



De-/Reaktivierung von Au/CeO₂ Katalysatoren nach Wassergas-Shift Reaktion

A. Karpenko, V. Plzak*, A. Chuvilin**, B. Schumacher, U. Kaiser** und R.J. Behm

Abt. Oberflächenchemie und Katalyse, Univ. Ulm, D-89069 Ulm

*Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff Forschung, D-89081 Ulm

**Zentrale Einrichtung Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie, Univ. Ulm, D-89069 Ulm

Zielsetzung

Mechanismus der Deaktivierung von Au/CeO₂ Katalysatoren:

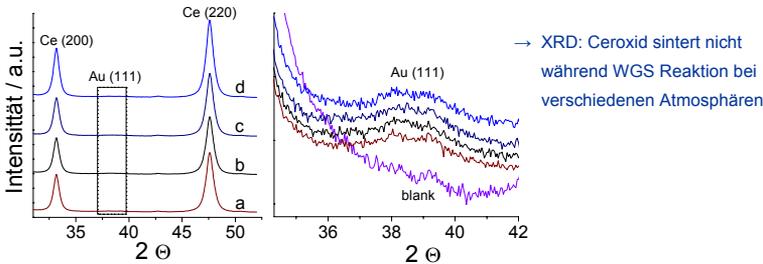
- Reversibel oder irreversibel?
- Wachstum der Gold- und/oder Ceroxid Partikel?
- Überreduktion des Trägers?
- Vergiftung der Katalysatoroberfläche mit Nebenprodukten?
- Ist es möglich die Ausgangsaktivität wieder zu erreichen?
- Erarbeitung und Test von Reaktivierungsprozeduren (O₂, H₂O)

Ergebnisse

Deaktivierung

Starke Deaktivierung der Au/CeO₂ Katalysatoren bei WGS Reaktion (siehe [1])

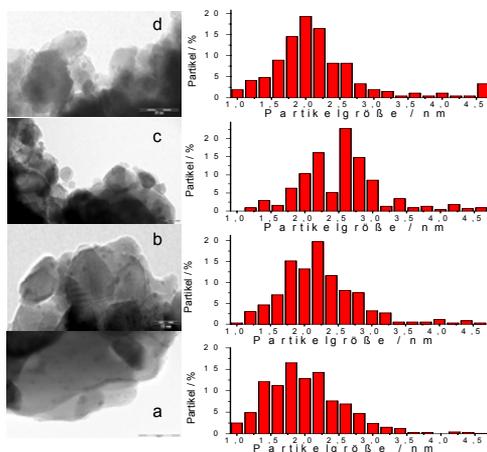
Einfluss verschiedener Atmosphären auf Ceroxid und Gold Partikelgröße



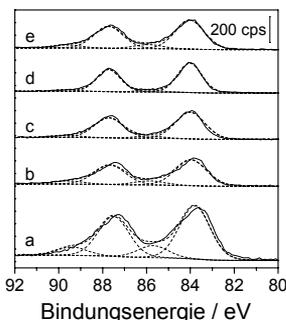
Probe	Au(111)* nm	Ce(200)* nm	Ce(220)* nm	Au(111)** nm	Ce(200)** nm	Ce(220)** nm
a	1.7	13.4	10.8	2.0	7.2	5.3
b	2.0	13.4	10.9	1.8	7.2	5.4
c	1.8	13.4	10.9	1.8	7.3	5.4
d	1.9	13.4	11.0	1.8	7.1	5.6

*Au/CeO₂ mit 78 m²/g, **Au/CeO₂ mit 188 m²/g

XRD und TEM: a) reduktive Konditionierung bei 200°C + b) reines Wassergas (1 kPa CO, 2 kPa H₂O in N₂), c) CO₂-reiches Reformat (1 kPa CO, 2 kPa H₂O in H₂) d) realitätsnahes Reformat (1 kPa CH₄, 4 kPa CO, 16.75 kPa CO₂, 78.25 kPa H₂ + 20 kPa H₂O)



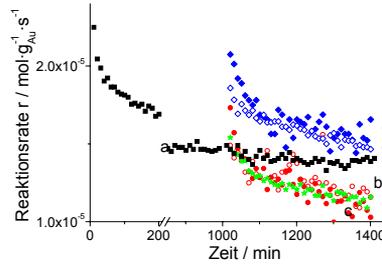
Einfluss der Atmosphäre auf den Oxidationszustand (XPS)



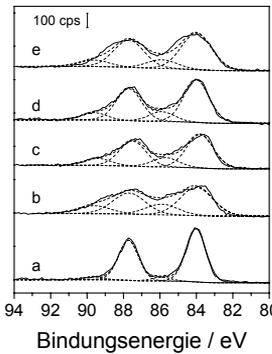
Reaktions-Bedingungen	Au ³⁺ / %	Ce ³⁺ / %	I _{Au} /I _{Ce}
e) realitätsnahes Reformat	12.8	~44.0	0.048
d) CO ₂ -reiches Reformat	7.0	23.6	0.039
c) H ₂ -reiches Wassergas	8.7	24.9	0.044
b) reines Wassergas	14.1	26.7	0.049
a) reduktive Konditionierung	19.7	20.9	0.096

→ Bei steigender Au³⁺ Menge und Au/Ce Verhältnis nimmt die Aktivität zu (siehe auch [1])

Untersuchung der Reaktivierung von Au/CeO₂ Katalysatoren



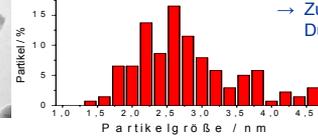
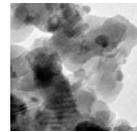
- Wasserinduzierte Zersetzung von Reaktionsnebenprodukten und anschließende Reduktion in H₂ ist die beste Methode für die Reaktivierung
- „Hot spot“ bei Verwendung von O₂
- Sintern der Goldpartikel



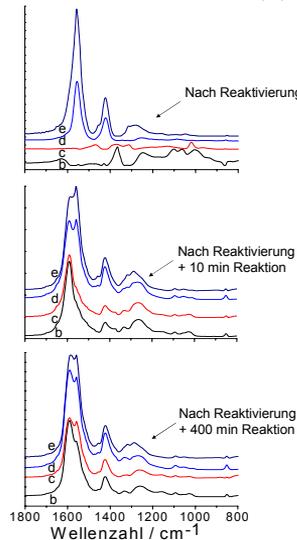
Probe und Reaktivierung	Au ³⁺ / %	Ce ³⁺ / %
a) CO ₂ -reiches Reformat nach 1000 min	7.0	23.6
b) O ₂ /N ₂	27.8	17.3
c) O ₂ /N ₂ +H ₂ /N ₂	22.3	24.4
d) H ₂ O/N ₂	19.1	19.9
e) H ₂ O/N ₂ +H ₂ /N ₂	19.6	22.4
f) N ₂ (400°C)	-	-

→ Zunahme des Au³⁺ Anteils bei allen reaktivierten Proben

TEM: Verwendung von O₂ zur Reaktivierung



→ Zunahme der Goldpartikel mit Durchmesser > 3 nm



- Vollständiger Zerfall der Neben- und Zwischenprodukte bei Verwendung von O₂ mit und ohne anschließender Reduktion in H₂
- Wasser zersetzt nicht alle Oberflächenprodukte
- Schnelles Wachstum der OF Produkte während WGS Reaktion
- Spektrum identisch mit und ohne Reaktivierung nach 400 Minuten WGS Reaktion

Zusammenfassung

- Kein Sintern von Ceroxid und Au Partikeln bei vorliegenden Bedingungen
 - Steigende Aktivität mit steigender Au³⁺ Menge
 - Deaktivierung der Au/CeO₂ Katalysatoren reversibel, aber Reaktivierung nur für kurze Zeit
 - Beste Reaktivierungsmethode: die Oxidation mit Wasser (und anschließender Reduktion in H₂)
- ⇒ Zersetzung von adsorbierten Zwischen-/ Nebenprodukten bei der Reaktivierung

Danksagung

Wir danken dem Graduiertenkolleg Ulm und der Max-Buchner-Forschungstiftung für finanzielle Unterstützung für A. Karpenko

Literatur

[1] Y. Denkwitz, V. Plzak, B. Schumacher, R.J. Behm XXXIX Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, P158