



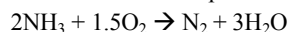
## Untersuchungen zur Ammoniakoxidation an Kupfer mittels in situ NEXAFS im weichen Röntgenbereich ( $h\nu=300-600\text{eV}$ )

R.W. Mayer, A. Knop-Gericke, M. Hävecker und R. Schlögl

Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institute of the MPG, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

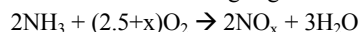
### 1. Einleitung

Die katalytische selektive Oxidation von Ammoniak zu Stickstoff in der Gasphase nach



wird unter anderem zur Reinigung von Industrieabgasen, von Reformaten sowie bei DeNO<sub>x</sub>-Verfahren eingesetzt [1].

Die Totaloxidation zu giftigen Stickoxiden nach



als wichtigste Nebenreaktion muß dabei möglichst vermieden werden. Neben oxidisch geträgerten Übergangsmetallen der Gruppen VB und VIB zeigen auch Kupfer-Zeolite hohe Aktivität und Selektivität bereits bei Temperaturen um 300°C [2,3]. Von Interesse ist nun, ob metallisches Kupfer oder eine Kupfer-Sauerstoff-Verbindung (Oxid oder Suboxid) die eigentlich katalytisch aktive Phase darstellt. Darüberhinaus zeigt sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen eine Deaktivierung des Kupfers, dessen Ursache hier ebenfalls diskutiert werden soll.

### 2. Methode

Da die Struktur des eingesetzten Katalysators unter Reaktionsbedingungen eine andere sein kann als ex situ bzw. nach Deaktivierung gewinnen in situ Methoden in der heterogenen Katalyse immer mehr an Bedeutung [4]. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) – insbesondere angewandt als “Near edge X-ray absorption fine structure” (NEXAFS)-Spektroskopie – eignet sich gut zur Untersuchung von Gas-Festkörper-Reaktionen, da sie Informationen über den chemischen Bindungszustand der beteiligten Komponenten auf der Katalysatoroberfläche liefert. Die am Fritz-Haber-Institut entwickelte in-situ-NEXAFS Meßzelle [5,6] bietet nun die Möglichkeit den elektronischen Zustand des Katalysators und den Umsatz der Gasphase im Druckbereich von 0.1mbar bis 10mbar bei

Temperaturen bis zu 500°C simultan zu bestimmen. Wie in Abb. 1 gezeigt, erhält man das eigentliche Oberflächensignal durch Differenzbildung zweier Spektren von Detektoren unterschiedlicher Anordnung bezüglich der Kupferoberfläche, welche dadurch mehr oder weniger Signalanteile aus der Gasphase bzw. von der Oberfläche enthalten. Das zusätzlich angebrachte Massenspektrometer erlaubt eine weitere Analyse aller in der Gasphase enthaltenen Komponenten, so daß der Zustand der Katalysatoroberfläche mit der katalytischen Aktivität korreliert werden kann.

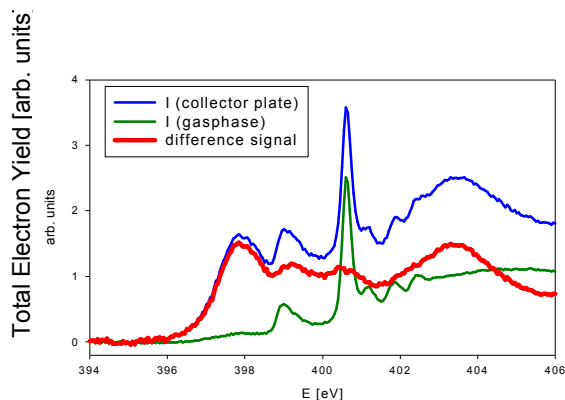


Abbildung 1: Beispiel zur Bildung des Differenz (Oberflächen-) Signals

### 3. Ergebnisse

Bei allen hier vorgestellten Messungen wurde eine Kupfer-Folie (ca. 15×9×0.25mm) als Katalysatormaterial eingesetzt. Das Verhältnis von Ammoniak zu Sauerstoff wurde mit Hilfe von Massenflußreglern kontrolliert. Als weitere Reaktionsparameter konnte zum einen der Absolutdruck

zwischen 0.1mbar und 1.2mbar variiert und die Temperatur der Kupferfolie zwischen RT und 500°C eingestellt werden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen im Druckbereich von 0.4mbar und darunter eine auf die Bildung von Stickstoffverbindungen (u.a.  $\text{Cu}_3\text{N}$ ) zurückzuführende Deaktivierung des Kupfers, die mit steigender Temperatur zunehmend schneller verläuft. Dagegen zeigt sich bei einem

Absolutdruck von 1.2mbar keine bzw. nur eine geringe Deaktivierung und eine ständige Präsenz von Kupfer(II)oxid. Die Deaktivierung des Kupfers als Katalysator für die Ammoniakoxidation hängt somit direkt vom Vorhandensein von Kupferoxid ab, dessen Bildung in Anwesenheit von Ammoniak wiederum deutlich vom Partialdruck des Sauerstoffs bestimmt ist.

## Literatur

- [1] Lu Gang, J. van Grondelle et al., *J. Catal.* **186** (1999) 100
- [2] N.N. Sazonova, A.V. Simakov et al., *React. Kinet. Catal. Lett.* **57** (1996) 71
- [3] N.N. Sazonova, O.V. Komova et al., *React. Kinet. Catal. Lett.* **60** (1997) 313
- [4] R. Burch: In situ Methods in Catalysis, *Catalysis Today* **9** (1991)
- [5] A. Knop-Gericke, M. Hävecker et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **406** (1998) 311
- [6] M. Hävecker, A. Knop-Gericke et al., *Appl. Surf. Sci.* **142** (1999) 438