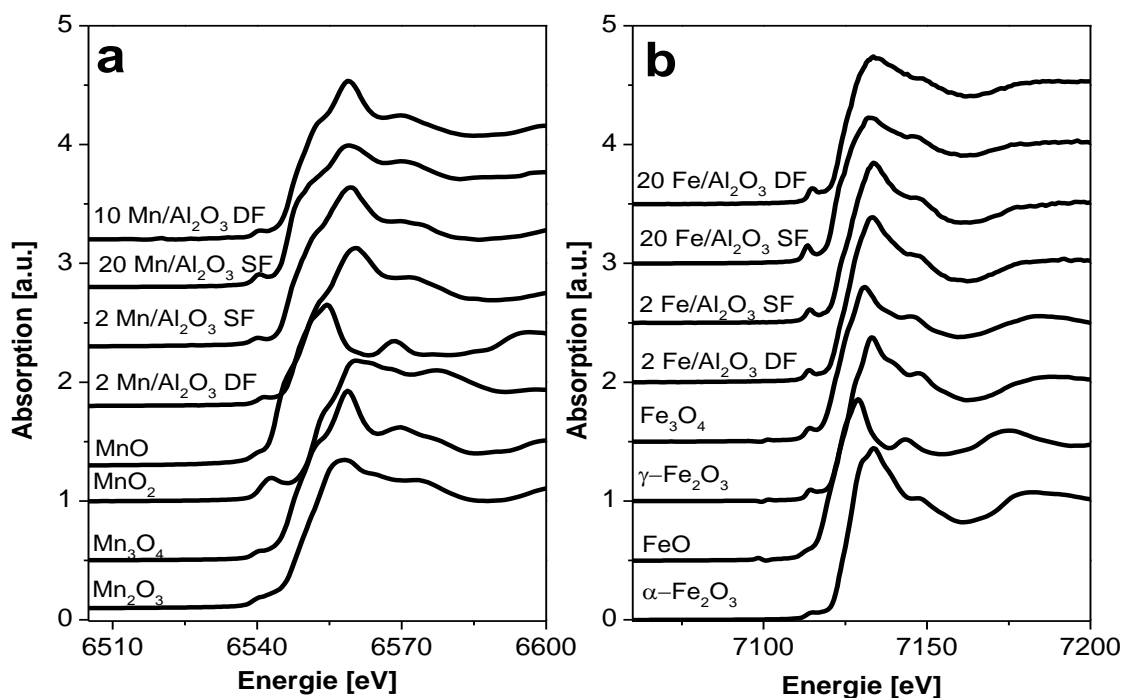


Abb. 6-4. XANES-Spektren von mittels DF- und SF-Methoden hergestellten a) Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und b) Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen.

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

Probe zu 54% aus  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und 15%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Im Gegensatz dazu liegt der mittels DF-Methode hergestellte 10 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator zu über 90% als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  vor. Die white-line und der Vorkantenpeak der 2 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach DF-Methode synthetisierten Probe sind sehr stark zu höheren Energien verschoben, was einen Hinweis auf das Vorliegen der Spezies im hohen Oxidationszustand ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) liefert und auf die hohe Partikeldispersion zurückzuführen ist. Der Vorkantenpeak des mittels SF-Methode hergestellten 2 Mn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators ist gegen niedrigere Energien verschoben, was auf die Strukturänderung hindeutet, die mit Spinellbildung begründet werden kann.

Die Absorptionskante des mittels SF-Methode hergestellten 20 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators (Abb. 6-4) liegt zwischen denen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und FeO. Mit Hilfe der LK-Analyse wurden für diese Probe 32%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 68%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  berechnet, was auf das Vorliegen von  $\text{Fe}^{3+}$  hinweist, welches  $\text{Al}^{3+}$  im Träger ersetzen kann. Dagegen wurde für die analoge mittels DF-Methode hergestellte Probe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ ) als Hauptkomponente berechnet. Ähnlich zu den Manganoxid-basierten Katalysatoren ist der Vorkantenpeak der mittels SF-Methode hergestellten Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren zu niedrigeren Energien verschoben und ist besonders stark für die 2 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe (7112 eV) ausgeprägt. Die Position des Vorkantenpeaks höher beladenen Probe entspricht der von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und stimmt mit der LK-Analyse überein.

Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der  
Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

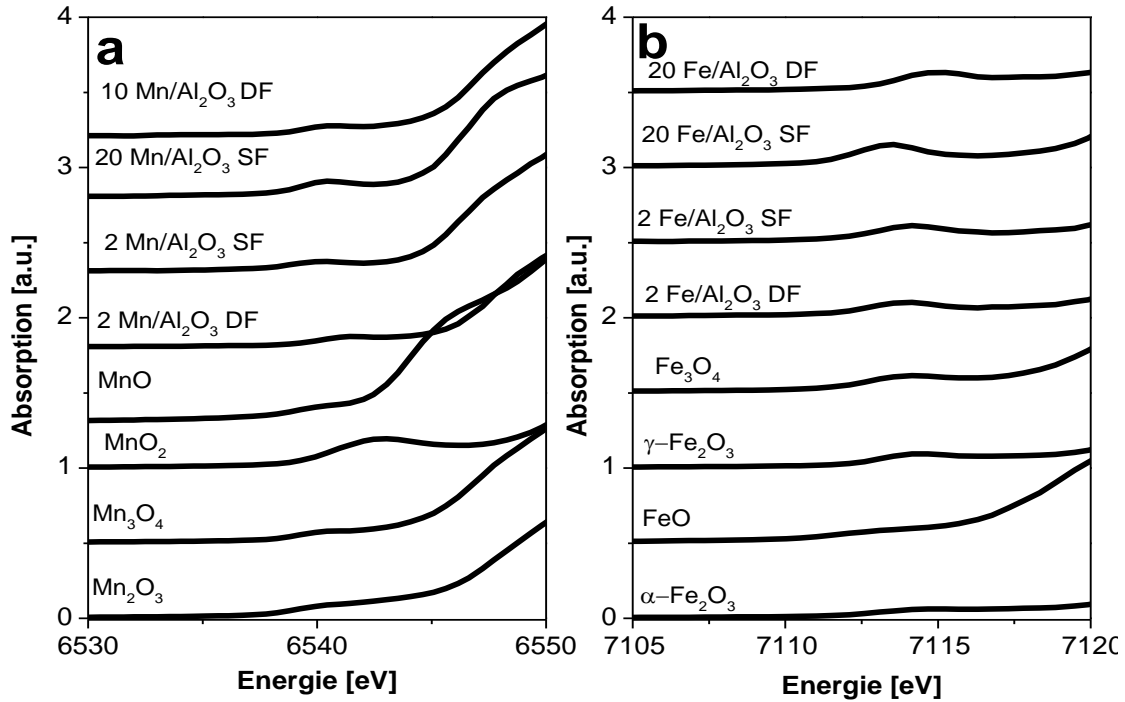


Abb. 6-5. Vorkantenpeaks von mittels DF- und SF-Methoden hergestellten a)  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  - und b)  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit entsprechenden Referenzen.

Tabelle 6-3. Ergebnisse der Linearkombination von mittels DF- und SF-hergestellten  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren.

Referenz	2% DF	2% SF	10 % DF	20% SF	Referenz	2 % DF	2 % SF	20% DF	20% SF
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0,04	0,24	0	0,15	$\text{FeO}$	0,10	0	0	0
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	0,90	0,76	0,97	0,54	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,10	0	0,30	0
$\text{MnO}$	0,06	0	0,03	0,31	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,28	0,67	0,23	0,32
					$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,52	0,33	0,48	0,68

Sowohl für mittels SF- als auch mittels DF-Methoden synthetisierte 2  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  vorliegt.

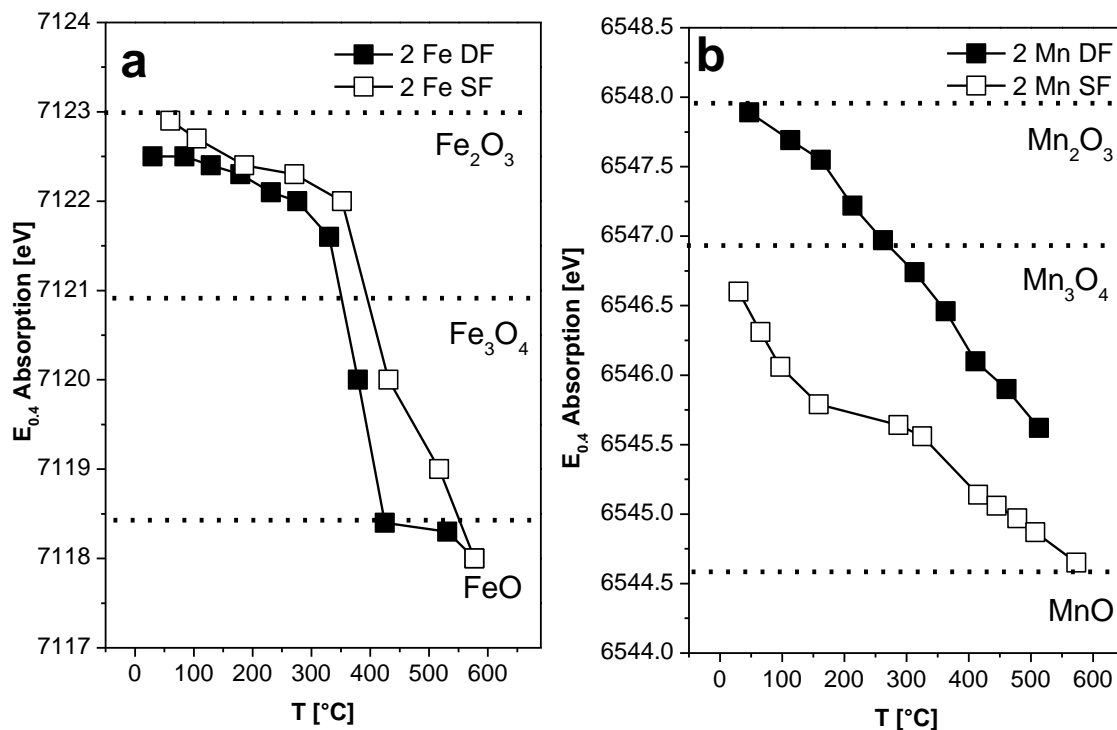


Abb. 6-6. Ergebnisse der *in situ* XAS-  $H_2$ -TPR-Experimente von mittels DF- und SF-Methoden hergestellten a)  $Fe/Al_2O_3$  und b)  $Mn/Al_2O_3$  Katalysatoren. Bedingungen:  $m_{Kat} = 30$  mg,  $y(H_2) = 5$  Vol.-%,  $y(Ar) = 95$  Vol.-%,  $\dot{V} = 50$  ml/min, Heizrate  $5$  °C.

Die Energieverschiebung bei 40% Absorption des mittels DF-Methode hergestellten  $2 Fe/Al_2O_3$  Katalysators deutet auf eine vollständige Reduktion zu  $Fe^{2+}$  hin, 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 Abb. 6-6 sind bereits beschriebene *in situ* TPR-Experimente im Detail wiedergegeben. Die aufgetragenen Absorptionsspektren als Funktion der Temperatur weisen auf eine schnelle Reduktion der mittels DF-Methode synthetisierten  $2 Fe/Al_2O_3$ -Katalysators hin, während der Reduktionsvorgang der entsprechenden SF-präparierten Probe nur langsam fortschreitet.

#### 6.2.4 UV-Vis-Spektroskopie

Die Ergebnisse der UV-Vis-Untersuchungen sind exemplarisch an ausgewählten  $2 Fe/Al_2O_3$  und  $10 Fe/Al_2O_3$ -Proben in Abb. 6-7 dargestellt. Die Spektren von Eisenoxid-basierten Katalysatoren



repräsentieren den Elektronenübergang von Molekülorbitalen der Sauerstoffliganden zu den d-Orbitalen der  $\text{Fe}^{3+}$ -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 mit 2 Gew.-% Metall (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 der SF-Methode synthetisierten Katalysators ist eine Schulter bei 250 nm zu sehen.

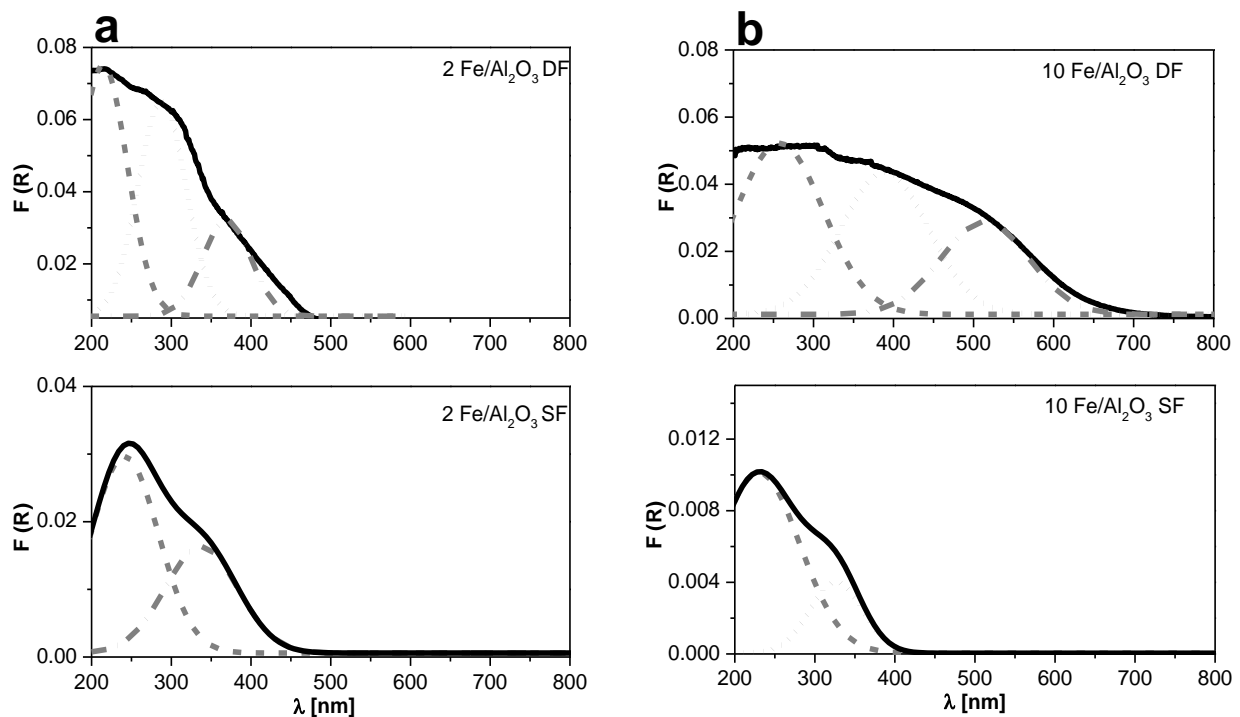


Abb. 6-7. UV-Vis-Absorptionsspektren von a) mittels DF- und SF-Methoden präparierten 2 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren und b) mittels DF- und SF-Methoden präparierten 10 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.

## Vergleich der mittels Flammensprühpyrolyse und der Zweiflammensprühpyrolyse hergestellten Katalysatoren

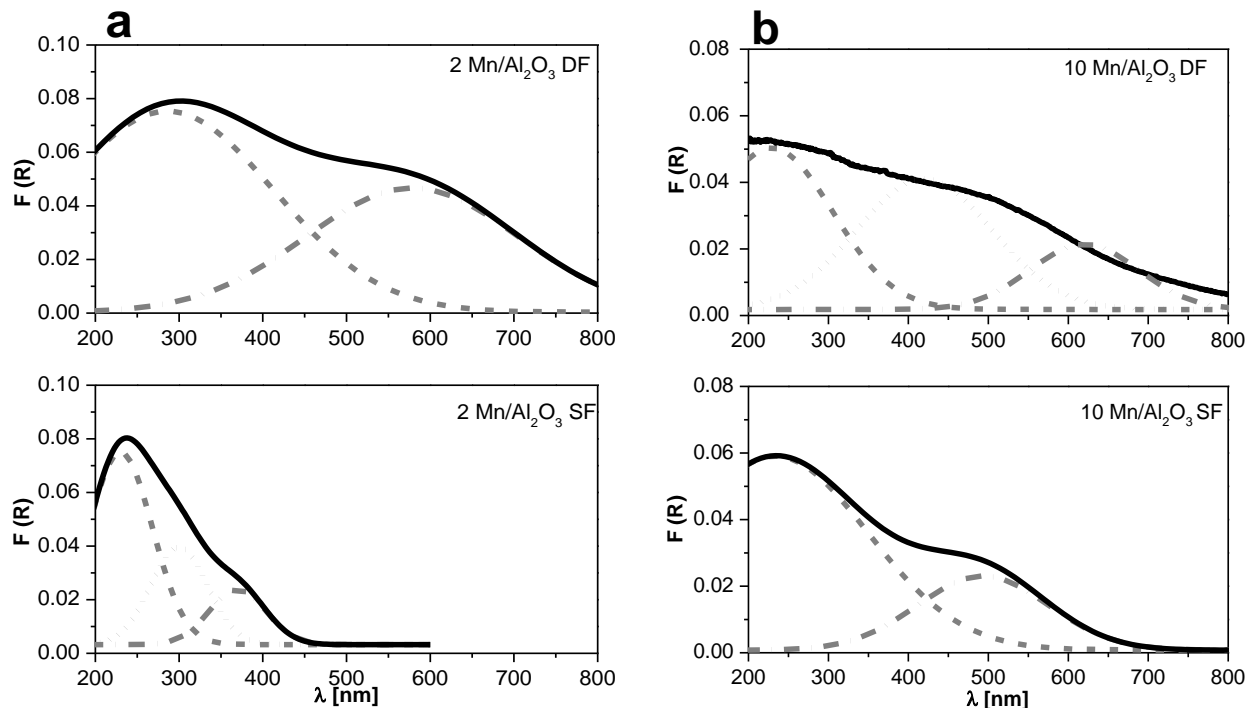


Abb. 6-8. UV-Vis-Absorptionsspektren von a) mittels DF- und SF-Methoden präparierten 2 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren und b) mittels DF- und SF-Methoden präparierten 10 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.

Die UV-Vis-Spektren (Abb. 6-8) von mittels DF- oder SF-Methoden hergestellten Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren weisen ein Absorptionsmaximum bei ca. 250 nm und eine breite Bande im Bereich 500 nm auf. Eine Ausnahme stellt der mittels SF-Methode synthetisierte 2 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator dar, welcher nur ein schwaches zweites Maximum bei ca. 400 nm aufweist. Demnach entspricht das erste Absorptionsmaximum dem O<sup>2-</sup> zu Mn<sup>2+</sup> 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)-Oxiden hindeutet. 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 Mn<sup>3+</sup>-Spezies. Das Fehlen der Absorptionsbande bei 500 nm im Fall von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels SF-Methode präparierten Probe weist auf das Vorliegen der Mn<sup>2+</sup>-Spezies hin.

### 6.3 Einfluss von Precursor und Lösungsmittel

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 beeinflusste. 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.

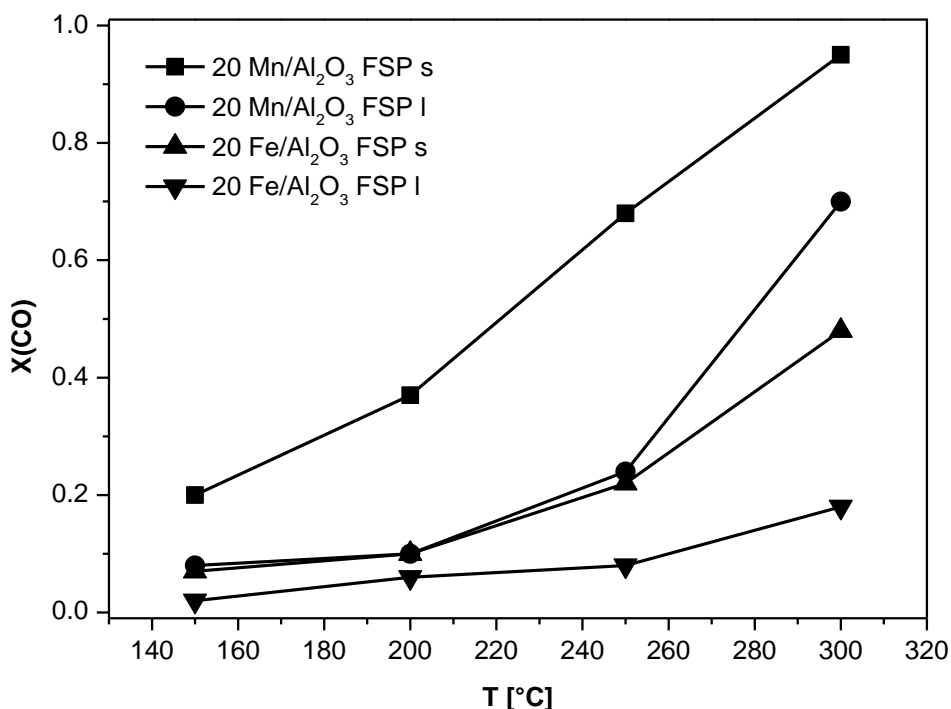


Abb. 6-9. Vergleich der CO-Umsätze von Mangan- und Eisenoxid-basierten Katalysatoren, die mittels FSP-Methode mit unterschiedlichen Ausgangssubstanzen hergestellt wurden (s (solid) entspricht dem Acetylacetonat, l (liquid) entspricht dem Naphthenat als Metall-Precursor). Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,1$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

Es zeigt sich dabei, dass die aus den Acetylacetonaten -hergestellten Proben katalytisch aktiver sind. Im ganzen untersuchten Temperaturbereich liegen die Umsätze der aus Acetylacetonaten hergestellten Katalysatoren um ca. 35% höher als bei Katalysatoren, die mit Naphthenat als Precursor synthetisiert wurden.

## 6.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Bildung von Mangan- und Eisen- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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 verminderter katalytischer Aktivität führen [59, 149]. Unter dem Einsatz von DF-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 der 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  $\text{H}_2$ -TPR-Experimente auf den Einbau hin. Sowohl für mittels SF- als auch DF-Methode hergestellte 2 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren erfolgt die Reduktion bis  $\text{Fe}^{2+}$ , 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, die die inaktiven Einschlußverbindungen mit dem Träger bilden [44, 151, 152]. Dies ist im Fall der mittels SF-Methode hergestellten 10 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  -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 Partikel. Vergleicht man die katalytischen Aktivitäten der mittels DF-Methode synthetisierten 2 und 10 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 der DF-Methode verbessert werden.

Der untersuchte Einfluss der gewählten Precursoren auf die katalytischen Eigenschaften zeigt, dass die erwartete Optimierung nicht stattgefunden hat. Anhand der Linearkombination-Werte ist dies auf das Entstehen der reduzierten Oxidformen zurückzuführen. Beispielsweise liegt der aus Naphthenat hergestellte 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator als 74% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und 26% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor, während die aus Acetylacetonat hergestellte 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FSP-Probe aus 10% MnO<sub>2</sub>, 74% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und 16% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht und somit aktive Mn(IV)-Spezies aufweist. Außerdem sind die BET-Werte der ersten Probe mit 139 m/g<sup>2</sup> deutlich geringer als bei Acetylacetonat-hergestelltem 20 Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (161 m/g<sup>2</sup>), was auf das verwendete Xylol als Lösungsmittel zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass mittels DF-Methode die Ausbildung der Einschlussverbindungen verhindert werden konnte. Allerdings fiel 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 O<sub>2</sub>, 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 O<sub>2</sub>) 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.-% O<sub>2</sub> variiert. Die Untersuchungen wurden am effektivsten Eisenoxid-Katalysator mit einer Fe-Beladung von 20%, der mit Hilfe der IWI-Methode hergestellt wurde, durchgeführt.

Die Ergebnisse in Abb.6-10 zeigen, dass der Umsatz bei Temperaturen unter 200 °C mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration erhöht wird. So steigt der Umsatz um ca. 15% mit der Erhöhung der O<sub>2</sub>-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 O<sub>2</sub>-Konzentrationen beobachtet. In O<sub>2</sub>-Abwesenheit erreicht man dagegen maximal 18% Umsatz bei 300 °C, während die Konvertierungsrate bei 300 °C nur knapp über 10% liegen. Der Versuch in Abwesenheit von O<sub>2</sub> 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.

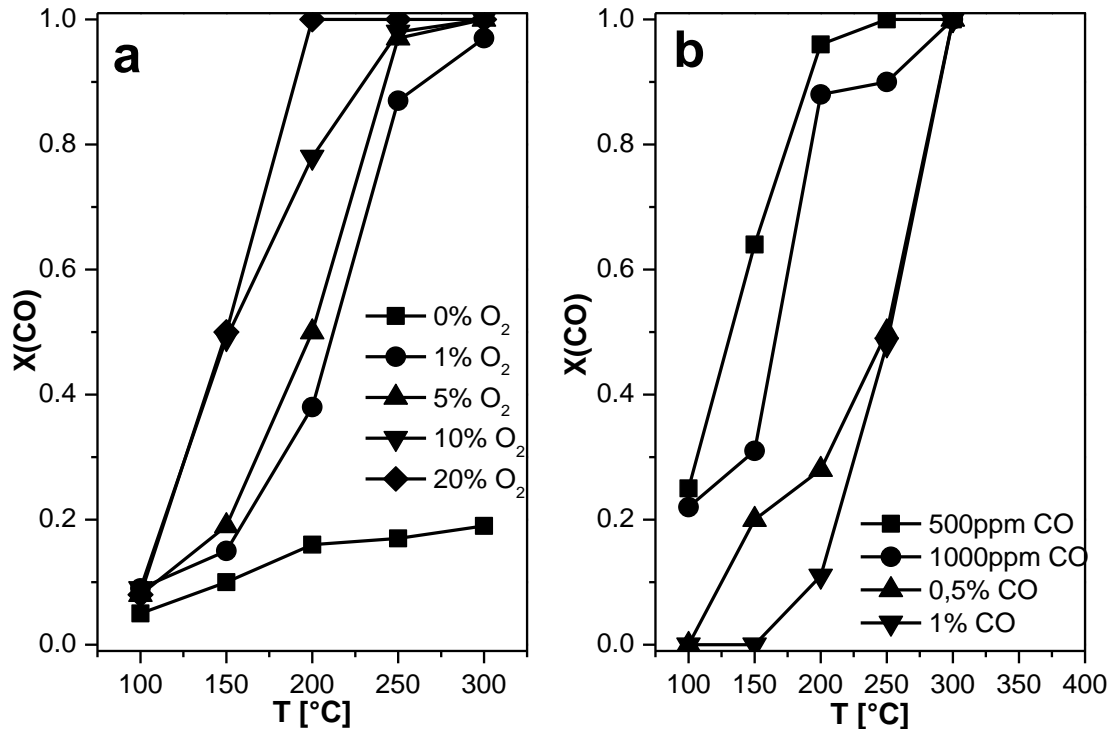


Abb.6-10. Vergleich der CO-Umsätze am 20 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (hergestellt mittels IWI-Methode) bei der a) O<sub>2</sub>- und b) CO-Konzentrationsvariation. Bedingungen:  $m_{Kat} = 0,5 \text{ g}$ ,  $y(\text{CO}) = 500 \text{ ppm}$ ,  $y(\text{O}_2) = 0, 1, 5, 10, 20 \text{ Vol.-%}$  in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$  und b)  $y(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$ ,  $y(\text{CO}) = 500\text{-}, 1000 \text{ ppm}$  bzw.  $0,5\text{-}, 1 \text{ Vol.-%}$  in N<sub>2</sub>,  $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$ ,  $GHSV = 25.000\text{h}^{-1}$ .

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 von 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und dem 20 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysator in Reaktionsgasmischung, sowie nach dem Spülen des Katalysators mit einer  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gasmischung sind in (Abb. 6-11) gezeigt. Dabei wurden im Fall des reinen Trägers keine adsorbierte Spezies beobachtet im Gegensatz zu 20 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysator, was zu der Schlussfolgerung führt, dass die Adsorption an Eisenoxid-Spezies stattfindet.

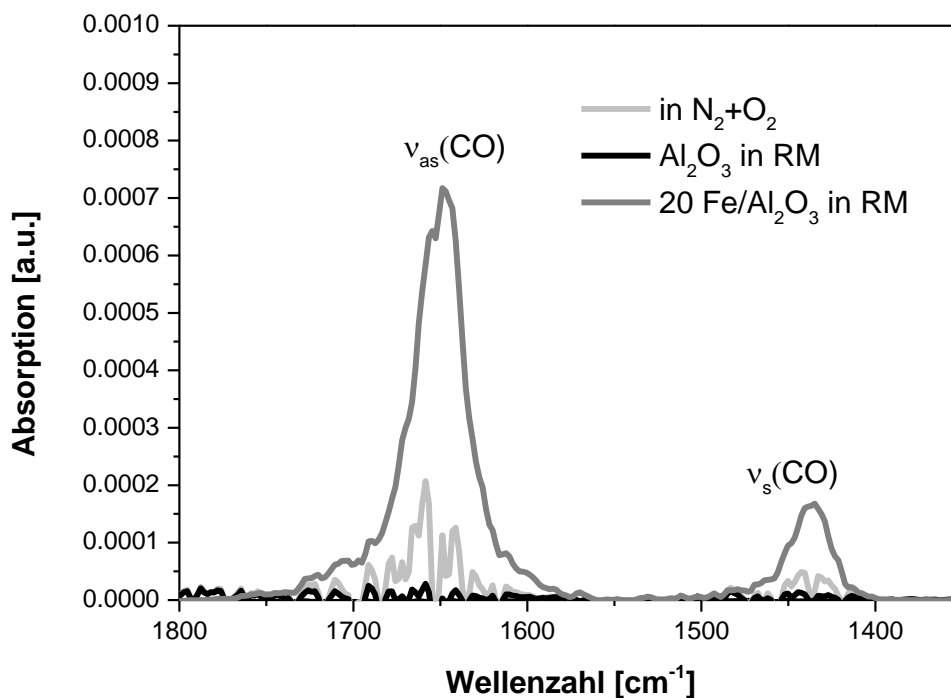


Abb. 6-11. DRIFTS-Banden bei 100 °C an reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und mittels IWI-Methode hergestelltem 20 Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in Reaktionsmischung (RM) sowie nach dem Spülen in einer Mischung von  $\text{O}_2/\text{N}_2$ . Bedingungen: RM:  $y(\text{CO})=1$  Vol.-%,  $y(\text{O}_2)=5$  Vol.-% in  $\text{N}_2$ ,  $\dot{V}=100$  ml/min,  $T=100$  °C.

Es wurden Absorptionsbanden bei 1440 und 1650  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, welche nach dem Vergleich mit Literaturdaten [154] Bicarbonat-Spezies zugeordnet werden können. Beim Behandeln der Katalysatoroberfläche mit einer  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Mischung wird die Intensität dieser Adsorptionsbanden



deutlich reduziert, was auf eine Reoxidation der Probe hindeutet. Keine Absorptionsbanden, die dem adsorbierten CO an Fe-Spezies entsprechen wurden gefunden. Diese liegen im Bereich  $1990\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  untersuchten, gezeigt. Beim Behandeln der Katalysatoroberfläche mit einer  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -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  $\text{O}_2$  an Eisenoxid-Materialien, die auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde, ist bereits in früheren Studien diskutiert worden [41]. Hierzu wurde ein Mechanismus mit  $\text{O}_2$ -Beteiligung aus Bulk-Material vorgeschlagen, bei dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch CO über  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu FeO reduziert wird [42]. Beim Betrachten der katalytischen Aktivität als Funktion der  $\text{O}_2$ -Konzentration, zeigt sich ein großer Anstieg der katalytischen Effizienz; z.B. bei 1 Vol.-%  $\text{O}_2$ ,  $200\text{ °C}$  n einen Umsatz von 38%, bei 20 Vol.-%  $\text{O}_2$  jedoch 97% erreicht, was auf einen bimolekularen Mechanismus hindeutet [156].

Kwon et al. untersuchten die Effektivität eines nanoskaligen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $\text{O}_2$  agiert [40, 157]. Dies deutet auch in der vorliegenden Arbeit daraufhin, dass beide Komponenten,  $\text{O}_2$  und CO, an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sind, sodass die Reaktion nach einem bimolekularen Mechanismus abläuft. Wie eine weitere frühere Studie an  $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren zeigt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit negativ mit steigender CO-Konzentration beeinflusst und entspricht einer Reaktion 1. Ordnung [41, 42, 158]. Dagegen berichteten S.M. Eyubova und V. D. Yagodovskii [159] von einer 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  $250\text{ °C}$ ) 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 bei Raumtemperatur 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 [154, 155]. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit insbesondere bei Temperaturen unter 200 °C beobachtet. 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 O<sub>2</sub>-Variationen beobachtet werden, was einen Übergang der Reaktionsordnung von 1 zu 0 hinweist. 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 in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an nicht-edelmetallischen Systemen haben eine gute Eignung der mittels FSP-Methode hergestellten Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren für die Anwendung bei der 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 unter vergleichbaren Bedingungen nur eine geringe Aktivität im Temperaturbereich 150-250 °C. Dagegen erreichten die untersuchten Eisenoxide auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab Temperaturen 200 °C hohe CO-Umsätze von über 80%.

Wie aus den Strukturuntersuchungen hervorgeht, ist die Ausbildung der MnO<sub>2</sub>-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 beobachtet wurde, oder zu keiner Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität führen, wie im Fall von Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Die Untersuchungen zeigen weiter, 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 her-

ausgestellt. Im Gegensatz zu geträgerten Manganoxid-basierten Katalysatoren mit einer Mangan-Beladung von 20 Gew.-% wurde bei dem Vollkatalysator bereits bei 150 °C ein CO-Umsatz von knapp 90% erreicht. Somit könnten eventuell Extrudate mittels geeigneter 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 ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu den pulverförmigen Katalysatoren auf. Beispielsweise zeigen die Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit einer Mn-Beladung von 20 Gew.-%, die als Pulver ein vielversprechendes Potential für Oxidationsreaktionen 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 Schwefel-Verbindungen, die trotz verbesserter Qualität des Kraftstoffs in geringen Mengen vorhanden sind, zeigten erwartungsgemäß eine Verringerung der katalytischen Aktivität in Anwesenheit von SO<sub>2</sub> infolge der Mn-Sulfatisierung. 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 sulfatisierten 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 Abgasnachbehandlungs-bereich attraktiv. Die synthetischen Biokraftstoffe der zweiten und dritten Generation 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 abzustimmen [163, 164]. Auch der Einsatz von Oxymethylethern und deren kurzkettigen

Derivaten (OME) wird diskutiert [165]. Aus diesen Gründen würde der Einsatz dieser Kraftstoffe das Problem der Sulfatisierung 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 diesem 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 H<sub>2</sub>O-Gehalt im Abgas zu reduzieren, sollten Untersuchungen zur Stabilitätserhöhung des Washcoats unter Zugabe von BaO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> oder La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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* detaillierter zu untersuchen. Hierzu ist die Anwendung der Infrarotspektroskopie in Kombination mit Röntgenabsorptionsspektroskopie, um die Art der adsorbierten Spezies und die Struktur des aktiven Zentrums zu ermitteln, sehr interessant. Komplementär zu damit gewonnen Einblicken in die Struktur des aktiven Zentrums und globalen kinetischen Messungen könnte unter Verwendung der „mean field theory“ ein kinetisches Modell aufgestellt werden, mit dessen Hilfe die bei Katalyse ablaufenden Prozesse bei variierenden Parametern vorhergesagt werden können und somit das Abgasnachbehandlungssystem optimiert werden.

## 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 (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 Encyclopaedia 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, Dissertation, Modellierung von Autoabgaskatalysatoren, 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<sub>x</sub> storage properties of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT catalysts, Catalysis Today, 126 (2007) 81-89.

- [14] S. Roy, A. Baiker, NO<sub>x</sub> 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–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B*, 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods, *Nature*, 458 (2009) 746-749.
- [30] I. Lopes, A. Davidson, C. Thomas, Calibrated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *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<sub>x</sub> 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 N<sub>2</sub>O 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<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> 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, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> catalysts, *Catalysis Today*, 131 (2008) 477-482.
- [46] R. Craciun, B. Nentwick, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, Structure and redox properties of MnO<sub>x</sub>/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH<sub>4</sub> 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<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 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 MnO<sub>2</sub> nanocrystals, *Catalysis Letters*, 134 (2010) 210-216.
- [50] J.M. Ball, M.M. Lee, A. Hey, H.J. Snaith, Low-temperature processed meso-structured 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for NO<sub>x</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub>-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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, *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<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>x</sub> storage-reduction catalysts, *Applied Catalysis B*, 63 (2006) 232-242.
- [72] W.S. Kijlstra, M. Biervliet, E.K. Peels, A. Blik, Deactivation by SO<sub>2</sub> of MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> 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<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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] E. Riedel, *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-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles, *Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 1331-1337.

- [82] O.E. Lebedeva, W.M.H. Sachtler, Enhanced reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, (1991) 29-51.
- [90] J. Tartaj, G.L. Messing, Anisotropic grain growth in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. Auflg. 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. Proceedings of the royal society of London, London, 1913.
- [113] I 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, 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, Chem. Comm., (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  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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 FeAlO<sub>3</sub> from neutron powder diffraction, *Acta Crystallographica Section B*, 52 (1996) 217-222.
- [128] E. López-Navarrete, A. Caballero, A.R. González-Elipe, M. Ocaña, Chemical state and distribution of Mn ions in Mn-doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO oxidation under O<sub>2</sub>-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. Sieminiowska, 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<sub>2</sub>, *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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-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. Tsyrlunikov, 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<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. Rigauddau, G. Belot, P. Gélín, M. Primet, On the mechanism of sulphur poisoning and regeneration of a commercial gasoline NO<sub>x</sub>-storage catalyst, *Applied Catalysis B* 56 (2005) 201-212.
- [148] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Interaction of sulfur with well-defined metal and oxidem surfaces: Unraveling the Mysteries behind Catalyst Poisoning and Desulfurization, 32 (1999) 719-728.
- [149] R. Strobel, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-made Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in excess of O<sub>2</sub>, *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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *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-MnO<sub>2</sub>: 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 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

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
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, Transmissionselektronenmikroskopie 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
$D_{\text{eff}}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
c	Konzentration
R	Charakteristische Katalysatorlänge
$\varepsilon$	Porositätsfaktor
$\tau$	Labyrinthfaktor
L	Partikelgröße
K	Scherrer-Konstante
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlen
$\beta$	Halbwertsbreite,
$\theta$	Beugungswinkel
$V_m$	molares Gasvolumen
$\dot{V}$	Gasstrom
r	Reaktionsrate
$n_{\text{Me}}$	Molzahl der aktiven Komponente
$C_{\text{WP}}$	Weisz-Prater-Faktor
$\eta$	Katalysatorwirkungsgrad
$\Phi_S$	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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO-Oxidation under O<sub>2</sub> rich conditions", ChemCatChem, 6 (2014) 1763-1773. (Kap.3)
- [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/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeOx/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their behaviour in CO removal under lean exhaust gas conditions.", Catal. Sci. Technol., 5 (2015) 455-464. (Kap.6)
- [3] M. Tepluchin, M. Casapu, S. Kureti, J.-D. Grunwaldt, "Study on the hydrothermal and SO<sub>2</sub> stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported manganese and iron oxide catalysts for lean CO oxidation", Catal. Today, doi:10.1016/j.cattod.2015.01.010. (Kap. 4-5)