

**Abschlußbericht „Selektive CO Methanisierung auf Ru Katalysatoren zur
CO Entfernung aus realistischen, CO₂-reichen Brenngasen für
Niedertemperatur-Brennstoffzellen“
(Prof. Dr. R. Behm, Universität Ulm)**

Antragsnummer:2895

1 Einleitung

Grundlage für die Einführung von H₂-basierten Technologien zur Energiegewinnung sind ökonomisch und ökologisch effiziente Methoden zur Herstellung von hochreinem Wasserstoff [1]. Für den Betrieb von Niedertemperatur - Brennstoffzellen muss mit heutigen Technologien z.B. der CO Gehalt unterhalb 10 ppm sein, um eine Vergiftung der Anodenkatalysators zu vermeiden [2]. Bei der Gewinnung von H₂ aus fossilen Quellen, z.B. durch Dampfreformierung von Erdgas, fallen 4-5% CO an, die typisch mit einer Kombination der Wassergas-Shift Reaktion und der Selektiven CO Oxidation entfernt werden [3]. Alternativ kann man anstelle der Selektiven CO Oxidation, bei der O₂ kontrolliert zugegeben wird, die Selektive Methanisierung verwenden, welche den Wasserstoff im Brenngas für die Umsetzung von CO zu CH₄ verwendet. Momentan werden heutzutage hierzu auf Al₂O₃ oder TiO₂ geträgerte Ni oder auch Co Katalysatoren verwendet [4-6], welche jedoch den Nachteil haben, den Kohlenstoff, der durch die Spaltung von CO auf der Oberfläche entsteht, sehr stark zu binden. Daraus resultierend deaktiviert der Katalysator schnell und muss entweder in-situ durch O₂ Behandlung regeneriert oder komplett ausgetauscht werden. In der Literatur werden momentan verschiedene Ansätze (Dotierung der Aktivkomponente mit Übergangsmetallen, unterschiedliche Träger etc.) erprobt, welche auf eine höhere Stabilität und Selektivität dieser Katalysatoren abzielt [4-7]. Alternativ können Ru Katalysatoren eingesetzt werden, welche die oben genannten Nachteile weniger ausgeprägt aufweisen. Diese Katalysatorklasse wurde in dem vorliegenden Forschungsprojekt untersucht, wobei ein industrieller Ru/Zeolith und, zum Vergleich, ein Ru/Al₂O₃ Katalysator unter semi-realistischen Bedingungen eingesetzt werden. Während der Förderperiode wurden folgende Punkte untersucht:

- i) Verifikation der hohen Selektivität für die Ru/Zeolith Katalysatoren, Ausschluss eines reinen Trägereffektes
- ii) Ursachen für die hohe CO Selektivität des Ru/Zeolith im Vergleich zum Ru/Al₂O₃ Katalysators in Gegenwart von CO₂ haltigem Reformat
- iii) Aktive Zentren bzw. Zwischenprodukte für die Reaktion

2 Experimentelles

Die kinetischen Messungen wurden an einem DANI Gaschromatograph 86.10 der Firma DANI mit einem Trägergasfluß von 20 ml/min durchgeführt. Die Gase wurden mittels WLD analysiert. Zur Kalibrierung der Menge der unterschiedlichen Gase wurde ein Prüfgas bekannter Konzentration verwendet. Die Gaszusammensetzung der einzelnen Messungen war X ppm CO, 15.5% CO₂ 3% N₂, Rest H₂; mit X= 0, 100, 1000, 3000, 6000 ppm bei einem Fluß von 41.6 Nml/min. Typischerweise wurden für ein Experiment ca. 200 mg Katalysator verwendet, eine entsprechende Verdünnung mit SiO₂ gewährleistet differentielle Bedingungen. Der Katalysator wurde in N₂ auf 150 °C geheizt und anschließend wurde die Temperatur in-situ unter Reaktionsbedingungen auf 190 °C erhöht.

Die *in-situ* IR Messungen wurden an einem Magna 6700 Spektrometer (Thermo Fischer) mittels DRIFTS Konfiguration durchgeführt. Typischerweise wurden für die Experimente etwa 25 mg Katalysator (1:5 verdünnt mit Al₂O₃) auf eine Schicht reinem Al₂O₃ aufgebracht. Die Experimentparameter entsprachen denen der kinetischen Messungen.

Die in-situ XAS Messungen wurden in einem eigens dafür entwickelten Edelstahlreaktor an der Ru – K Kante unter identischen Bedingungen wie in den kinetischen Messungen in idealisiertem Gasmisch (6000 ppm CO Rest H₂) durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Reaktors ist in Catalysis Today 2012 [8] zu finden.

Während der Förderperiode wurden folgende Katalysatoren untersucht: 5 Gew.% Ru Al₂O₃; 2.2, 3.6 und 5.6 Gew.% Ru/Zeolith Katalysator.

3 Ergebnisse

Die Ru Partikelgröße der unterschiedlichen Katalysatoren wurde mit diversen Methoden untersucht. Für den Ru/Al₂O₃ Katalysator konnte sowohl mittels TEM und *in-situ* XAS eine mittlere Partikelgröße von ~2.3 nm nachgewiesen werden. Im Falle der Ru/Zeolith Katalysatoren war die Bestimmung der Ru Nanopartikelgröße schwieriger, da der sich der zeolithische Träger im Elektronenstrahl zersetzte, so dass die Ru Partikelgröße nur über *in-situ* XAS Messungen zugänglich war. Für den 2.2 Gew.% Ru/Zeolith Katalysator konnte ein mittlerer Ru Nanopartikel Durchmesser von 0.9 nm und für die 3.6 und 5.6 Ru Gew.% beladenen Ru/Zeolith Katalysatoren Teilchendurchmesser von 1.4 und 1.9 nm festgestellt werden. Unter der Annahme dass auf der äußeren Oberfläche des Zeolithe größere Agglomerate zu finden sind (bestätigt durch TEM) und die Poren des Zeolithen eine Größe von ca. 0.6 – 0.8 nm besitzen, müssen die eigentlichen Ru Nanopartikel in den Poren des Zeolithen noch kleiner sein.

Diese Information erlaubte es, den möglichen Einfluß sehr kleiner und großer aktiver Ru Nanopartikel auf die unterschiedlichen CO Selektivitäten der Katalysatoren zu untersuchen.

Die CO Selektivität in der Selektiven Methanisierung ist die wichtigste Größe für industrielle Applikationen. Sie gibt an, wie viel CO₂ ein Katalysator neben CO umsetzt, und dadurch, wie viel H₂ unnötigerweise mehr verbraucht wird. Eine niedrige CO Selektivität resultiert daher in einem höheren H₂ Verbrauch, der den Reinigungsprozess des Brenngases entsprechend unwirtschaftlich macht. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass eine genügend hohe Konzentration von CO ausreicht um alle aktiven Plätze zu bedecken, und so zu verhindern, das CO₂ methanisiert wird. Im Umkehrschluss führt die dazu, dass am Ende des Katalysatorbetts eines industriellen Reaktors immer CO₂ methanisiert würde, da hier die CO Konzentration sehr niedrig ist. Dies war der Hintergrund einer Selektivitätsstudie, bei der kinetische und *in-situ* IR Messungen in Reformaten mit unterschiedlichen CO Gehalten durchgeführt wurden (X ppm CO, 15.5% CO₂ 3% N₂, Rest H₂; mit X= 0, 100, 1000, 3000, 6000 ppm). Der Ru/Zeolith Katalysator wies im Gegensatz zum Ru/Al₂O₃ Katalysator eine sehr hohe CO Selektivität (100% vs. 45%) sogar bei sehr kleinen CO Gehalten (100 ppm) auf. Um Rückschlüsse auf die mechanistischen Grundlagen für die unterschiedliche Selektivität zu ziehen, wurden korrespondierende *in-situ* IR Messungen durchgeführt. Da CO_{ad} als Zwischenprodukt der CO₂ Methanisierung identifiziert wurde, konnte die auftretende Bande als Maß für die Selektivität benutzt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass in semi-realistischen Reformaten mit 6000 ppm CO, 15.5% CO₂ Rest H₂ auf beiden Katalysatoren die Sättigungsbedeckung von CO auf Ru erreicht wird. Schrittweises Absenken des Partialdrucks führte zu einer kleineren Bedeckung, ca. 45% der Sättigungsbedeckung auf dem Ru/Al₂O₃ Katalysator. Bei Zugabe von CO₂ zur Gasmischung (100 ppm CO) wurde auf dem Ru/Al₂O₃ Katalysator dieselbe CO_{ad} Sättigungsbedeckung erreicht wie bei 6000 ppm CO. Dies zeigt, das 45% des Methans aus CO und 55% aus CO₂ stammen. Dies entspricht einer CO Selektivität von 45%, was dem Befund aus den kinetischen Messungen entspricht. Auf dem Ru/Zeolith Katalysator wurde dagegen keine Änderung der CO_{ad} Intensität beobachtet, was mit der Selektivität von 100% aus den kinetischen Messungen übereinstimmt. Dies zeigt, dass die aktiven Zentren des Ru/Al₂O₃ Katalysators unselektiv sind, da sie CO und CO₂ methanisieren, sobald die Bedeckung von CO_{ad} unterhalb der Sättigungsbedeckung ist, während die aktiven Zentren des Ru/Zeolith Katalysators unter den vorliegenden Bedingungen nur für CO aktiv sind. Dies kann mit der Brönstedt-Evans-Polanyi Beziehung (BEP) erklärt werden, die besagt, dass die niedrige CO Adsorptionsenergie als Endzustand auf sehr kleinen Partikeln (> 1nm) in einer höheren Dissoziationsbarriere von CO₂ zu CO_{ad} korrespondiert. Entsprechend zeigen die sehr kleinen Ru Nanopartikel (NP) eine inhärent niedrige CO₂ Methanisierungsaktivität, so dass bei dem Ru/Zeolith Katalysator die Selektivität nicht über einen Verdrängungsmechanismus gesteuert wird. Diese Ergebnisse wurden in Applied Catalysis A 2011 veröffentlicht [9].

Um reine Trägereffekte auszuschließen, musste der Partikelgrößeneffekt auf die CO Selektivität auch für die Ru/Zeolith Katalysatoren nachgewiesen werden.

Kinetische und *in-situ* IR spektroskopische Selektivitätsexperimente, die analog wie oben beschrieben durchgeführt wurden, zeigten hier ebenso eine Abhängigkeit der Ru Partikelgröße zur CO Selektivität. Der 2.2 Gew.% Ru/Zeolith Katalysator wies 100% CO Selektivität auf, während die Katalysatoren mit höherer Beladung (und größerer Ru Partikelgröße) nur noch 80 und 60% CO Selektivität zeigten. *In-situ* IR spektroskopische Messungen zeigten hier, dass im Fall von semi-realistischen Gasmischungen (6000 ppm CO, 15.5% CO₂ Rest H₂) auch hier auf allen Katalysatoren eine Sättigungsbedeckung erreicht wird, dessen Menge in Abhängigkeit zur Ru Beladung steigt (> Ru Beladung; > absolute Bedeckung). Absenken des CO Gehaltes auf 100 ppm CO, Rest H₂ (ohne CO₂) hatte eine Verringerung der CO Bedeckung und somit freie aktive Plätze zur Folge. Wurde dieser Gasmischung 15.5% CO₂ hinzugefügt, hatte dies eine Erhöhung der CO Bande nur im Fall der höher beladenen Ru Katalysatoren (größere mittlere Ru Partikelgröße) zur Folge (je größer der Teilchendurchmesser desto kleiner die CO Selektivität). Diese Beobachtung stand im Einklang mit den Selektivitätswerten aus den kinetischen Messungen und kann als Hinweis auf den Einfluß der Partikelgröße auf die Selektivität verstanden werden. Wie oben kann das Verhalten mit der Brönstedt-Evans-Polanyi Beziehung (BEP) erklärt werden. Die sehr kleinen Ru Nanopartikel (NP) weisen eine inhärent niedrige CO₂ Methanisierungsaktivität auf, so dass bei dem Standard Ru/Zeolith Katalysator die Selektivität nicht über einen Verdrängungsmechanismus gesteuert wird, während er in zunehmendem Maße bei den höher beladenen Ru/Zeolith Katalysatoren beobachtet wird. Somit konnte gezeigt werden, dass es sich bei der CO Selektivität nicht um einen reinen Trägereffekt handelt, obgleich die Selektivität der unterschiedlich geträgerten Ru Katalysatoren bei ähnlichen Ru Nanopartikelgrößen (5.6 Gew.% Ru/Zeolith und 5.Gew.% Ru/Al₂O₃) etwas variiert. Träger-Metall Wechselwirkungen spielen daher eine Rolle, sind jedoch nicht entscheidend für die höhere CO Selektivität der Ru/Zeolith Katalysatoren. Die Ergebnisse sind in Catalysis Today 2012 [8] veröffentlicht.

Die Art der aktiven Zentren und das Zwischenprodukt der CO bzw. CO₂ Methanisierung waren bis jetzt Gegenstand kontroverser Diskussionen. Wir konnten mittels *in-situ* IR Spektroskopie zeigen, dass metallisches Ru das aktive Zentrum der CO Methanisierungsreaktion darstellt oder zumindest im Gleichgewicht mit diesen steht, da der relative Verlauf der CO_{ad} Bande mit dem relativen Verlauf der Reaktionsrate übereinstimmt. SSITKA Experimente, bei denen nach Erreichen des dynamischen Gleichgewichts ein Edukt mit seinem Isotopomer ausgetauscht wird (¹²CO → ¹³CO; ¹²CO₂ → ¹³CO₂), zeigen, dass für die CO₂ Methanisierung CO_{ad} auf metallischem Ruthenium ein Zwischenprodukt ist, welches nicht über ein Formiat gebildet wird, sondern aus dissoziativer Adsorption von CO₂ auf Ru stammt. Des Weiteren konnten wir auf dem Ru/Al₂O₃ eine Formylspezies (CHO) als Zwischenprodukt der CO

Methanisierung Katalysator nachweisen. Hier konnte nach Erreichen des dynamischen Gleichgewichts und Umschalten auf ^{13}CO , der Abfall der ^{12}CHO Spezies quantifiziert und in eine Rate umgerechnet werden, die der Reaktionsrate aus kinetischen Messungen entsprach.

Auf dem Ru/Zeolith Katalysator konnte eine ähnliche Bande (CHO) nicht nachgewiesen werden, was wahrscheinlich an der sehr viel höheren Aktivität liegt (Faktor 30). Hier könnte die Bande der Formylspezies unterhalb des Detektionslimits liegen, oder ein anderer Mechanismus vorliegen. Diese Ergebnisse wurden 2011 im Journal of Physical Chemistry C veröffentlicht [10].

4 Zusammenfassung und industrielle Relevanz

Im Rahmen der Arbeiten des Förderprojekts sollte der Ursprung der teilweise sehr hohen CO Selektivität von unterschiedlich geträgerten Ru Katalysatoren (Ru/Zeolith, Ru/ Al_2O_3) untersucht und aufgeklärt werden, sowie die Zwischenprodukte und ihre Rolle in der Reaktion identifiziert werden. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

- Es konnte gezeigt werden, dass die CO Methanisierung über eine Formylspezies als Zwischenprodukt reagiert. Deren Abbaurate auf dem Ru/ Al_2O_3 Katalysator war vergleichbar mit Reaktionsraten in kinetischen Messungen. Ferner konnte auf beiden Katalysatoren nachgewiesen werden, dass CO_2 nicht über ein Formiat zu CO reagiert, sondern direkt dissoziiert.
- Die CO Selektivität wird auf dem Ru/ Al_2O_3 Katalysator durch einen Verdrängungsmechanismus gesteuert. Solange genügend Gasphasen CO vorhanden ist, um eine Sättigungsbedeckung auf der Oberfläche zu bilden, wird kein CO_2 methanisiert. Bei Bedeckungen unterhalb der Sättigungsbedeckung wird auf den freien aktiven Plätzen CO_2 dissoziiert und methanisiert.
- Auf dem Ru/Zeolith Katalysator besitzen die sehr kleinen Ru Nanopartikel ($> 1\text{nm}$) eine inhärent niedrige CO_2 Methanisierungsaktivität, was auf die niedrigere CO Adsorptionsenergie auf kleinen Partikeln (BEP Beziehung) zurückgeführt wird.
- Werden die Ru Nanopartikel auf dem Zeolith geträgerten Katalysator größer, findet ein Wechsel im Selektivitätsmechanismus von inhärenter niedriger CO_2 Methanisierungsaktivität hin zum Verdrängungsmechanismus statt, welcher auf einer Blockade der aktiven Zentren beruht.

Diese Erkenntnisse sind von hoher industrieller Bedeutung, da gezeigt werden konnte, dass die CO Selektivität vor allem partikelgrößenabhängig ist. Es kann also über die Größe der Ru NP gesteuert werden, ob CO_2 umgesetzt wird. Katalysatoren für die Aufbereitung des Brenngases einer PEM Brennstoffzelle sollten daher sehr kleine und stabile NP besitzen, um eine

hohe Selektivität und Effizienz zu gewährleisten, da nach den vorliegenden Ergebnissen dieses Ziel nicht primär durch Verwendung anderer Trägermaterialien erreicht werden kann. Allenfalls kann man über eine intelligente Kopplung von Trägermaterial und stabilen kleinen Ru NP die Selektivität noch weiter verbessern.

Veröffentlichungen

1. W. Lubitz and W. Tumas, *Hydrogen: An Overview* Chem. Rev. **107** (2007) 3900-3903.
2. S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, and C. W. Tobias, Eds. (Wiley-VCH, Weinheim, 1997), Vol. 5.
3. K. Kochloefl, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, Eds. (Wiley-VCH, Weinheim, 1997), Vol. 2.
4. P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance* Appl. Catal. A **344** (2008) 45-54.
5. M. Krämer, M. Duisberg, K. Stöwe, and WF. Maier, *Highly selective CO methanation catalyst for the purification of hydrogen-rich gas mixtures* J. Catal. **251** (2007) 410-422
6. P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Selective methanation of CO over supported Ru catalysts* Appl. Catal. B **88** (2009) 470-478.
7. M. Krämer, K. Stöwe, M. Duisberg, F. Müller, M. Reiser, S. Sticher, and WF. Maier, *The impact of dopants on the activity and selectivity of a Ni-based methanation catalyst* Appl. Catal. A **369** (2009) 42-52.
8. **S. Eckle, M. Augustin, H.-G. Anfang, and R.J. Behm**, *Influence of the Catalyst Loading on the Activity and the CO Selectivity in the Selective Methanation of CO in CO₂ containing Feed Gases over Ru Supported Catalysts* Catal. Today **181** (2012) 40-51.
9. **S. Eckle, H.-G. Anfang, and R.J. Behm**, *What drives the selectivity for CO methanation in the methanation of CO₂-rich reformat gases on supported Ru catalysts?* Appl. Catal. A **391** (2011) 325-333.
10. **S. Eckle, H.-G. Anfang, and R.J. Behm**, *Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts* J. Phys. Chem. C **115** (2011) 1361-1366.