



Moderne Anwendungen der High-Throughput R&D in der Heterogenen Katalyse

Univ.-Prof. Dr. Klaus Stöwe
*Technische Universität Chemnitz
Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Chemie
Chemische Technologie
Straße der Nationen 62
09111 Chemnitz*



Gliederung

- **Intro**
 - ✓ Professur Chemische Technologie an der TUC
 - ✓ Hochdurchsatz-Workflow
- **Aktuelle Projekte**
 - ✓ Abgaskatalyse - Motoren
 - ✓ Elektrokatalyse - Brennstoffzellen
 - ✓ CO₂-Reformierung von CH₄ und H₂ – Energiespeicherung u.a.m.
- **Ausblick**
- **Dank**



Intro



TU Chemnitz → Universitätskommunikation → Pressestelle → Uni aktuell

Universitätskommunikation

Uni aktuell
VORGESTELLT

Chemische Technologien stehen zwischen der klassischen Chemie und dem Chemie-Ingenieurwesen. Speziell hier in Chemnitz soll Chemische Technologie als Prozess der Materialherstellung verstanden werden. Ausgehend **von der Idee über Grundlagenforschung bis hin zu anwendungsorientierter Forschung** soll die Kompetenz des Lehrstuhls im Bereich der **Funktionsmaterialien mit breiten Anwendungsfeldern** liegen. Die Professur hat damit eine **Brückenfunktion** sowohl zwischen den verschiedenen Fachrichtungen als auch zwischen den Grundlagen und Anwendungen von Funktionsmaterialien.

Service

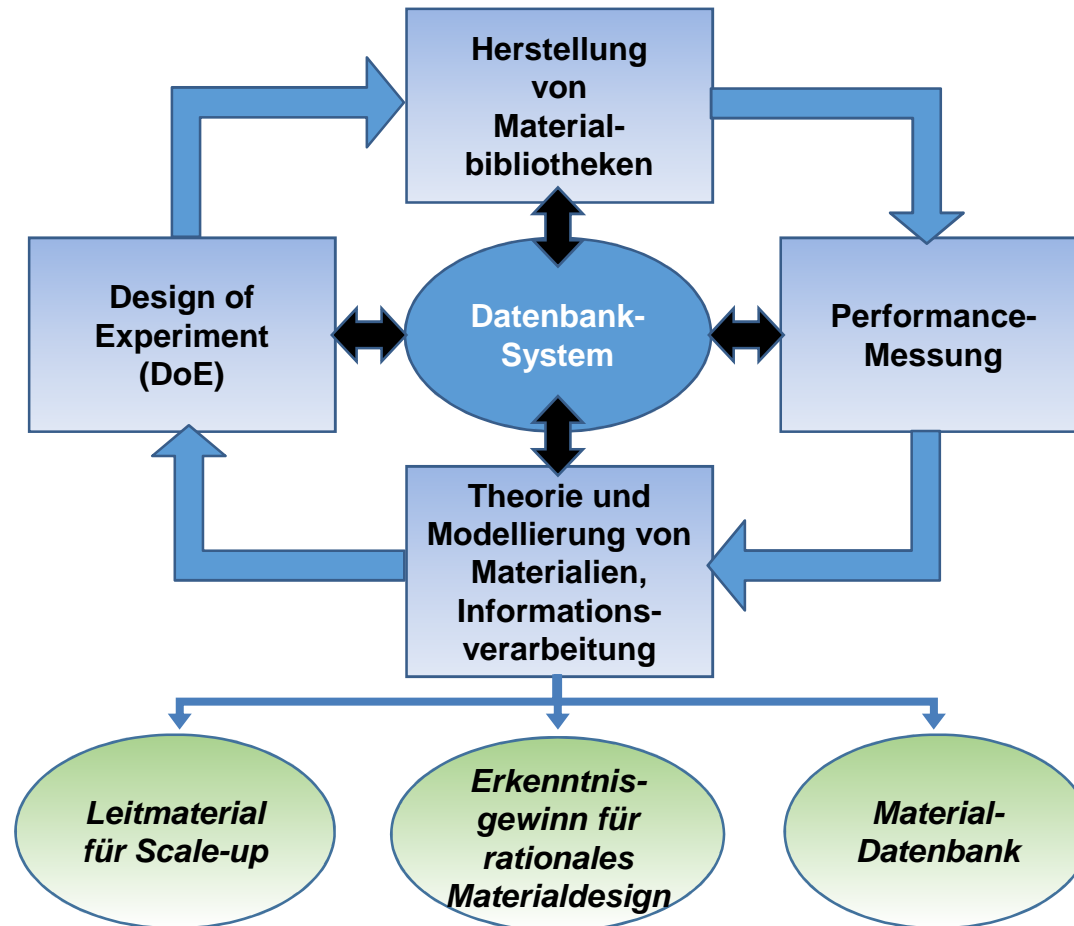
Brückenfunktion sowohl zwischen den verschiedenen Fachrichtungen als auch zwischen den Grundlagen und Anwendungen von Funktionsmaterialien.

komplexer Syntheseschritte bei der Herstellung chemischer Verbindungen und Materialien eingesetzt wird. Foto: Steve



Intro

• **Moderner Hochdurchsatz-Workflow**

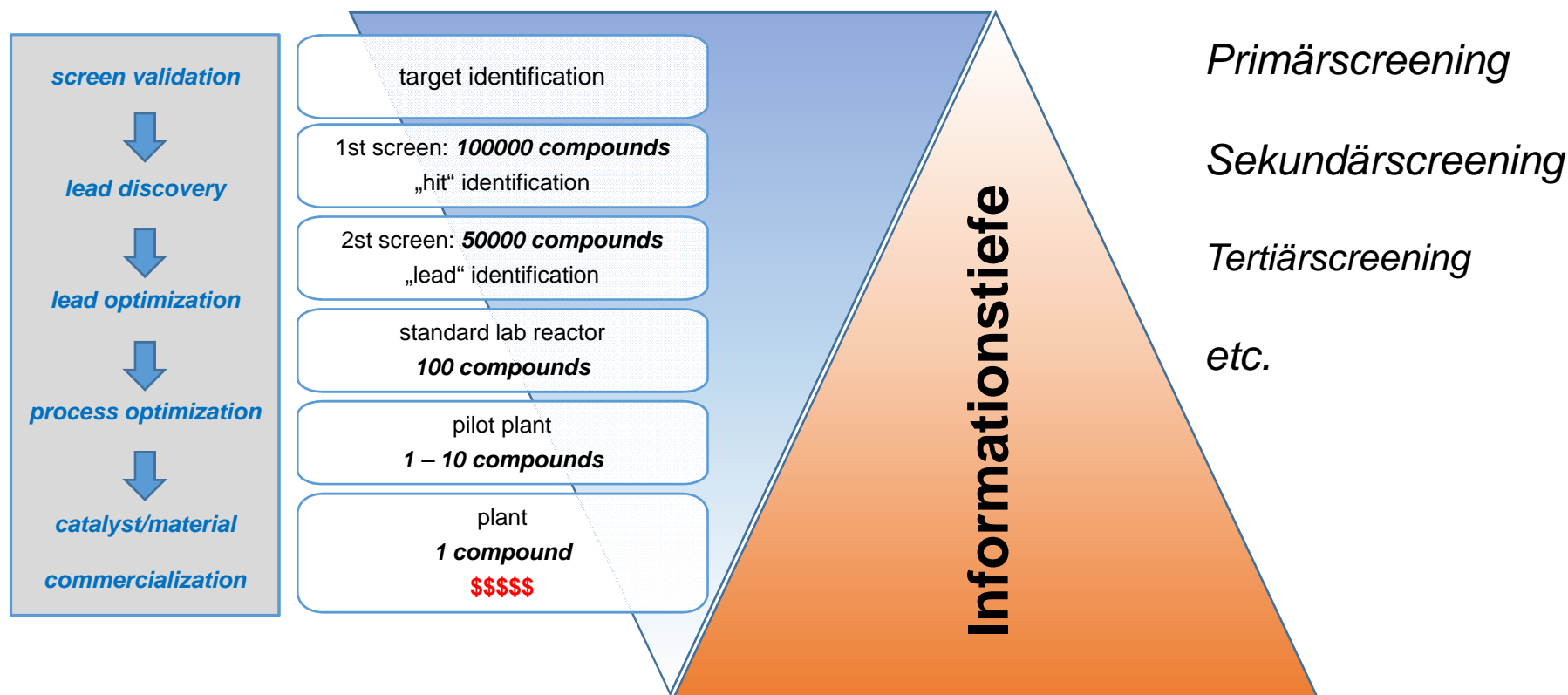


R. Potyrailo, K. Rajan, K. Stöwe, I. Takeuchi, B. Chisholm, H. Lam, *ACS Combi. Sci.* **2011**, 13, 579



Intro

• **Hochdurchsatz-Workflow aus industrieller Sicht**



B. Jandeleit et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2494.



Frühere und aktuelle Projekte

im Bereich **Abgaskatalyse**:

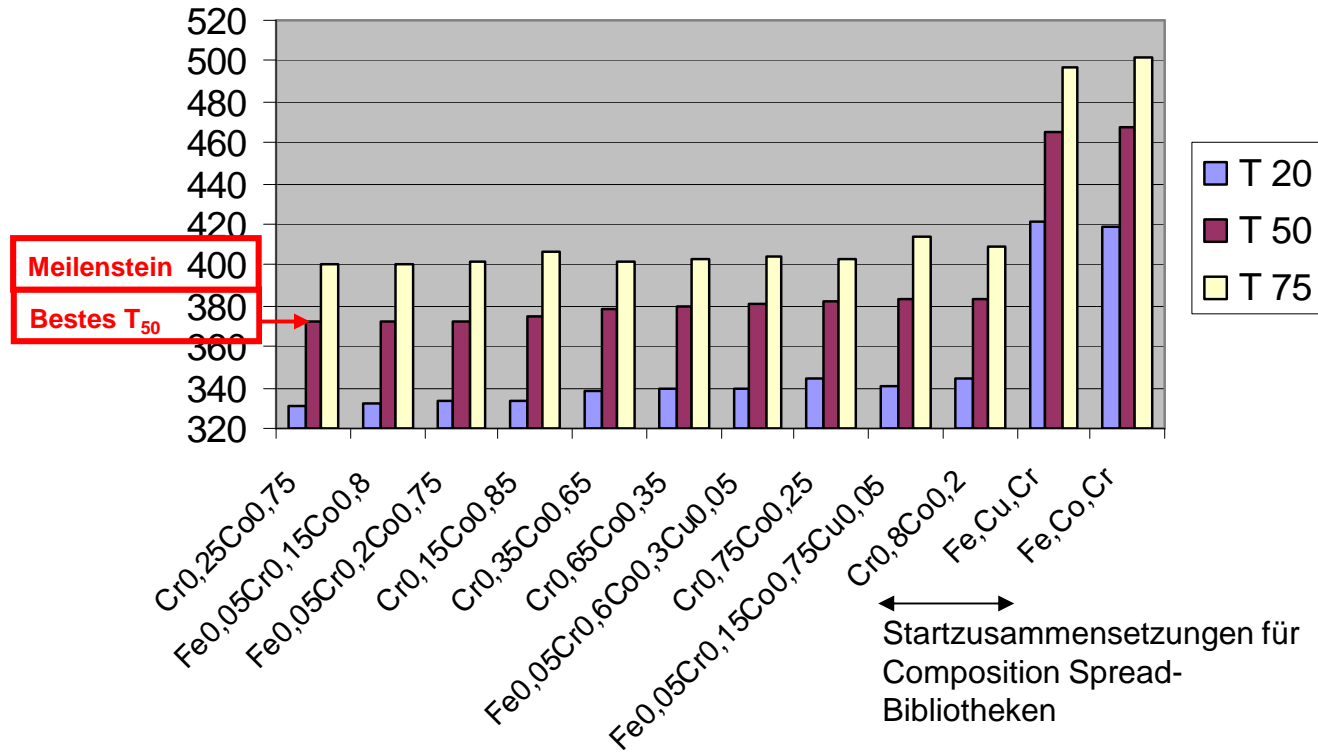
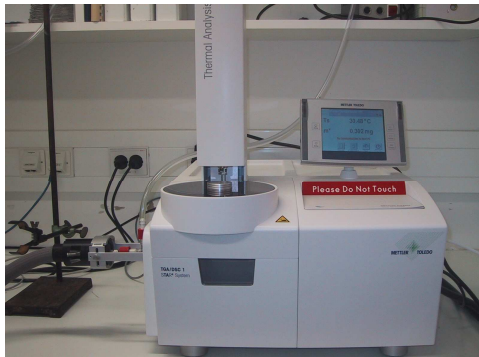
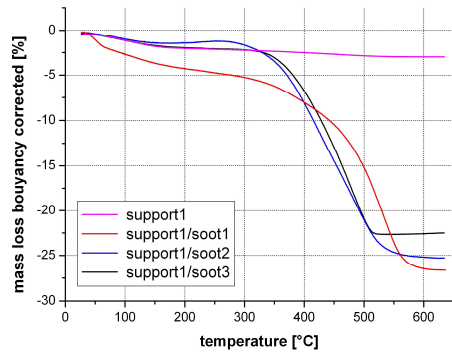
- **Dieselfuß-Oxidation im Automobilbereich (L. Hensgen, V. Wolf)**
 - ✓ Entwicklung neuartiger katalytischer Materialien für die Dieselfußoxidation mittels Hochdurchsatztechniken; Partner: *Treibacher Industrie AG*
- **Stickoxid-Reduzierung im Abgasstrang von Motoren (J. Malenica)**
 - ✓ Katalysatorsysteme auf Vanadiumbasis für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mittels Ammoniak (Standard NH₃-SCR)
- **Selektive Totaloxidation von Propan (P. Rajagopalan, S. Swislocki)**
 - ✓ in Anwesenheit von Kohlenmonoxid; (Partner: *Heraeus Deutschland GmbH*)
- **Reduzierung des Methanschlupfs bei Biogasmotoren (A. Gärtner, Th. Lenk)**
 - ✓ neue katalytische Materialien für die Methanoxidation aus Biogasmotoren, Partner: *Heraeus Deutschland GmbH & Co KG*; Unterauftrag im DBU-Projekt „RemisBio“ zusammen mit dem *Deutschen Biomasse Forschungszentrum (DBFZ)* in Leipzig und der *Fa. MWM/Caterpillar* in Mannheim



Projekte

• **Dieselfuß-Oxidation im Automobilbereich - NanoKat**
Variationsparameter: Zusammensetzung

Kooperationspartner: Volkswagen AG, Evonik-Degussa AG, Eberspächer AG, Fh-IFAM Bremen, Fh-IST Braunschweig, PCI Heidelberg



Gaszusammensetzung: 50 ml/min 8% O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm HC in N₂; P90 Ruß im nassen Kontakt; Ruß : Katalysator = 1:4
Temperaturprogramm und Heizrate: 25-700°C, 2°C/min



Projekte

- **Dieselpuß-Oxidation: Kooperationsprojekt mit der TIAG**
Zusammensetzungsräum für das HTS

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	↓	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cm						
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

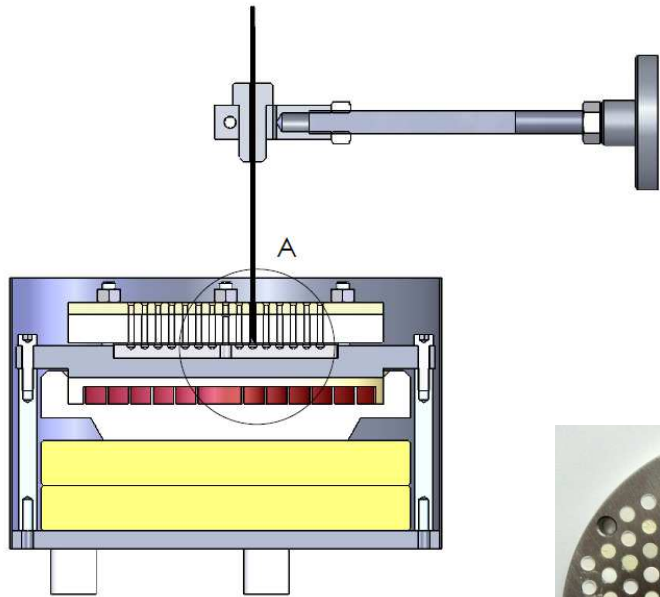
- Randbedingungen:
- Kalzinationstemperatur der Proben: 800°C
 - P90 Modellruß, loser Kontakt; Ruß : Kat = 1 : 4
 - Modelltestgas: 8 % O₂, 250 ppm NO, 350 ppm CO, 50 ppm Propan, 50 ppm SO₂ in N₂

Erfolge: ▪ Patentanmeldung 2014, Bemusterung für Kunden durch TIAG

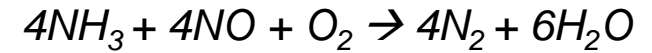
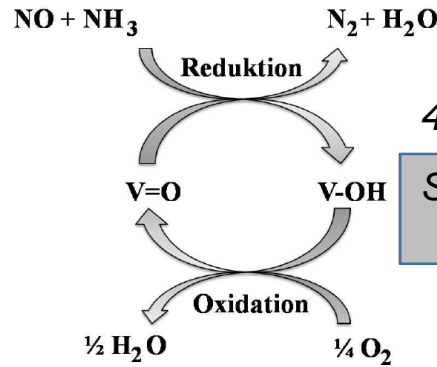


Aktuelle Projekte

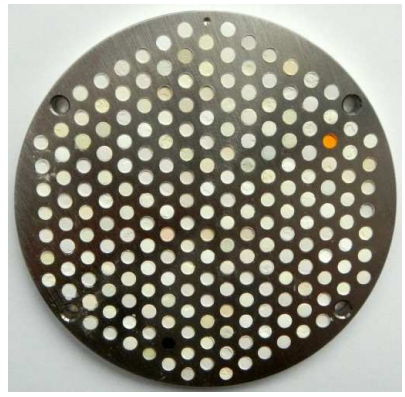
• Stickoxid-Reduzierung im Abgasstrang von Motoren



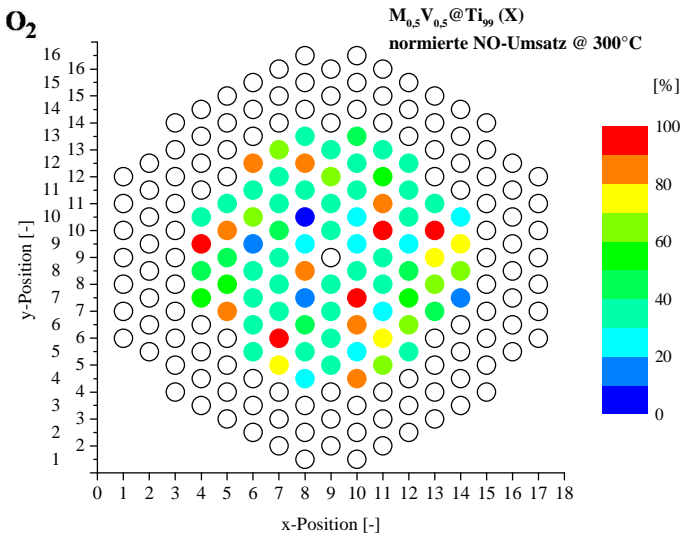
Hochdurchsatz-Aktivitätsmessungen mit „Stage“



Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak (NH₃-SCR)



Katalysatorbibliothek

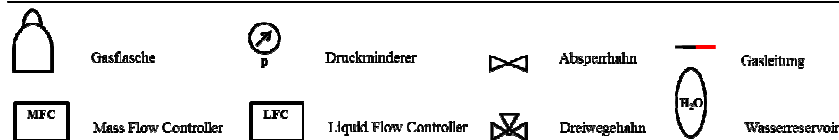
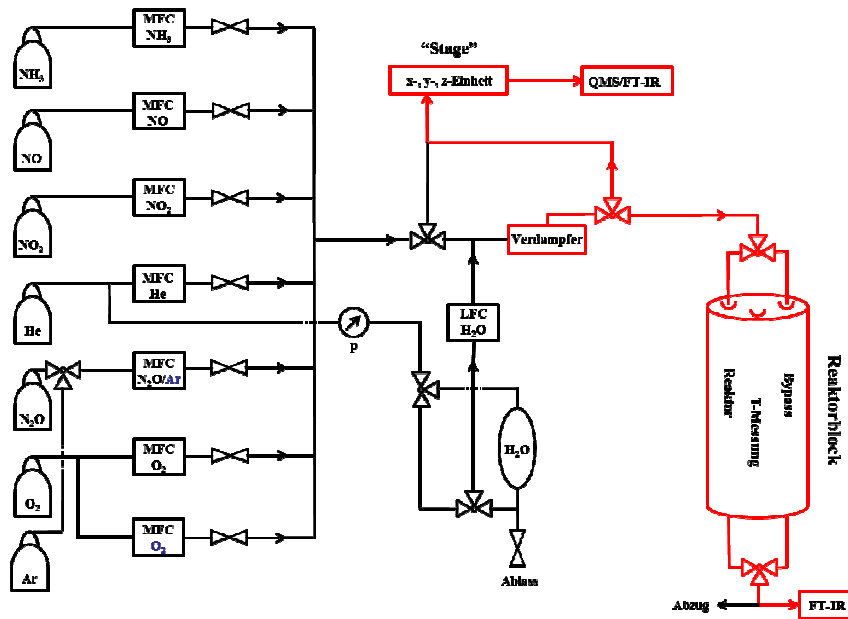


farbkodierte NH₃-SCR-Aktivität einer Katalysatorbibliothek



Aktuelle Projekte • Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak

Vereinfachte schematische Darstellung des Messaufbaus.



Gaszusammensetzung: 1000 vppm NH₃, 1000 vppm NO,
8 Vol% O₂, 5 Vol% H₂O

Neue Herausforderungen:

- Geringe Aktivitätsunterschiede
- Keine Unterscheidung zwischen NO-Umsatz und DeNO_x-Aktivität möglich (Analytik: QMS)
- Große Fehlerbelastung
- Desaktivierung
- Offenes System

Lösungsansätze:

- Eintauchtiefe
- Flussrate
- Positionsabhängigkeit
- Wärmeverteilung
- Probenauftrag
- Analytik (FT-IR)
- Messzeit

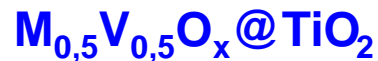


Aktuelle Projekte

• **Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak**

1.Generation – Elementauswahl

1H																	2He
3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
55Cs	56Ba	57La	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
87Fr	88Ra	89Ac	104Rf	105Db	106Sg	107Bh	108Hs	109Mt	110Ds	111Rg	112Uub	113Uut	114Uuq	115Uup	116Uuh	117Uus	118Uuo
Lanthanoide		58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu		
Actinoide		90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr		



verwendete Elemente
Träger
Basis
Promotor



Aktuelle Projekte

• **Selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak**

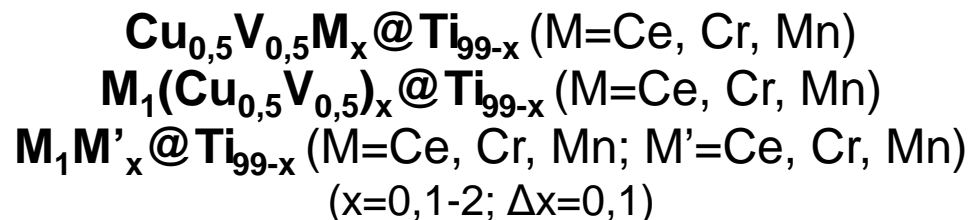
➤ **von der 1.Generation zur 2.Generation**

Leitsubstanzen (“Leads”)

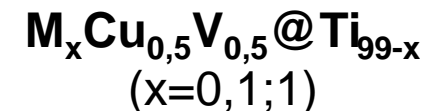
- $\text{Cu}_{0,5}\text{V}_{0,5}@Ti_{99}$ (P)
- $\text{Ce}_1@Ti_{99}$ (P)
- $\text{Mn}_1@Ti_{99}$ (P)
- $\text{Cr}_1@Ti_{99}$ (P)



**Kombination der
Leitsubstanzen untereinander**



Metall-Pool

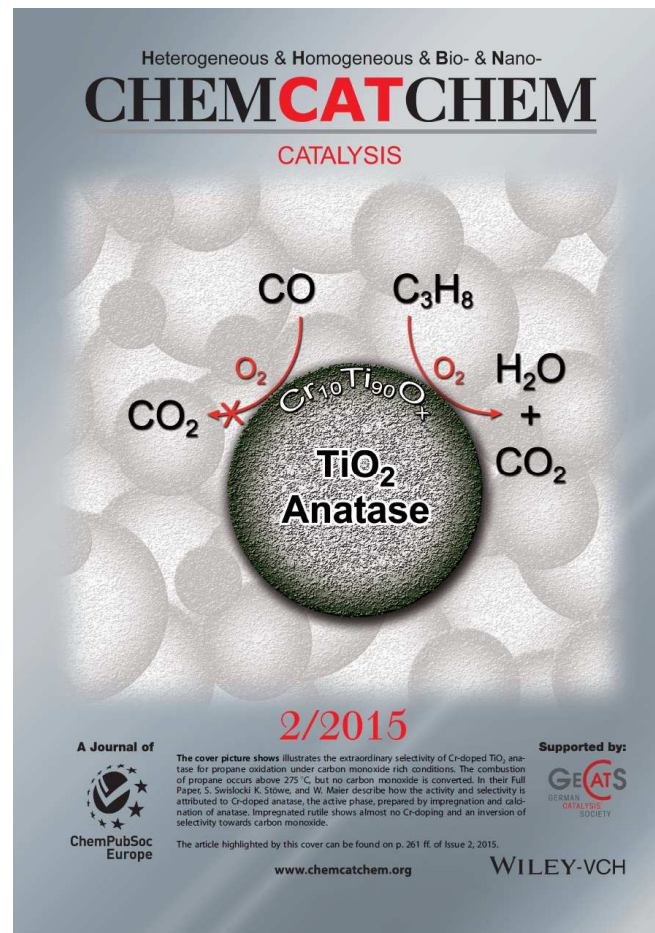


✓ **„directed evolution“: “Lead“-Selektion und Optimierung**



Aktuelle Projekte

- **Chromoxid auf Anatas: ein selektiver Katalysator für die Propan-Totaloxidation in Anwesenheit von CO**



resultierend aus Projekt mit der
*Heraeus Deutschland GmbH &
Co KG* zum Thema Kleinmotor-
Katalysatoren

S. Swislocki, K. Stöwe, W.F. Maier,
ChemCatChem **2015**, 7, 261-270



Aktuelle Projekte

• Chromoxide auf Anatas: ein selektiver Katalysator für die Propan-Totaloxidation in Anwesenheit von CO

DRIFT-Messungen:

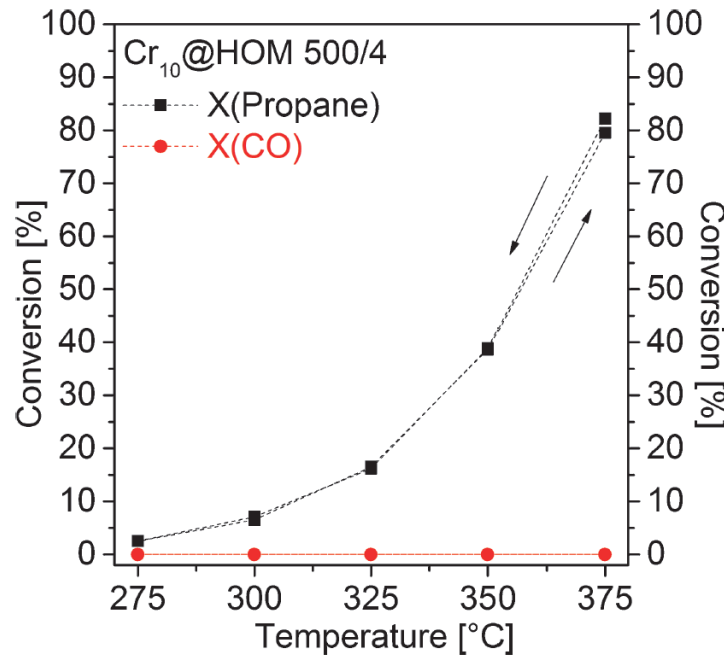
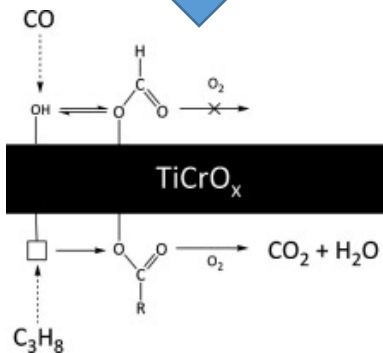
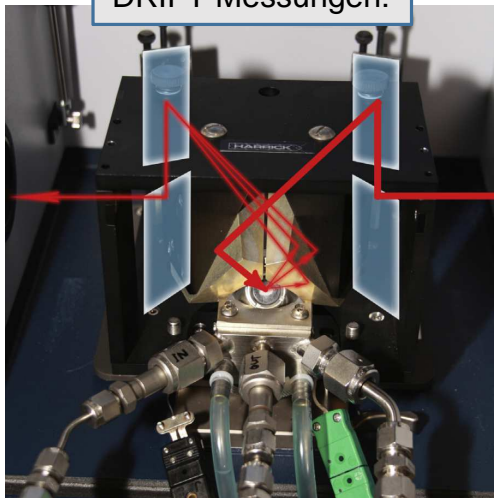
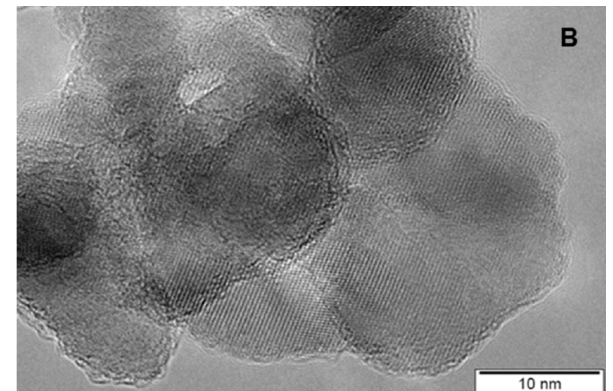


Table 1. Activity, selectivity, and specific surface area of the pure metal oxides and the catalysts.

	Conversion at 375 °C [%]	Propane selectivity at 375 °C [%]	Specific surface area [m ² g ⁻¹]
Cr ₂ O ₃ 500/4	15	4	79
TiO ₂ (Hombikat UV100)	0	0	–
TiO ₂ RUT 800/10	1	1	50
Cr ₁₀ @HOM 500/4	80	0	100
Cr ₁₀ + HOM RT	2	2	50
Cr ₁₀ + HOM 500/4	35	0	100
Cr ₁₀ @RUT 500/4	14	25	36
Cr ₁₀ + RUT 500/4	5	2	71
(Cr ₈ Ce ₂)@HOM 500/4	78	2	98
Ti ₆₂ Cr _{37.5} O _x	60	0	100

[a] The specific surface area was too low to be determined.



HRTEM-Messungen:

P. Rajagopalan et al., *Top. Catal.* **2010**, 53, 19-27.

P. Rajagopalan et al., *Cat. Comm.* **2010**, 11, 1041-1044.

S. Swislocki et al., *J. Catal.* **2014**, 316, 219-230.

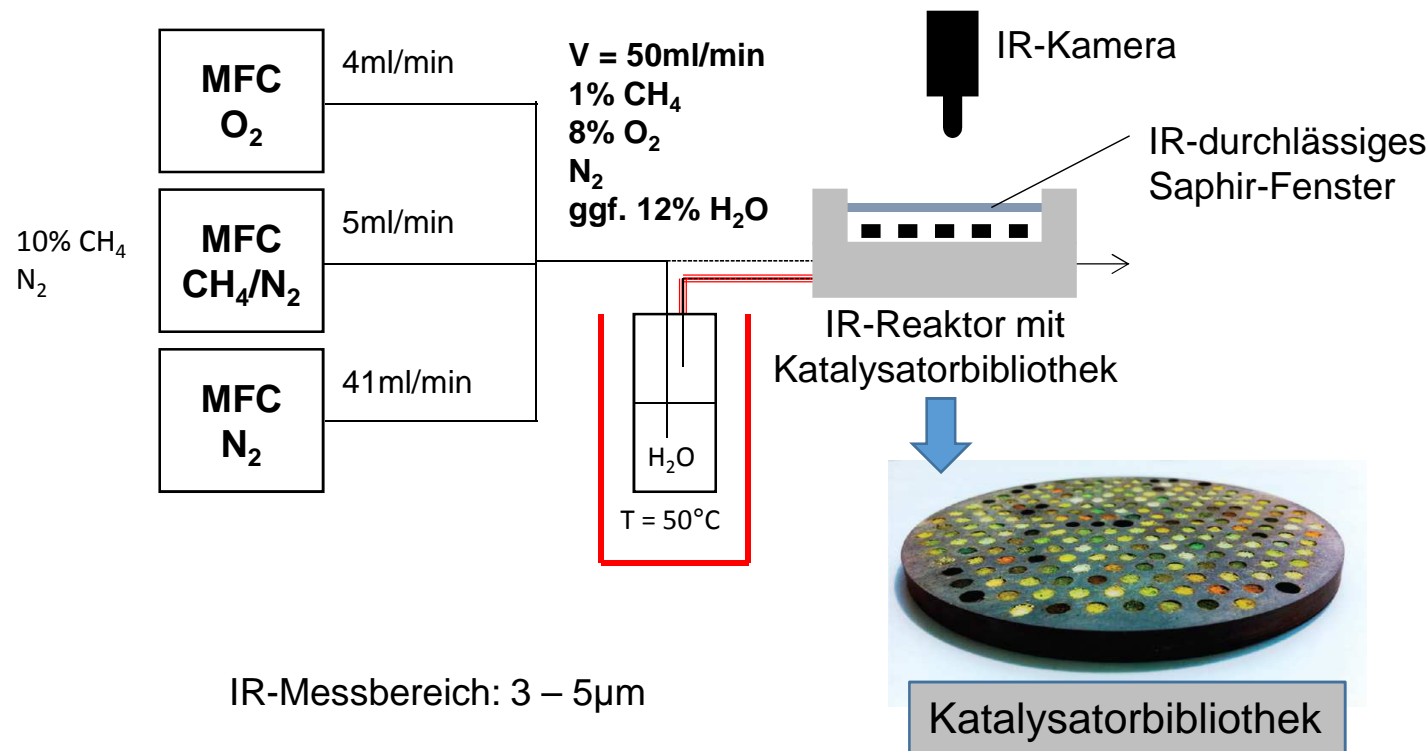
S. Swislocki et al., *ChemCatChem* **2015**, 7, 261-270



Aktuelle Projekte

• **RemisBio – Screeningmethode: ecIRT**

Reduzierung des Methanschlupfs bei Biogasmotoren; Projektpartner: *Heraeus Deutschland GmbH & Co KG*



J. Loskyll, K. Stöwe, W. Maier, *ACS Comb. Sci.* **2012**, 14, 295.

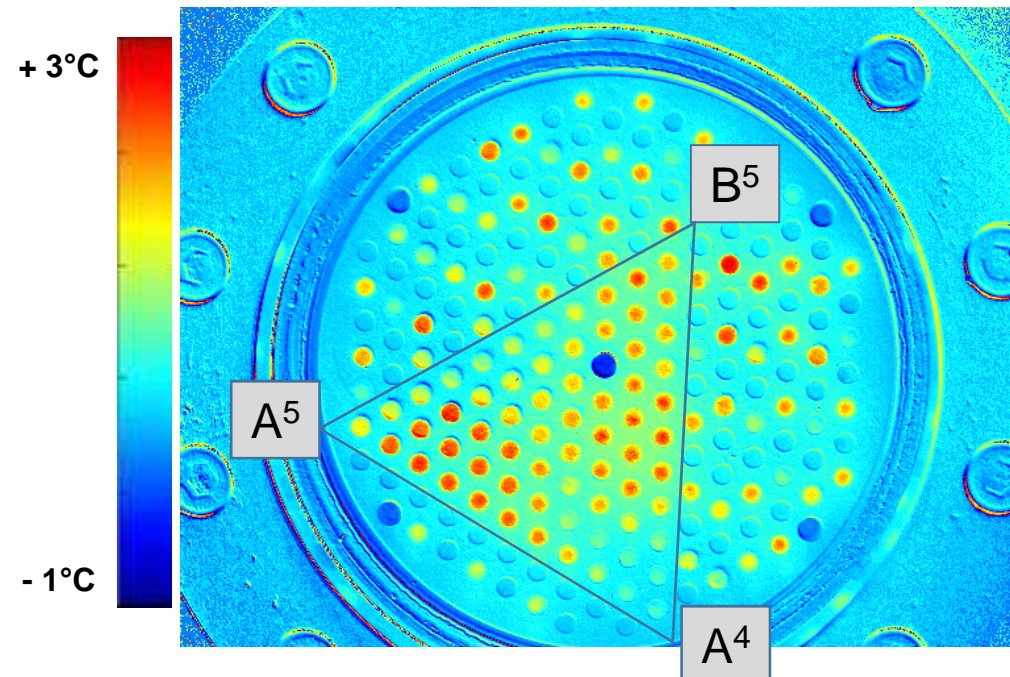


Aktuelle Projekte

- **RemisBio: ecIRT-Hochdurchsatz Untersuchungen**
Composition Spread (CS)-Bibliotheken:
 $Pt_3A^4_xB^5_yA^5_z$ [x,y,z 0-100mol-%, 10mol% Abstufungen]



Reaktor-Setup

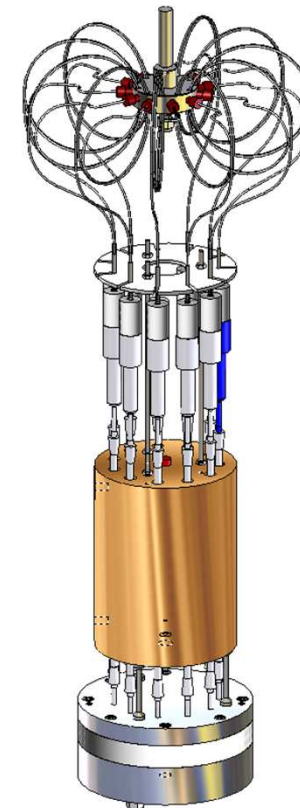
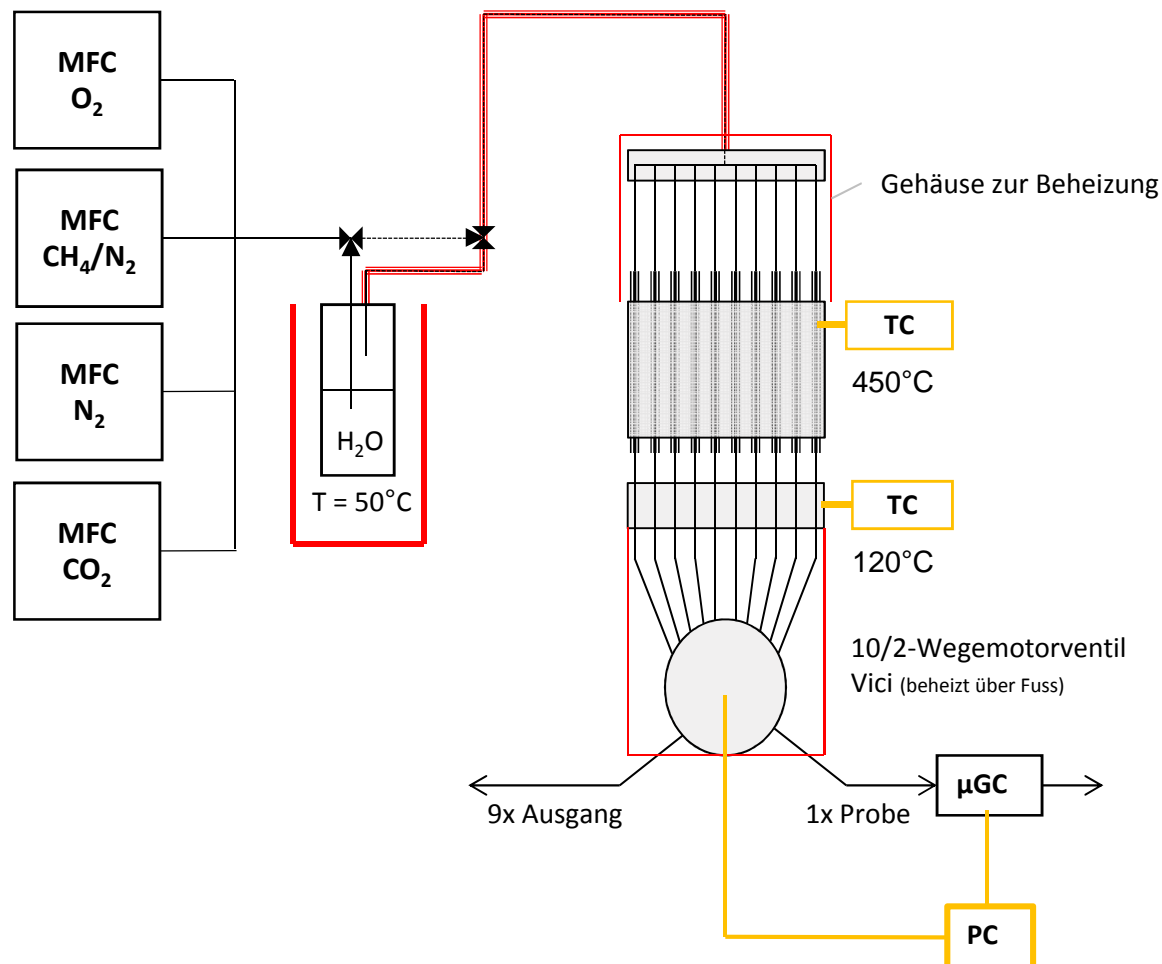


ecIRT-Aufnahme der Composition Spread-Bibliothek



Aktuelle Projekte

• **RemisBio: 10-fach parallele Alterungen**



**Explosionszeichnung
Alterungsreaktor**



Aktuelle Projekte • NeoKaR II

BMW Projekt „NeoKaR II“: „Neuartige hocheffiziente Katalysatoren für Brennstoffzellenanwendungen von Übermorgen – Vom Modellsystem zum Realkatalysator – Teil II“ Hochdurchsatz-Entdeckung und Entwicklung neuer Kathodenkatalysatoren für die Sauerstoffreduktion in PEM-Brennstoffzellen“;
Partner: *Umicore AG*

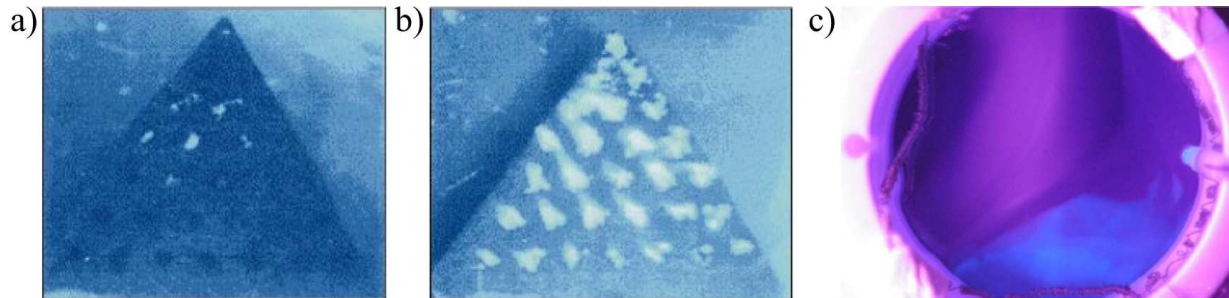
- **Phase -1:** Entwicklung eines optischen HT/kombinatorischen DMFC Elektrokatalysatoren Screenings
- **Phase 1:** Übertragung auf die ORR
- **Phase 2:** Suche nach neuen alternativen Elektrokatalysatorträgermaterialien (*M. Weber, D. Reichert, A. Seifert*)



Aktuelle Projekte • **NeoKaR II: fluoreszenzbasiertes HTS^[1]**

Grundprinzip:

- ✓ 3-Elektrodenanordnung (WE, CE, RE)
- ✓ Elektrolyt: 0,1 M Na₂SO₄, 1 M Methanol, 100 μM Chinin in H₂O
- ↪ Variation des WE-Potentials vs. SHE



Diffusion des Farbstoffs während der Messung; a) bei niedrigem Potential b) bei hohem Potential vs. SHE ^[1]; c) 0,5 V vs. SHE ^[2]

→ nur **qualitative** Aussagen über Elektrooxidationsaktivität möglich!
i.e. grobe Klassifizierung der Materialien^[3]

[1] Reddington, E. et al., *Science* **1998**, 280, 1735-1737.

[2] Jin, J. et al., *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 254, 653-661.

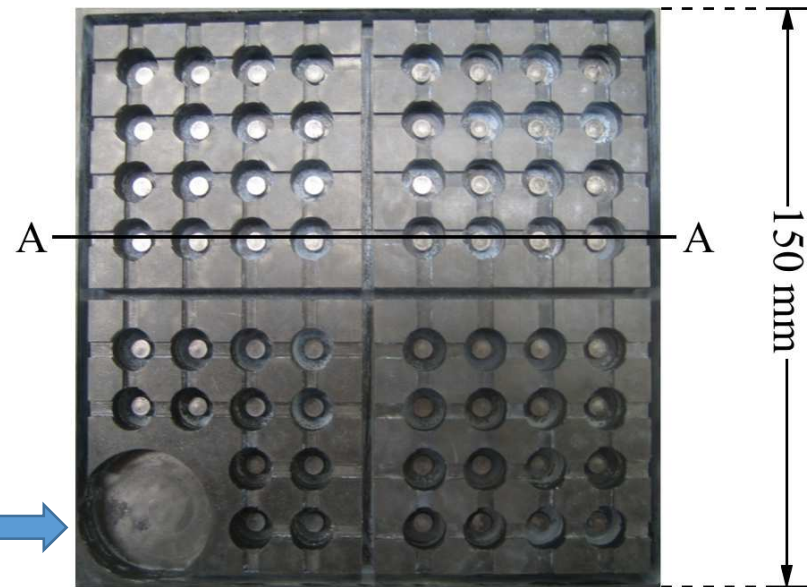
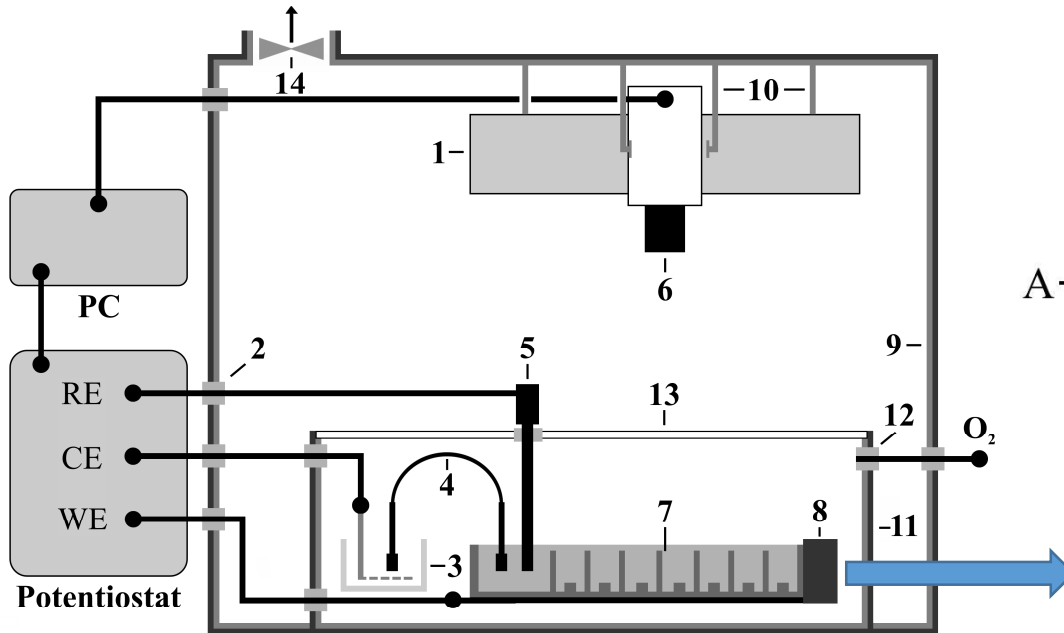
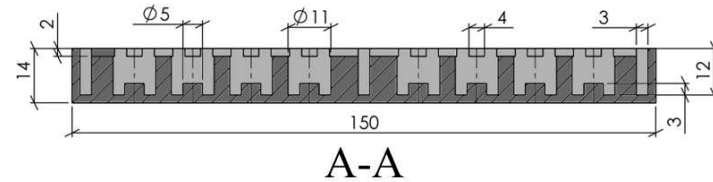
[3] Chan, B. C. et al., *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A594-600.



Aktuelle Projekte

• **NeoKaR II: fluoreszenzbasiertes HTS: Setup**

Schematische Darstellung des HTS Setups für
ORR-Katalysatoraktivitätstestung:



- 1) UV Lampe, 2) lichtdichte Durchführungen, 3) Behälter mit CE, 4) Salzbrücken, 5) RE, 6) CCD Kamera, 7) WE Platte, 8) WE Positionierhilfe, 9) lichtdichter Kasten, 10) Halter für Lampe und Kamera, 11) innerer Behälter, 12) Gaszuführung, 13) Quartzplatte, 14) Lüfter

F.G. Welsch, et al., *Catal. Today* **2011**, 159, 108-119.

C. Dogan et al., *ACS Comb. Sci.* **2015**, 17, 164-175.

F.G. Welsch, et al., *ACS Comb. Sci.* **2011**, 13, 518-529.



Aktuelle Projekte

• **NeoKaR II: quasi-binären Systeme $M(1)O_x - M(2)O_y$**

$Nb_2O_5 - SnO_2$; $Nb_2O_5 - HfO_2$; $Nb_2O_5 - WO_3$; $Ta_2O_5 - SnO_2$; $Ta_2O_5 - HfO_2$;

Ergebnisse:

✓ $(1-x) SnO_2 \cdot x MO_y$ (M=Nb, Ta, Hf, W): Sn-reichen Seiten IP von *Umicore AG*

✓ $(1-x) Nb_2O_5 \cdot x SnO_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$): „**klassisches**“ Dotiersystem

- Änderung der Gitterparameter bis 3 mol% Sn
- bei höherer Dotierkonz. zusätzliche Cassiterit-Reflexe
- Löslichkeitsgrenze bei 3 mol% Sn bei 600°C $T_{Tempern.}$
- Löslichkeitsgrenze bei 2 mol% Sn bei 700°C $T_{Tempern.}$
- $Ta_2O_5 \cdot SnO_2$ ähnlich, jedoch Löslichkeitsgrenze bei 8 mol% Sn (600°C)

✓ $(1-x) Nb_2O_5 \cdot x HfO_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$): „**nicht-klassisches**“ Dotiersystem

- keine Cassiterit-Reflexe bis 10 mol% Hf
- komplexeres Verhalten der Gitterparameter mit Dotierkonz.
- Änderung des Dotier- bzw. Kompensationsmechanismus > 4 mol% Hf
- $Ta_2O_5 - HfO_2$ ähnlich

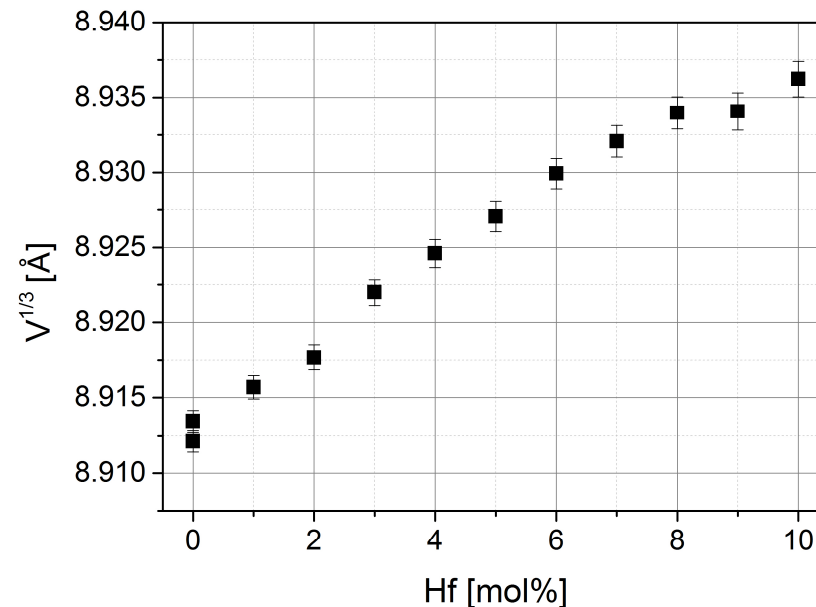
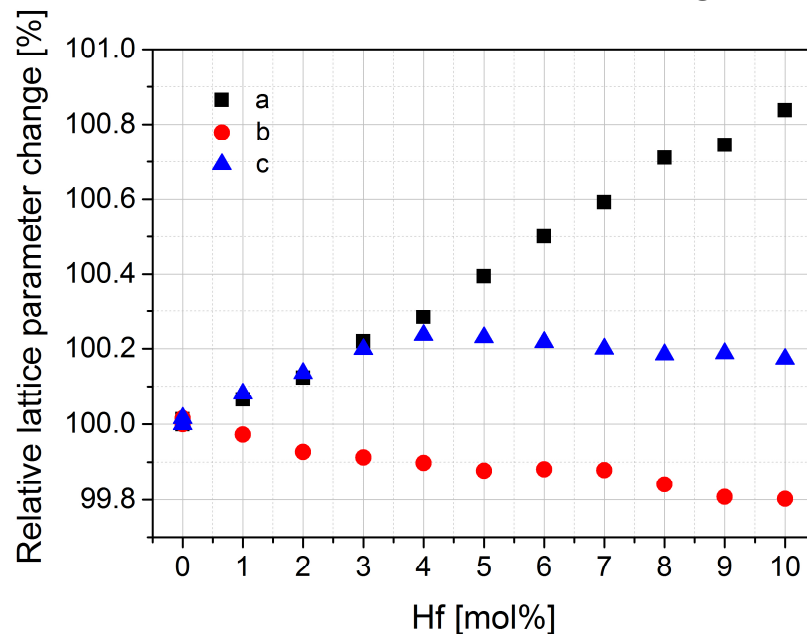
✓ $(1-x) Nb_2O_5 \cdot x WO_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$): ähnlich zu $Nb_2O_5 - HfO_2$ aber kontinuierlich



Aktuelle Projekte

• **NeoKaR II: quasi-binäres System $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{HfO}_2$**

- ✓ in PXRD keine Cassiterit-Reflexe bis 10 mol% Hf
- ✓ Änderung des Dotier- bzw. Kompensationsmechanismus > 4 mol% Hf
- ✓ ähnliche Beobachtungen im System $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{HfO}_2$



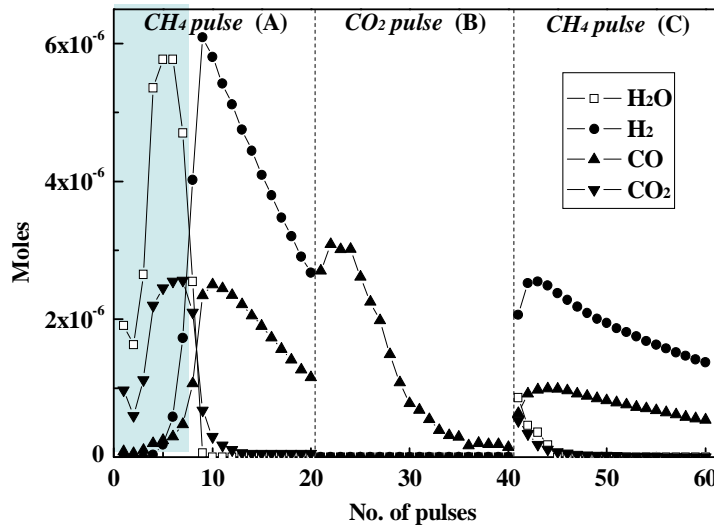
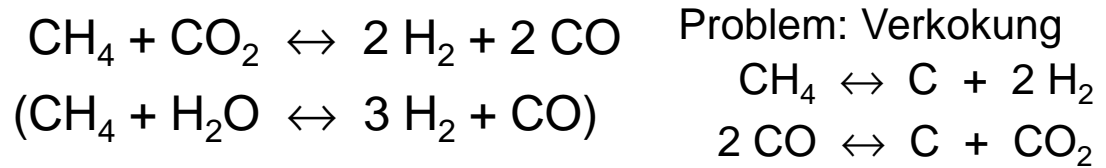
Relative Gitterparameter der orthorhombischen Elementarzelle von T- Nb_2O_5 (links) mit der Hf-Dotierkonzentration und entsprechende Zellvolumenänderung (rechts)



Aktuelle Projekte

Do Kyoung Kim
M. Valtchev
M. Lötsch

• **Trockenes (/Bi-) Reformieren von Methan**



Pulsstudie von Ni₁₀Ce₉₀O_x bei 600 °C

- A: O aus NiO wird zur Bildung von H₂O und CO₂ verbraucht dann wird H₂ und CO gebildet (O aus CeO₂)
- B: CO₂ bildet nur CO bis alle O-Leerstellen in CeO₂ gefüllt sind
- C: CO und H₂ werden gebildet bis die OSC von CeO_x erschöpft ist

Kooperation mit Prof. R. Laine, Univ. Michigan USA (LF-FSP)

CeO₂: inaktiv

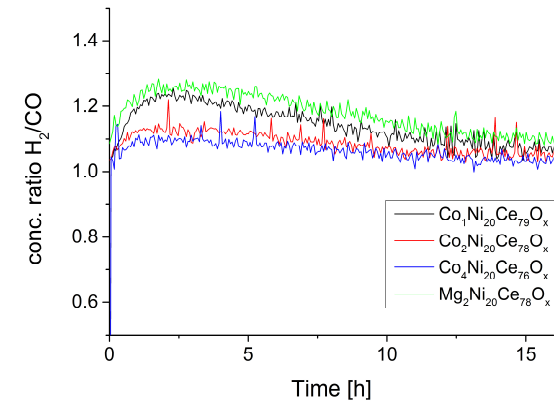
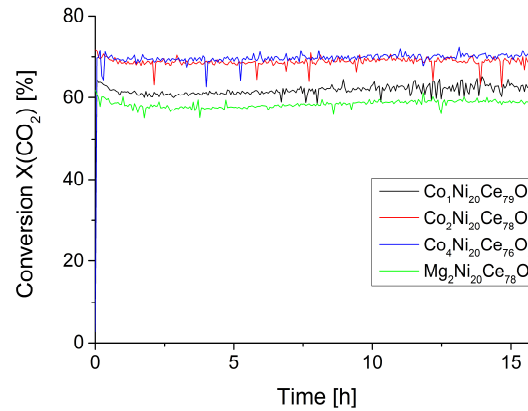
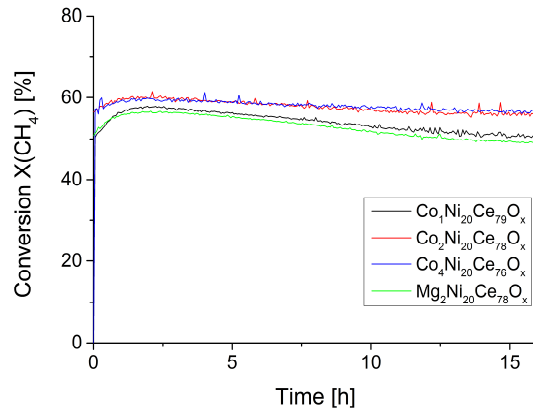
NiO: nicht aktiv für CH₄ noch CO₂, aktiv für H₂

NiO in CeO_x: verschieden von NiO

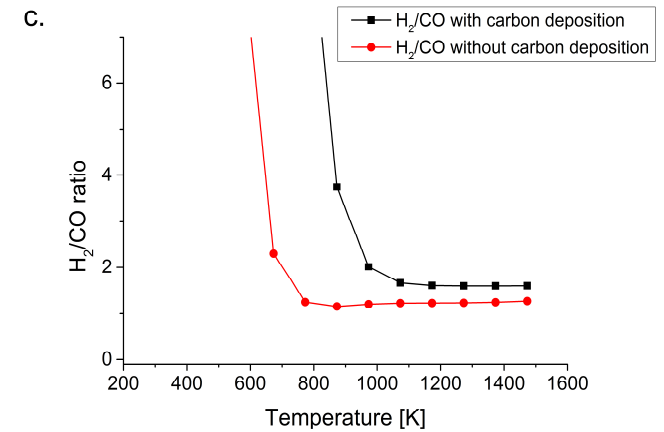
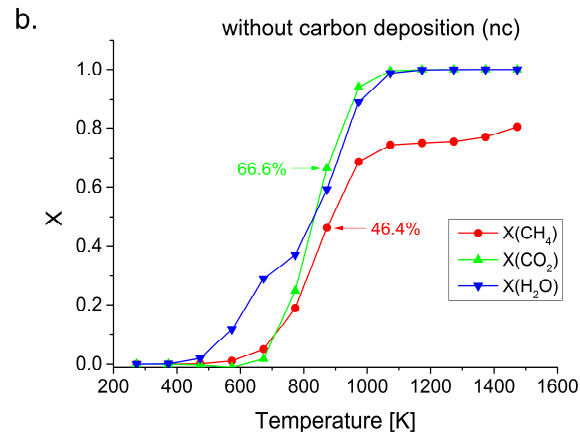
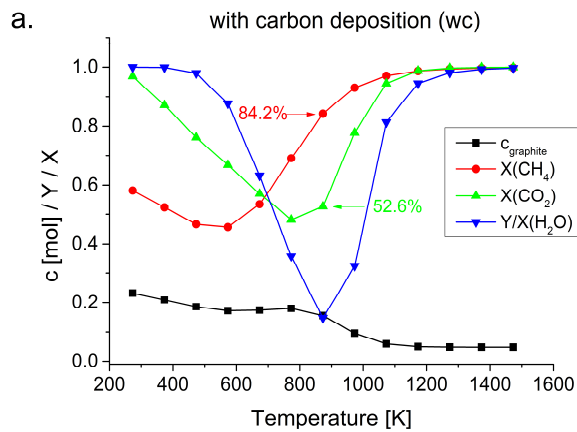


Aktuelle Projekte

• **Bi-Reformieren von Methan (SCDRM)**



LF-FSP Proben; Gaszusammensetzung: 20% CH₄, 12% CO₂, 3% H₂O, Rest Ar, T = 600°C, p = 1 bar



Thermodynamische Gleichgewichtsdaten berechnet mit EQS4WIN

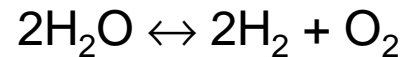


Aktuelle Projekte

• **Synthetic Natural Gas from Carbon Dioxide (SNGexCO₂)**

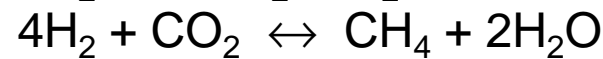
Partner: *Thyssen Krupp Industrial Solutions, Uni Stuttgart*

Elektrolyse



$$P_{\text{el}} = 4.9\text{kWh/mNm}^3$$

Sabatier Reaktion



$$\Delta_r H_{298\text{K}} = -165.0 \text{ kJ/mol}$$

Dr. Th. Schwarz

P. Nitsche

M. Pfeiffer

M. Lötsch

Rahmenbedingungen für Methanisierung:

- Verfügbarkeit der Edukte (Wasser, Elektrizität, CO₂-Quelle)
- Wärmeintegration

H ₂	CO ₂		
Alkali-Elektrolyse (Druck/Normalbedingungen)	Kraftwerk	0.7 – 0.8 t CO ₂ /MWh	12 Mrd. t/a
PEM Elektrolyse (Druck/Normalbedingungen)	Stahlwerk	1.2 – 1.5 t CO ₂ /t Stahl	2 Mrd. t/a
Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC)	Zementfabrik	0.6 – 1.0 t CO ₂ /t Zement	2 Mrd. t/a
	Bioethanolfabrik	1.0 t CO ₂ /t Ethanol	85 Mio.t/a
	Chemiewerk		3 Mrd. t/a

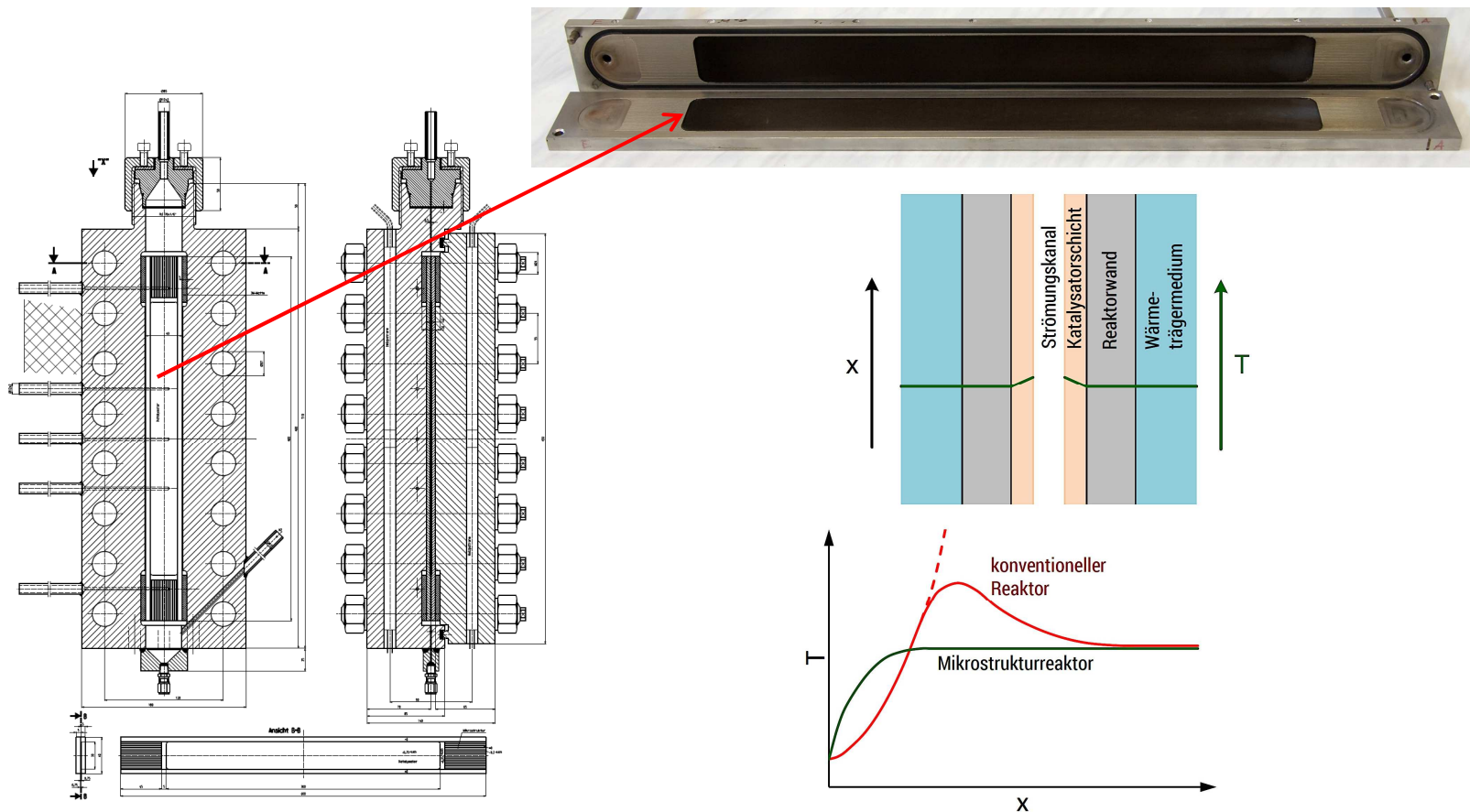
Quelle: Thyssen Krupp Industrial Solutions



Aktuelle Projekte

- Synthetic Natural Gas from Carbon Dioxide (SNGexCO₂)

Reaktorkonzept „Mikrostrukturierter Wandkatalysator“





Ausblick

• **Energieeffiziente Materialsynthese**

- ✓ (Elektro-)Katalysatoren bzw. Trägermaterialien
- ✓ Metallchalkogenide als Thermoelektrika oder für Photovoltaik



TUC Kooperation:
Professur Mikro-
fertigungstechnik

Microjet Reaktor-System (links) der NanoSaar für Produktionsraten bis zu 500g/h und Reaktordetail (rechts).

Quelle: D. Ganzer, J. Werner, S. Velten, DGK-Tagung, Saarbrücken 2011.



Dank

- Arbeitsgruppe Technische Chemie an der Uds 2013



- Arbeitsgruppe Chemische Technologie an der TUC 2014

Dank an:

- *Heraeus Deutschland GmbH & Co KG*
- *Umicore AG*
- *TIAG*
- *Thyssen Industrial Solutions GmbH/ Uhde*
- Prof. E. Klemm
- Prof. W. F. Maier
- MPI Mühlheim