

Technische Universität München  
Department Chemie  
Lehrstuhl I für Technische Chemie

**Experimentelle Studien zur  
Methanisierung von CO<sub>2</sub> auf  
Nickelkatalysatoren**

Franz Bernhard Koschany

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen  
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Harald Klein

Die Dissertation wurde am 11.02.2016 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät Chemie am 15.06.2016 angenommen.



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis dieses sehr interessante Thema zu bearbeiten, die wissenschaftliche Betreuung während der Promotion und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Zudem möchte ich Herrn Prof. Dr. Klaus Köhler für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Klein für die Übernahme des Korreferats meinen herzlichen Dank aussprechen.

Die tägliche Arbeit am Lehrstuhl wurde in den letzten Jahren durch die kollegiale Zusammenarbeit und die gute Arbeitsatmosphäre sehr erleichtert. Danke an Anne, Chris, Conny, Flo, Heidi, Jennie, Johanna, Julia, Moritz, Philipp, Philippe, Sebastian, Stefan, Thomas, Thomas und Yefei. Besonders danken möchte ich Franz und Tassilo für ihr stets offenes Ohr bei fachlichen Fragen, Matthias für sein Mitwirken im Kampf gegen die Eigenheiten der technischen Anlagen und David für die hervorragende Zusammenarbeit und gegenseitige Motivation im Projekt „COOMeth“ sowie die hohe Kunst, aus den Messdaten ein kinetisches Modell abzuleiten.

Ein weiterer Dank geht an die von mir betreuten Studenten, welche mit großem Eifer ihren Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren möchte ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Förderung des Projekts „COOMeth“ sowie den daran beteiligten Partnern für den wissenschaftlichen Input und die interessanten Einblicke in den zahlreichen Projektmeetings danken. Zu nennen sind seitens der TUM Prof. Dr. Klaus Köhler, Prof. Dr. Richard Fischer und Oliver Thomys sowie den Industriepartnern Prof. Dr.-Ing. Rolf Bank, Dr. Andreas Geisbauer, Hans-Joachim Kuhs, Dr. Nicole Schödel, Florian Winkler und Dr. Alexander Zipp.

Zu guter Letzt möchte ich auch meiner Frau, meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während Promotion und Studium, aber auch für den wertvollen Ausgleich im Freizeitleben sehr herzlich danken.



# Abstract

This thesis deals with the experimental investigation of the CO<sub>2</sub> methanation. Initially a kinetic test setup, containing two independent reactor lines, was designed and put into operation. As part of the commissioning, a detailed investigation of heat- and mass transport phenomena during the methanation reaction was executed in order to establish a measurement routine. This allows a reproducible and reliable generation of kinetic data.

Different nickel alumina catalysts were synthesized by coprecipitation at constant pH, followed by aging, filtration, drying and calcination at 450 °C. During the synthesis the catalyst composition was varied. Besides the different Ni/Al ratio, also varying amounts of iron and/or manganese up to 11 wt.% were incorporated in the equal molar NiAl catalyst. The activity and stability performance of all catalysts produced was determined following an elaborated testing procedure. Characterization by standard methods like BET, XRD, Chemisorption, TPR, TPD, and TGA contributed to derive structure-activity relations and to obtain a deeper understanding of the catalyst behavior.

The pristine NiAl catalyst showed growing nickel surface areas and catalytic activity with increasing nickel content, whereas a higher alumina amount improved the stability and the CO<sub>2</sub> adsorption capacity. A promotion of the NiAl catalyst with manganese led to a significant enhancement of the catalyst's activity. This might be caused by a higher CO<sub>2</sub> adsorption capacity and the formation of a NiAlMn mixed metal oxide phase during calcination, which resulted in a higher Ni dispersion. On the contrary, a promotion with iron increased the catalyst's stability caused by a NiFe alloy formation during reduction. In order to combine the two positive effects in a single catalyst, different NiAlFeMn catalysts were synthesized. Results showed simultaneous improvements in catalyst's activity and stability.

The CO<sub>2</sub> methanation kinetic was studied over the simple NiAl catalyst system with an equal molar Ni/Al ratio. The kinetic data pool was gathered in the temperature range between 180 and 340 °C. By varying the reaction pressure, temperature, feed gas composition and residence time, more than 250 data points were measured and confirmed by reproduction measurements. For the derivation of the kinetic model it was found to be crucial to consider the inhibiting influence of the product gas. Different

rate equation models like Power Law, Power Law with inhibition and Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) were compared. With the derived LHHW rate equation model the prediction of the CO<sub>2</sub> methanation reaction over the industrial relevant reaction conditions is possible.

# Abkürzungs- und Formelverzeichnis

## *Abkürzungen*

app	apparent	-
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer-Emmett-Teller	-
CHO	Formylmechanismus	-
GC	Gaschromatograph	-
GHSV	Gas Hourly Space Velocity	$\frac{1}{h}$
HF	Hochflusslinie	-
ICP	Induktiv-gekoppeltes Plasma	-
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	-
KM	Kohlenstoffmechanismus	-
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	-
MFC	Massenflussregler	-
MS	Massenspektrometer	-
NF	Niederflusslinie	-
p.a.	pro analysi, analysenrein	-
PFR	Plug Flow Reactor	-
PGA	Prozessgasanalysator	-
PL	Power Law	-
PL-H <sub>2</sub> O	Power Law mit Wasserinhibierung	-
PL-HI	Power Law mit Inhibierung durch adsorbiertes Hydroxid	-

PL-WI	Power Law mit Inhibierung durch adsorbiertes Wasser	-
PtG	Power-to-Gas	-
RT	Raumtemperatur	°C
RWGS	Reverse Wassergas-Shift Reaktion	-
SMSI	Strong Metal Support Interaction	-
TOS	<i>Time on stream</i> , Reaktionszeit	h
UHV	Ultrahochvakuum	-
WGS	Wassergas-Shift Reaktion	-
WTY	Weight Time Yield, Raum-Zeit Ausbeute	$\frac{\text{mol}}{\text{s g}_{\text{Kat}}}$
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , Röntgenpulverdiffraktometrie	-

### ***Griechische Formelzeichen***

$\alpha$	Steigung	-
$\epsilon$	Mittlere Abweichung, Residuum	%
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\lambda^{eff}$	Effektive Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\text{W}}{\text{m K}}$
$\nu$	Stöchiometriefaktor	-
$\omega$	Gewichtsanteil	%
$\rho$	Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\Theta$	Beugungswinkel	°

### ***Indizes***

abs	absolut	-
F	Feed	-
Kontr.	Volumenkontraktion	-
Verd.	Verdünnung mit Argon	-

### ***Lateinische Formelzeichen***



$\dot{N}$	Molenstrom	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
$\dot{Q}$	Katalysatorbelastung	$\frac{\text{Nl}}{\text{h gKat}}$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$
$A$	Gesamtoberfläche	$\text{m}^2$
$A_i$	Querschnittsfläche der Komponente i	$\text{m}^2$
$A_{rel}$	Relative Aktivität	-
$A_{sp}$	Spezifische Oberfläche	$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
$C$	BET-Konstante	-
$c$	Konzentration	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$d$	Partikelgröße	m
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand	m
$Di$	Dispersion	%
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$E_{\text{Bin}}$	Bindungsenergie	eV
$E_{\text{Kin}}$	Kinetische Energie	eV
$E_{\text{pas}}$	Passenergie	eV
$f$	Formfaktor	-
$H$	Enthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{bar}^{n-1}}$
$k_0$	Arrheniusfaktor	$\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{bar}^{n-1}}$
$k_a$	Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung	-
$k_B$	Boltzmannkonstante	$1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
$k_i$	Stoffübergangskoeffizient	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$K_{eq}$	Gleichgewichtskonstante	-

$K_i$	Adsorptionskonstante	-
$M$	Molare Masse	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
$m$	Masse	kg
$N$	Anzahl	-
$n$	Reaktionsordnung	-
$p$	Druck	bar
$p_0$	Referenzdruck	bar
$R$	Allgemeine Gaskonstante	$8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
$S$	Selektivität	-
$T$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_S$	Schmelztemperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_T$	Tammanntemperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{50}$	Temperatur bei 50% $\text{CO}_2$ -Umsatz	$^{\circ}\text{C}$
$U_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$U_A$	Anodenspannung	mA
$V_0$	Monolagenvolumen	$\text{m}^3$
$V_a$	Gesamtvolumen	$\text{m}^3$
$X$	Umsatz	-
$Y$	Ausbeute	-

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Formelverzeichnis . . . . .	VII
Inhaltsverzeichnis . . . . .	XI
1 Einleitung . . . . .	1
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Ziel der Arbeit . . . . .	5
2 Theoretischer Hintergrund zur Methanisierung von Kohlendioxid . . . . .	7
2.1 Thermodynamische Betrachtungen zur CO <sub>2</sub> -Methanisierung . . . . .	7
2.2 Katalysatorsysteme für die CO <sub>2</sub> -Methanisierung . . . . .	10
2.3 Kinetik der CO <sub>2</sub> -Methanisierung . . . . .	14
2.4 Mechanistische Betrachtungen zur CO <sub>2</sub> -Methanisierung . . . . .	19
2.5 Großtechnische CO <sub>2</sub> -Methanisierung . . . . .	22
2.6 Messung und Auswertung kinetischer Daten . . . . .	23
2.6.1 Umsatz, Ausbeute und Selektivität . . . . .	23
2.6.2 Reaktionsregime und Arrheniusauftragung . . . . .	24
2.6.3 Bestimmung der Wärme- und Stofftransportlimitierungen . . . . .	26
3 Methoden . . . . .	28
3.1 Katalysatorsynthese . . . . .	28
3.2 Kinetischer Messstand . . . . .	30
3.2.1 Aufbau . . . . .	30
3.2.2 Bestimmung der Betriebsgrößen . . . . .	33
3.2.3 Messroutinen . . . . .	35
3.3 Charakterisierungsmethoden . . . . .	37
3.3.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) . . . . .	37
3.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) . . . . .	38
3.3.3 Physisorption . . . . .	38
3.3.4 Chemisorption . . . . .	39
3.3.5 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) . . . . .	43
3.3.6 Thermogravimetrische Analyse (TG) . . . . .	43
3.3.7 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) . . . . .	44
3.3.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	44

---

3.4	Aufbau eines kinetischen Modells . . . . .	45
3.4.1	Herleitung der Geschwindigkeitsgleichungen . . . . .	45
3.4.2	Implementierung . . . . .	47
4	Ergebnisse und Diskussion: Katalysatorsynthese und Aktivitätsbestimmung . .	48
4.1	Vorversuche zur Synthese . . . . .	48
4.2	Synthese von reinen und promotierten Nickel-Aluminium-Katalysatoren .	51
4.3	Aktivitäts- und Stabilitätsbestimmungen in der CO <sub>2</sub> -Methanisierung . . .	54
4.4	Untersuchung der Langzeitstabilität . . . . .	62
4.5	Selektivitätsverhalten der Katalysatoren in der CO <sub>2</sub> -Methanisierung . . .	64
5	Ergebnisse und Diskussion: Charakterisierung . . . . .	67
5.1	XPS Analyse . . . . .	67
5.2	Temperaturprogrammierte Reduktion . . . . .	70
5.3	XRD-Analyse . . . . .	73
5.3.1	Reine Nickel-Aluminium-Katalysatoren . . . . .	73
5.3.2	Promotierte Nickel-Aluminium-Katalysatoren . . . . .	76
5.3.3	In-situ Analyse . . . . .	77
5.4	Stickstoffphysisorption . . . . .	81
5.5	Chemisorption . . . . .	83
5.5.1	H <sub>2</sub> -Chemisorption . . . . .	83
5.5.2	CO <sub>2</sub> -Chemisorption . . . . .	85
5.6	Struktureigenschaftsbeziehungen der Katalysatoren . . . . .	87
5.6.1	Undotierte und nicht gealterte Nickel-Aluminiumkatalysatoren . . .	87
5.6.2	Dotierte Katalysatorsysteme . . . . .	89
6	Ergebnisse und Diskussion: Bestimmung der CO <sub>2</sub> -Methanisierungskinetik . .	92
6.1	Kinetische Messungen . . . . .	92
6.1.1	Messung des kinetischen Datensatzes . . . . .	92
6.1.2	Aktivierungsenergie und Reaktionsordnungen . . . . .	94
6.1.3	Reproduktionsmessungen . . . . .	95
6.2	Kinetische Modellierung . . . . .	96
6.2.1	Potenzansätze . . . . .	96
6.2.2	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modelle . . . . .	98
7	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	104
7.1	Zusammenfassung . . . . .	104
7.2	Ausblick . . . . .	107
	Literaturverzeichnis . . . . .	110
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	121
	Tabellenverzeichnis . . . . .	124
	Publikationen . . . . .	125

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Trotz des aktuell vorherrschenden Booms des Frackings, der Gewinnung von Öl und Gas aus bisher schlecht zugänglichen Lagerstätten im Schiefergestein [1] und des dadurch entstandenen Rückgangs des Ölpreises um 40 % [2], wird sich der Preistrend langfristig betrachtet umkehren, da die fossilen Quellen in absehbarer Zukunft erschöpft sein werden. Das Maximum der Förderung an fossilen und nuklearen Brennstoffen wird für das Jahr 2020 erwartet [3]. Um den weltweit aufgrund von Bevölkerungswachstum und zunehmender Industrialisierung steigenden Bedarf an Energie zu decken, ist ein Umdenken in der Energieversorgung notwendig. Auch die Kernkraft stellt mit den ungelösten Endlagerproblemen nur eine Brückentechnologie zum Zeitalter der regenerativen Energien dar [4].

Eine Energieversorgung, basierend auf regenerativen Energieträgern wie Wind und Solarenergie, würde nicht nur eine Unabhängigkeit von Energieimporten ermöglichen und die Ausbeutung von fossilen Energieträgern vermeiden, sondern auch das Problem der Emission von klimaschädlichen Abgasen wie CO<sub>2</sub> erheblich einschränken [5]. Auf der Klimakonferenz in Paris im Dezember 2015 wurde von 195 Staaten ein Weltklimavertrag ausgehandelt, mit dem Ziel die weltweite Klimaerwärmung auf unter 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau zu begrenzen [6]. Die europäischen und deutschen Pläne sind dagegen wesentlich ehrgeiziger. Zur Gestaltung dieses Umbruchs hat die Europäische Kommission einen Fahrplan veröffentlicht, mit dem Ziel, die Emissionen im Jahr 2050 im Vergleich zu 1990 um 80% zu verringern [7]. Die Deutsche Bundesregierung verfolgt mit dem 2010 in der Energiewende beschlossenen Ausstieg aus der Kernkraft ebenso ambitionierte Ziele. Das „Erneuerbare Energien Gesetz“ (EEG) [8] setzt sich zum Ziel, 2025 die Versorgung an elektrischer Energie zu 45 % aus regenerativen Energiequellen zu beziehen. Bereits 2014 hatte Ökostrom mit 25 % den zweitgrößten Anteil an der Stromversorgung [8]. Allein durch Photovoltaik wurden 51,4 TWh erzeugt, ein Plus von 1,3 % im Vergleich zum Jahr 2013 [9].

Dieser Anteil an regenerativ erzeugter Energie wird gemäß der EEG-Ziele noch weiter ansteigen. Jedoch wird der Strom nicht kontinuierlich erzeugt, sondern, wie in Abbildung 1.1 im Jahresverlauf dargestellt, abhängig von Wetterlage, Tages- und Jahreszeiten. Die minimale Stromerzeugung aus Wind und Sonne trat 2014 mit 0,8 TWh

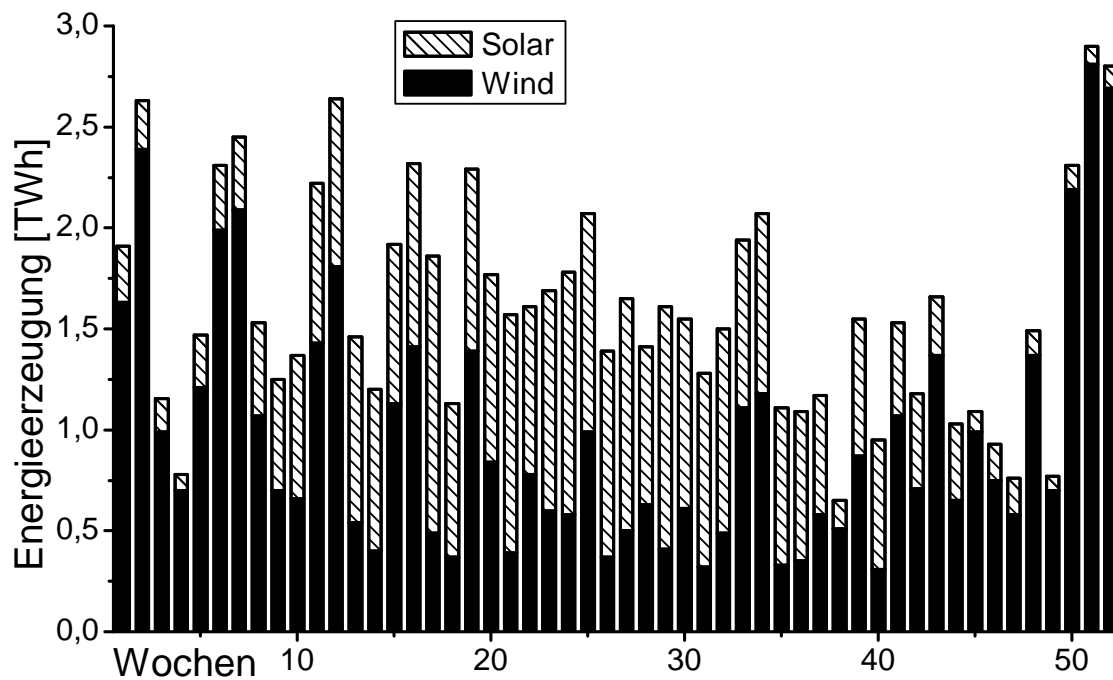
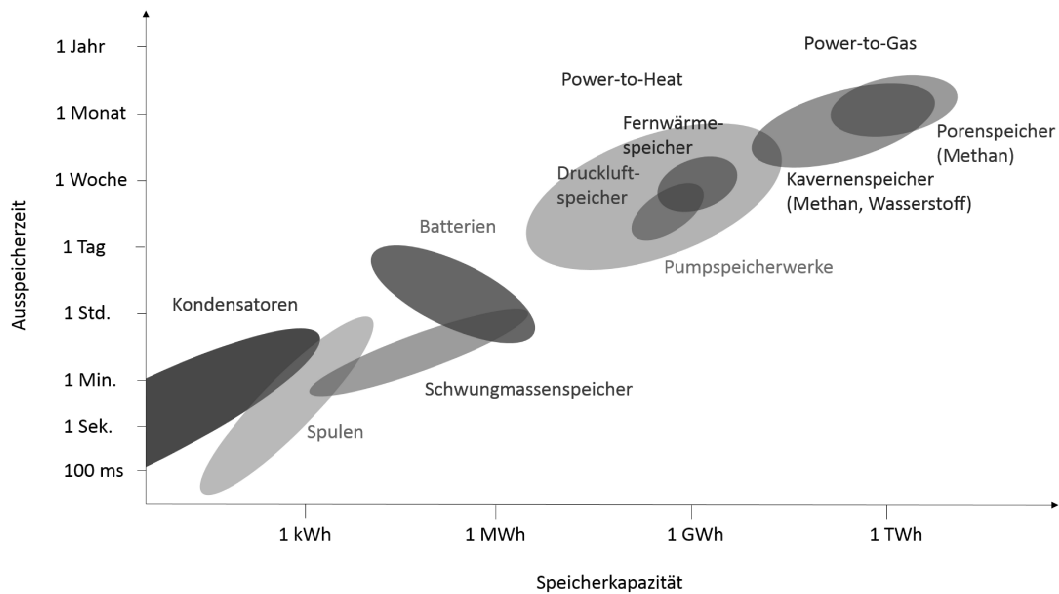


Abbildung 1.1: Wöchentliche Stromerzeugung durch Wind und Photovoltaik über das Jahr 2014 nach [9].

in der vierten Kalenderwoche auf, die höchste Stromproduktion dagegen in KW51 mit 2,9 TWh. Aufgeschlüsselt im Tagesverlauf ergeben sich weitere auch sehr kurzfristig auftretende Schwankungen. Die Netzbetreibergesellschaften stellen diese Schwankungen vor große Herausforderungen. Um für den in der Energiewende geplanten Ausbau der regenerativen Energien gerüstet zu sein, sind auf Seiten der Versorgungsunternehmen große Anstrengungen zu leisten. Der Ausbau des Stromnetzes, welches zukünftig die regional unterschiedlich anfallende Energieproduktion aus dezentralen Kleinanlagen und großen Windparks vor den Küsten zu den Endverbrauchern leiten soll, wird in Fragen der Versorgungssicherheit der Bevölkerung eine Schlüsselrolle übernehmen [10].

In diesem Kontext ist die Entwicklung von Energiespeichermethoden unumgänglich. Nicht nur für den Ausgleich der täglichen Schwankungen, sondern auch im saisonalen Verlauf, um den erhöhten Primärenergiebedarf im Winter zu decken [9]. In Abbildung 1.2 sind verschiedene Möglichkeiten der Energiespeicherung gegenübergestellt. Die Abbildung zeigt deutlich, dass die Kapazität von thermischen, elektrischen und



**Abbildung 1.2:** Technische Speichermöglichkeiten im Vergleich [11].

mechanischen Speichern maximal einen wöchentlichen Ausgleich in der Stromversorgung leisten kann [11]. Nur chemische Speicher können eine langfristige Speicherung in ausreichender Menge gewährleisten.

Den vielversprechendsten Ansatz zur chemischen Energiespeicherung liefert das sogenannte Power-to-Gas-Konzept (PtG) [12]. Dabei wird die Energie in chemischen Bindungen von gasförmigen Molekülen wie Wasserstoff, Methan oder Ammoniak gespeichert. Der überschüssige Strom wird dazu verwendet, Wasser durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten. Grundsätzlich kann bereits der erzeugte Wasserstoff als Energieträger gespeichert, transportiert und rückverstromt werden. Als Nachteile sind die niedrige Energiedichte, die nur ein Drittel von Erdgas beträgt, und die Speicherproblematik aufzuführen. Aufgrund der geringen Größe des Wasserstoffmoleküls und der sehr hohen Reaktivität ist eine langfristige Lagerung zur Überbrückung von jahreszeitlichen Schwankungen in der regenerativen Energieerzeugung mit hohem Aufwand und Kosten verbunden. Für die Speicherung, wie z.B. als “Liquid Organic Hydrogen Carrier“ [13], besteht weiterhin Forschungsbedarf, um die Kosten und das Gewicht des aufnehmenden Mediums zu reduzieren. Trotzdem gibt es Bemühungen, eine entsprechende Wasserstoffinfrastruktur aufzubauen [14]. Eine mögliche direkte Zuführung des Wasserstoffs in das vorhandene Erdgasnetz wird zur Zeit erprobt [15], steht jedoch noch im Widerspruch zu der Gaseinspeiseverordnung des DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.) [16]. Diese Regeln besagen, dass der Volumenanteil von Wasserstoff im Erdgasnetz maximal 2% betragen darf, da ein höherer

Prozentsatz zu Problemen bei einigen Bauelementen der Netzinfrastruktur und beim Endverbraucher, beispielsweise bei Gasturbinen oder Tanks von Erdgasautos, führen würde [12].

*M. Sterner* [17] entwickelte 2009 das PtG-Konzept dahingehend, dass die Erzeugung von Wasserstoff nur einen Zwischenschritt darstellt und von der gemeinsamen Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan und Wasser gefolgt wird. Mit Methan statt Wasserstoff als energiespeicherndes Molekül würden die oben genannten Nachteile im Hinblick auf die Nutzung des vorhandenen Gasnetzes und damit ein gewaltiger Investmentfaktor wegfallen. Mit einer aktuellen Speicherkapazität von mehr als 200 TWh, das 20 % des jährlichen Verbrauchs in Deutschland entspricht, könnten saisonale Unterschiede gut überbrückt werden. Im Vergleich liegt die Gesamtkapazität der vorhandenen Pumpspeicherkraftwerke lediglich bei 37 GWh [18]. Ebenfalls ist ein effektiverer Transport möglich, da nur 0.5 % der Energie auf einer Strecke von 1000 km verloren geht. Bei Stromtrassen liegt der Wert mit 5-10 % wesentlich höher [12].

Nachteilig wirkt sich der zusätzliche Syntheseschritt jedoch auf den Gesamtwirkungsgrad des PtG-Konzepts aus. Der Wirkungsgrad für die alkalische Wasserelektrolyse beträgt 65-80 % [19]. Für die Methanisierung liegt thermodynamisch betrachtet der maximale Wirkungsgrad bei 83 %, da 17 % durch Wärmefreisetzung verloren gehen. In der Realität liegt der Wirkungsgrad bei ca. 80 %. Das Optimierungspotential in der Methanisierung liegt in der Abwärmenutzung, bei der Elektrolyse hingegen ist wesentlich mehr Forschungsbedarf und Optimierungspotential vorhanden. Insgesamt ergibt sich für die gesamte Power-to-Methan-Prozesskette ein Wirkungsgrad von 45-60 % [17], ohne dabei Verluste für Abtrennung und Reinigung des Kohlendioxids und sonstige prozessbedingte Verarbeitungsschritte einzubeziehen.

Als CO<sub>2</sub>-Quellen kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht [12]. Die direkte Abtrennung aus der Luft liegt mit einem Energieverbrauch von 500-800 kJ mol<sup>-1</sup><sub>CO<sub>2</sub></sub> sehr hoch, die Idee wird aber beispielsweise von *Climeworks* verfolgt [20]. Vorteile sind die Standortunabhängigkeit und ein sauberer, hoch konzentrierter CO<sub>2</sub>-Strom. Eine Erhöhung des regenerativen Charakters brächte die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Kraftwerksabgasen mit sich, jedoch ist das CO<sub>2</sub> abhängig vom fossilen Primärbrennstoff des Kraftwerks nachträglich entsprechend aufzureinigen. Mit 115-140 kJ mol<sup>-1</sup><sub>CO<sub>2</sub></sub> für Abtrennung mittels Aminwäsche liegt der Energieverbrauch deutlich niedriger als bei der Abtrennung aus der Luft [12]. Für andere industrielle Prozesse bei denen große Mengen an CO<sub>2</sub> anfallen, beispielsweise der Zementherstellung, ist dies ebenso denkbar. Eine weitere Möglichkeit bieten biologische Prozesse. Das in Biogasanlagen entstehende Gasgemisch setzt sich aus den Hauptkomponenten CH<sub>4</sub> (50-70 mol%) und CO<sub>2</sub> (30-50 mol%) zusammen [21]. Daraus ergeben sich zwei Szenarien: Entweder die direkte Verwertung von Methan nach



Abtrennung des Kohlendioxids oder die in-situ Methanisierung des Kohlendioxids durch Zugabe von Wasserstoff.

Basierend auf den aktuellen Überschussstromstunden, dem noch geringen Gesamtwirkungsgrad und einem günstigen Gaspreis ist die Power-to-Methan-Technologie kurzfristig gesehen nicht marktreif und Konzepte wie Power-to-Heat erscheinen effizienter [22]. Bei diesem Konzept wird der überschüssige Strom dazu genutzt, Wärme zu erzeugen. Um langfristig saisonalen Schwankungen auszugleichen zu können, wird jedoch vermutlich kein Weg an der PtG-Technologie vorbeiführen.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Ein Kernstück des PtG-Konzepts bildet neben der Elektrolyse die Methanisierungsreaktion, welche vor über 100 Jahren zum ersten Mal von *Sabatier und Senderens* [23] beschrieben wurde. Nach einer intensiven Forschungsphase in den 1980er, bekam die Reaktion durch die aktuelle Klimaproblematik und die angestrebte Energiewende neue Aufmerksamkeit. Im Speziellen förderte das Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Projekts „iC<sup>4</sup>-integrated Carbon Capture Conversion and Cycling“ an der Technischen Universität München im Teilprojekt „COOMeth“ Arbeiten, welche sich mit der direkten Umsetzung von Kohlendioxid zu Methan beschäftigten. Ziel war es, Optimierungen im Bereich der Katalysatorherstellung und -aktivität zu erreichen, sowie ungeklärte Fragen bezüglich der Wirkungsweise der eingesetzten Katalysatoren und der CO<sub>2</sub>-Methanisierungskinetik zu beleuchten. In dieser Arbeit wird auf die Grundlagen und die Ergebnisse in folgenden Bereichen detailliert eingegangen:

- Kapitel 2: In einem ausführlichen Überblick werden die thermodynamischen Grundlagen der Methanisierungsreaktion erörtert. Des Weiteren erfolgt ein Literaturüberblick bereits veröffentlichter Arbeiten zu Katalysatorsystemen und -kinetiken der CO<sub>2</sub>-Methanisierung sowie zu Ansätzen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus.
- Kapitel 3: Experimentelle Rahmenbedingungen wie Aufbau, Funktionsweise und Validierung des kinetischen Messstandes sowie die Rezeptur der Synthese und die Grundlagen zu allen angewendeten Charakterisierungsmethoden bilden den Inhalt dieses Kapitels.
- Kapitel 4: Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit der Herstellung von co-gefällten Katalysatoren für die Methanisierung. Zu den verwendeten Elementen zählen Nickel, Eisen, Mangan und Aluminium in den verschiedensten Kombinationen. Anschließend erfolgt eine Untersuchung der Katalysatoren hinsichtlich Aktivität und Stabilität in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung.

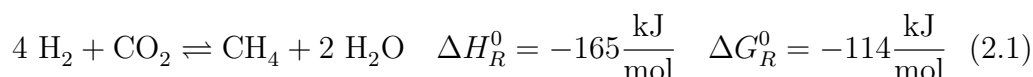
- Kapitel 5: Die vorgestellte, ausführliche Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren mittels BET, XRD, H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Chemisorption, sowie XPS, TG und TPR-Experimenten soll die Wirkungsweise der Katalysatoren näher beleuchten und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen herstellen.
- Kapitel 6: In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Bestimmung der Kinetik der CO<sub>2</sub>-Methanisierungsreaktion vorgestellt. Neben den Ergebnissen der experimentellen Messungen werden im Detail verschiedene kinetische Modelle abgeleitet und anschließend sowohl untereinander als auch mit Literaturdaten verglichen.

Die Arbeit schließt mit dem Kapitel „Zusammenfassung und Ausblick“ ab. Zusätzlich wurden während der Promotion im Rahmen des iC<sup>4</sup>-Teilprojekts „COOMeth“ weitere umfangreiche, hier jedoch nicht vorgestellte Arbeiten zur Bestimmung der Aktivität und Stabilität verschiedener industrieller Katalysatoren und deren Methanisierungskinetik durchgeführt.

# 2 Theoretischer Hintergrund zur Methanisierung von Kohlendioxid

## 2.1 Thermodynamische Betrachtungen zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung

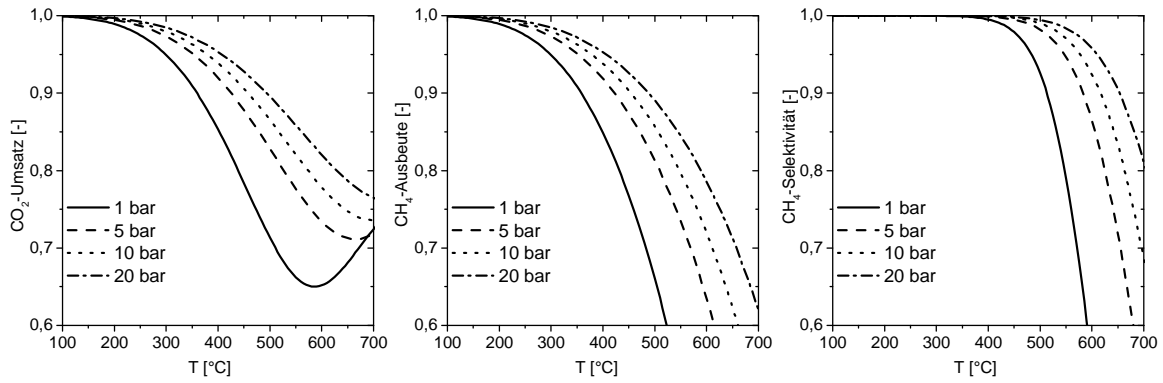
Die Hydrierung von Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Methan und Wasser erfolgt gemäß Reaktionsgleichung (2.1) und ist mit einer Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_R^0 = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$  eine stark exotherme Reaktion.



Des Weiteren ist die Reaktion exergonisch und es tritt Volumenkontraktion auf. Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier verschieben niedrige Temperaturen und hohe Drücke die Reaktion auf die Seite der Produkte. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 2.1 entsprechend für den CO<sub>2</sub>-Umsatz, die CH<sub>4</sub>-Ausbeute und die CH<sub>4</sub>-Selektivität dargestellt. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm Matlab und sind übereinstimmend mit den in [24] gezeigten Daten. Die Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}$  wurde basierend auf der NIST-Datenbank [25] mittels der *Shomate*-Gleichungen berechnet. Dies ist ebenso unter Verwendung folgender empirischer Gleichung möglich [26]:

$$K_{eq} = 137 \cdot T^{3,998} \exp\left(\frac{158,7 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (2.2)$$

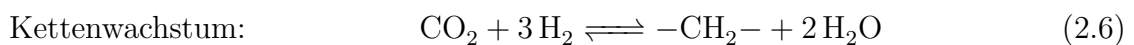
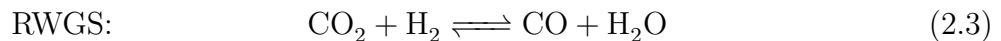
Neben der CO<sub>2</sub>-Methanisierung wurde ebenso die CO-Methanisierung und die Wasser-gas-Shift-Reaktion (WGS) bei den Berechnungen mit einbezogen. Deutlich wird, dass eine Steigerung des Drucks bei niedrigen Drücken einen stärkeren Einfluss hat als bei höheren Drücken. So steigt der CO<sub>2</sub>-Umsatz bei 500°C von 71 % bei Umgebungsdruck auf 83 % bei 5 bar. Eine weitere Zunahme des Druck um 5 bar erhöht jedoch den Umsatz nur noch um 4 %. Mit zunehmender Temperatur sinkt im thermodynamischen Gleichgewicht der CO<sub>2</sub>-Umsatz, ab 600°C steigt er jedoch wieder an. Dies liegt an der zunehmenden Rückreaktion der WGS (RWGS) und der daraus resultierenden vermehrten CO-Bildung nach Gleichung 2.3. Die Methanisierungsreaktion läuft bei diesen Temperaturen fast gar nicht mehr ab. Dies ist aus dem Verlauf der Methanausbeute und



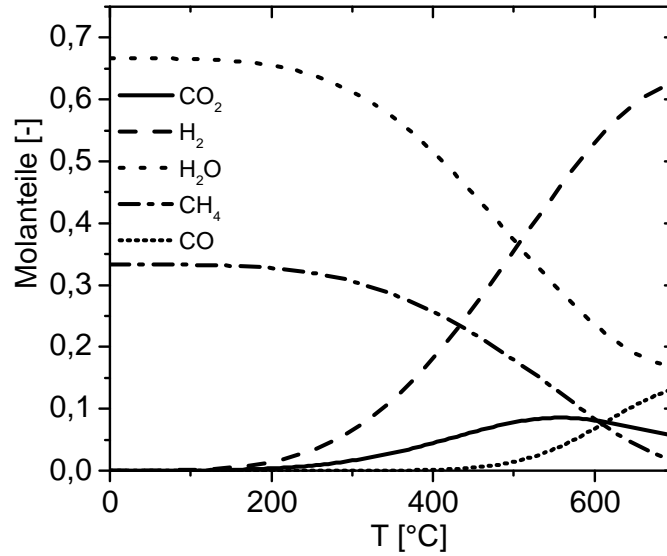
**Abbildung 2.1:** Druckabhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Umsatzes (links), der CH<sub>4</sub>-Ausbeute (mitte) und CH<sub>4</sub>-Selektivität (rechts) für ein stöchiometrisches H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch.

-selektivität zu erkennen. Bestätigt wird dies in Abbildung 2.2, dort sind die Molanteile eines Produktgases im Gleichgewicht über der Temperatur bei Umgebungsdruck aufgetragen. Die Produkte bei niedrigen Temperaturen < 200 °C sind ausschließlich CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O. Ab Temperaturen größer 400 °C nimmt der CO-Anteil jedoch zu. Ein Einfluss der Feedgaszusammensetzung ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Bereits kleinste Abweichungen vom stöchiometrischen H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis lassen Schwankungen im entstehenden Gleichgewicht erkennen. Eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Anteils wirkt sich negativ auf den jeweiligen Umsatz aus. Wird der Anteil an Wasserstoff jedoch zu klein, kann es bei Temperaturen von < 500 °C zu Kohlenstoffbildung kommen [24], bei einem stöchiometrischen Verhältnis ist dies nicht zu beobachten. Ein überstöchiometrischer Wasserstoffanteil führt zu einem Anstieg des CO<sub>2</sub>-Umsatzes.

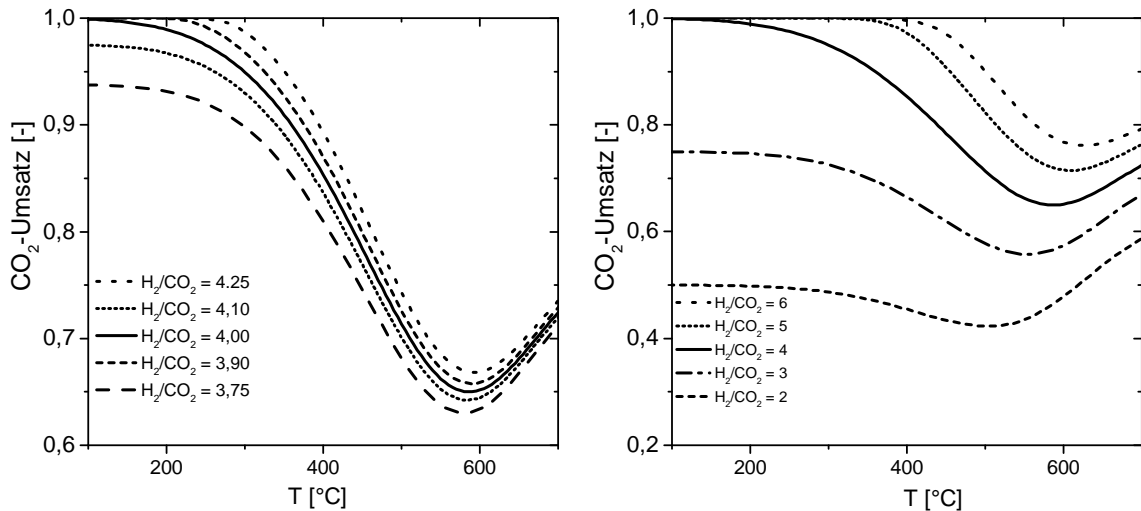
Zusätzlich lässt sich eine Inhibierung der Methanisierungsreaktion durch Wasser oder Ethan im Feed thermodynamisch bestätigen [24]. Bei Raumtemperatur, Umgebungsdruck und Abwesenheit eines Katalysators tritt keine Reaktion auf, da der Transfer von acht Elektronen kinetisch gehemmt ist. Im Bezug auf die Selektivität ist anzumerken, dass zusätzlich mehrere Nebenreaktionen ablaufen können (Gleichungen 2.3-2.6). Diese sind die Reverse-Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS), die CO-Methanisierung, das Kettenwachstum und die Boudouard-Reaktion.



Um die Spezifikationen zur direkten Einspeisung des getrockneten Produktgases der Methanisierung ins H-Erdgasnetz, dem Netz mit dem höchsten Energiegehalt im Gas,



**Abbildung 2.2:** Molanteile der Hauptkomponenten im thermodynamischen Gleichgewicht abhängig von der Temperatur bei  $p = 1$  bar und einem Feedgasgemisch von  $H_2/CO_2 = 4/1$ .



**Abbildung 2.3:** Umsatz von CO<sub>2</sub> im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Feedgaszusammensetzung bei  $p = 1$  bar.

zu erfüllen, ist ein CO<sub>2</sub>-Umsatz  $> 97\%$  nötig [16]. Dadurch wird der zulässige Maximalanteil von 2,5 mol% an CO<sub>2</sub> im trockenen Produktgas unterschritten und ein Methananteil von  $> 95\%$  erreicht. Wird der Prozess bei 8-12 bar betrieben, so kann man auf eine zusätzliche Verdichterstufe vor der Einspeisung ins Gasnetz verzichten.

Vor dem Hintergrund der hier vorgestellten Thermodynamik wäre bei einem stöchiometrischen H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Feedgas und Gleichgewichtsumsatz eine Reaktorausgangstemperatur von 240 °C nötig, um die geforderten Spezifikationen zu erfüllen. Die Betriebsführung im industriellen Reaktor bringt jedoch einige Herausforderungen mit sich. In einer Reaktormodellierungstudie von *Schlereth und Hinrichsen* [27] zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung in Festbettreaktoren wurde gezeigt, dass aufgrund der hohen Exothermie der Reaktion der Betrieb bei hohen Umsätzen trotz externer Kühlung ohne Durchgehen des Reaktors nicht möglich ist. Die Kontrolle der freiwerdenden Wärme stellt damit das Hauptproblem im Reaktordesign dar.

## 2.2 Katalysatorsysteme für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Wie in den thermodynamischen Betrachtungen deutlich wird, ist für eine Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> zu Methan bei den vorgestellten Bedingungen ein Katalysator notwendig. Eine Auswahl der in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung mit einer Aktivkomponente ist in Tabelle 2.1 aufgeführt. Zusammenfassend haben sich auch mehrere Reviews [28–30] mit der CO<sub>2</sub>-Methanisierung und deren Katalysatoren beschäftigt. Die vielversprechendsten Aktivmetalle für die Sabatier-Reaktion sind Nickel und Ruthenium [29], wobei der wirtschaftliche Faktor für Nickel spricht. Platin dagegen katalysiert bevorzugt die Rückreaktion der WGS [68], während bei Cobalt und Eisen, bekannt durch die Fischer-Tropsch-Synthese, eher das Kettenwachstum katalysiert wird [69].

Ein direkter Vergleich aller Studien zur spezifischen Aktivität und Selektivität der Metalle ist wegen den verschiedenen experimentellen Bedingungen und dem Einfluss der unterschiedlichen Trägermaterialien nur schwer möglich. Vergleichende Versuche von *Weatherbee und Bartholomew* [60] zeigten aber für SiO<sub>2</sub>-geträgerte Metalle eine Zunahme der spezifischen Aktivität in der Reihenfolge Co < Ru < Ni < Fe bei gleichzeitig abnehmender Selektivität in der Folge Ru > Ni > Co > Fe. *Solymsi und Erdöhelyi* [66] konnten eine ähnliche Reihung für Katalysatoren basierend auf Aluminiumoxid vorstellen: Hier nimmt die spezifische Aktivität in der Reihenfolge Ru > Rh > Pt ≈ Ir ≈ Pd ab, wobei für fast alle Metalle die Selektivität zwischen 90 und 100 % liegt. Einzige Ausnahme bildet hier Pt mit einer Selektivität bezüglich Methan von nur rund 10 %. *Vance et al.* [33] studierten die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Trägermaterial. Für Nickelkatalysatoren auf den Trägern SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> ergab sich eine Zunahme bei Aktivität und Selektivität in der genannten Reihenfolge. Dies wurde durch zunehmende Metall-Träger-Wechselwirkungen begründet.

**Tabelle 2.1:** Auswahl der in der Literatur behandelten Katalysatorsysteme zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung.

Aktivmetall(e)	Träger	p [bar]	T [°C]	Ref.
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	1 - 20	250 - 800	[31–35]
Ni	SiO <sub>2</sub>	1	100 - 700	[31–33, 36, 37]
Ni	ZrO <sub>2</sub>	1	< 400	[38–40]
Ni	CeZrO <sub>2</sub>	1, 3	150 - 400	[41, 42]
Ni	CeO <sub>2</sub>	1, 3	150 - 400	[35]
Ni	TiO <sub>2</sub>	1	150 - 400	[33, 35, 43]
Ni	MCM-41	1	200 - 400	[44]
Ni	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	250	[45]
Ni	ZrO <sub>2</sub> /Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	< 400	[46]
Ni	Ni <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	1	300 - 380	[47]
Ni	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	145 - 350	[48]
Ni	– (Raney, Oxalat)	1	< 350	[49, 50]
Ru	TiO <sub>2</sub>	1	< 400	[51–54]
Ru	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	RT - 700	[55–57]
Ru	CeO <sub>2</sub>	1	100 - 500	[58]
Ru	Carbon Nanofibers	1	< 500	[59]
Ru	SiO <sub>2</sub>	1,5 - 10	177 - 377	[57, 60]
Pd	MgO/SiO <sub>2</sub>	1	450	[61, 62]
Pd	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> MgO	1 - 9,5	< 350	[63]
Rh	SiO <sub>2</sub>	50	200	[64]
Rh	TiO <sub>2</sub>	1	1	[65]
Pt & Ir	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	170 - 300	[66]
Fe, Co	SiO <sub>2</sub>	1,5 - 10	177 - 377	[60]
Co	ZrO <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	150 - 300	[67]

Bei den meisten der in Tabelle 2.1 genannten Katalysatorsystemen lag der Fokus auf der Entwicklung optimaler Syntheserouten, der Erzeugung möglichst kleiner Partikelgrößen und hoher Dispersionen durch das Verwenden von geringen Aktivmetallanteilen. *Chang et al.* [31, 32] erreichten beispielsweise hohe spezifische Oberflächen

von 29 m<sup>2</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>, durch Aufbringen von Nickel auf SiO<sub>2</sub>, gewonnen aus modifizierter Reishülsenasche, mittels Kapillarimprägnierung bei nur 5 % Aktivmetallgehalt.

Vollkatalysatoren mit hohen Aktivmetallanteilen wurden dagegen von *Abelló et al.* [34] in der Literatur beschrieben. Hergestellt mittels Co-Fällung bei konstantem pH-Wert, synthetisierten sie einen NiAl(O)<sub>x</sub>-Katalysator mit einem Nickelanteil von 70 Gew.% und erhielten dennoch Nickelkristalle mit einer Partikelgröße von 6 nm. Zusätzlich wurde der Katalysator in einem weiten Druck- und Temperaturbereich auf Aktivität und Selektivität getestet. Laut *Abelló et al.* zeigten die Katalysatoren eine höhere Aktivität im Vergleich mit ähnlichen Systemen aus der Literatur. Anzumerken ist, dass der absolute Vergleich mit anderen Katalysatoren aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Vorbehandlungen schwierig ist. Die Selektivität zu Methan liegt bei > 99 %, als Nebenprodukte sind CO und in Spuren Ethan detektiert worden. Ebenso wurden Stabilitätsmessungen durchgeführt, der CO<sub>2</sub>-Umsatz des Katalysators senkt sich bei 400 °C über 500 h um 9 %. Jedoch liegt die bestimmte Anfangsaktivität mit 92,4 % CO<sub>2</sub>-Umsatz sehr nahe am Gleichgewicht, sodass die Aussage über die Stabilität mit Vorsicht zu behandeln ist.

Reine Nickelsysteme wie Raney-Nickel, welche als Hydrierungskatalysator eingesetzt werden, zeigen ebenfalls eine hohe Methanisierungsaktivität [49]. Ungeträgertes Nickelpulver, hergestellt durch die Reduktion von Nickeloxalat, wurde für mechanistische Studien verwendet. Es zeigte jedoch mit 2 m<sup>2</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> eine geringe spezifische Oberfläche und starke Desaktivierung durch Sintern [50].

Des Öfteren werden in den Literaturstellen die in Tabelle 2.1 aufgeführten Aktivkomponenten zusätzlich mit weiteren Elementen promotiert und deren Leistungsprofil untersucht. Da sich daraus eine große Menge an möglichen Katalysatorsystemen ergibt, wird im Folgenden nur auf beschriebene, promotierte Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme eingegangen (vgl. Tabelle 2.2). Mit Mangan promotierte NiAl-Katalysatoren wurden von *Zhao et al.* [70] hergestellt und es konnte nachgewiesen werden, dass der Promotor Mangan die Katalysatoraktivität erhöht, allerdings nur für die kombinierte CO/CO<sub>2</sub>-Methanisierung. Die reine CO<sub>2</sub>-Methanisierung wurde nicht untersucht. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich durch die Zugabe von Mangan die Gesamtoberfläche erhöht und die NiO-Kristallitgröße kleiner wird. *Gao et al.* [71] stellten durch Kapillar-Imprägnierung einen Katalysator mit 25 Gew.% Mangan her, zusätzlich zu 10 Gew.% Nickel auf einem Aluminiumoxidträger. Eine Erhöhung der Katalysatoraktivität in der reinen CO<sub>2</sub>-Methanisierung konnte nachgewiesen werden. Als Begründung vermuteten die Autoren eine Erhöhung der Nickeldispersion durch die Zugabe von Mangan. Von *Bakar et al.* [72] wurden zwar ebenfalls NiMnAl-Katalysatoren hergestellt, jedoch griffen die Autoren



**Tabelle 2.2:** Übersicht der in der Literatur beschriebenen, dotierten Nickel-Aluminium-Katalysatoren.

Promotor	Promotoranteil [gew.%]	Synthese	Katalysatoren	Ref.
Mn	1-3	Co-Imprägnierung	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[70]
Mn	25	Kapillar- Imprägnierung	Ni(10 Gew.%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[71]
Ru, Pd	5	Co-Imprägnierung	NiMn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[72]
Fe	5	Co-Fällung	Ni(30 Gew.%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[73]
Fe	0,5	Kapillar- Imprägnierung	Ni(5 Gew.%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[74]
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-16	Co-Imprägnierung	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[75]
Na	2-6	Lösungs- verbrennung	Ni(30 Gew.%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[76]
CeO <sub>2</sub>	1,5	Kapillar- Imprägnierung	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[77]

für eine wesentliche Erhöhung der Katalysatoraktivität auf eine zusätzliche Promotierung durch Ruthenium zurück und konnten so, gegenüber den NiAl-Katalysatoren, ein deutlich aktiveres Katalysatorsystem herstellen.

Über mit Eisen promotierte NiAl-Katalysatoren berichten *Hwang et al.* [73]. Durch Co-Fällung wurde ein Katalysator mit 5 Gew.% Eisen und 30 Gew.% Nickel, geträgert auf Aluminiumoxid, hergestellt. Ziel war es, den Einfluss des Fällungsmittels zu untersuchen. Durch BET-Messungen konnte eine Gesamtoberfläche zwischen 150 und 190 m<sup>2</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> bestimmt werden. In der CO<sub>2</sub>-Methanisierung erreichte der Katalysator bei 10 bar Reaktionsdruck einen maximalen CO<sub>2</sub>-Umsatz von 58,5%. Die weiteren Prozessbedingungen waren:  $\dot{Q} = 9.6 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $p = 6 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 50 \text{ mg}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 4/1/1,7$ . Über eine Verdünnung des Katalysatorbetts zur Vermeidung von Hot-spots wurde jedoch nicht berichtet. Im Hinblick auf die Selektivität könnte man eine Bildung von langkettigen Kohlenwasserstoffen durch Fischer-Tropsch-Aktivität (FT) vermuten, da Eisen diese katalysiert [78]. Allerdings wurde die Selektivität der CO<sub>2</sub>-Methanisierung mit 99.5% zu Methan angegeben, lediglich die Bildung von Ethan konnte mit einer Selektivität von 0.5% zusätzlich beobachtet werden. Weder CO noch längere Kohlenwasserstoffe wurden bei der Reaktion erzeugt. Über ähnliche Ergebnisse

bezüglich der Selektivität berichten *Jiang et al.* [74]. Sie untersuchten die reine CO-Methanisierung mit einem 0.5 Gew.% Eisen auf Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator.

In der Patentliteratur finden sich einige Quellen welche die Kombination der Elemente Nickel-Mangan bzw. Nickel-Eisen, jeweils geträgert auf Aluminiumoxid, als mögliche Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung verwenden [79–82]. Jedoch findet sich nach aktuellem Stand kein Patent, welches die Kombination von Nickel, Eisen, Mangan und Aluminiumoxid als Katalysatoren abdeckt. Ebenso wird in der wissenschaftlichen Literatur kein solches quartäres Katalysatorsystem für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung beschrieben.

Eine genaue Begründung, durch welchen Effekt die Promotoren sich positiv auf die Aktivität auswirken, bleiben die genannten Quellen schuldig. Unter den Autoren wird entweder eine Wirkung als Strukturpromoter vermutet, welcher die Dispersion und die thermische Stabilität des Katalysators durch Änderungen der Träger- und Porenstrukturen sowie die mechanischen Eigenschaften des Katalysators verbessert oder als Elektronenpromoter, welcher die Elektronendichte an der Katalysatoroberfläche erhöht [30]. Diese Wirkung wird als SMSI-Effekt (Strong Metal Support Interaction) bezeichnet [83]. Dabei wird auf der Katalysatoroberfläche an der Kontaktstelle zwischen dem reduzierten Aktivmetall und einer weiteren Komponente, welche auch der Träger sein kann, diese zusätzliche Komponente ebenso reduziert. Die Aktivkomponente dient als Reduktionsmittel und wird in reduktiver Atmosphäre wieder reduziert. Dadurch entsteht eine Art Oberflächenlegierung, welche hochaktiv sein kann. Bevorzugt tritt dies bei Metallen aus der VIII-Nebengruppe auf, als Beispiel dient der Cu/ZnO-Katalysator für die Methanolherstellung [84, 85]. Dort wird das ZnO an den Kontaktstellen partiell zu Zn reduziert. Eine erste Beschreibung des SMSI-Effekts stammt von *Tauster et al.* [83], welche Edelmetalle auf TiO<sub>2</sub> imprägnierten und die Chemisorptionskapazität von H<sub>2</sub> und CO in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur bestimmten. Eine Abnahme der Oberfläche mit steigender Temperatur durch Partikelagglomeration konnte ausgeschlossen werden. Messbar ist dieser Effekt mittels temperaturprogrammierter Wasserstoffdesorption (H<sub>2</sub>-TPD).

## 2.3 Kinetik der CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Obwohl kinetische Modelle für die Reaktorauslegung und Optimierung grundlegend sind und ebenso für den Vergleich der Katalysatoraktivitäten benötigt werden, ist in der Literatur bisher wenig zur Kinetik der CO<sub>2</sub>-Methanisierung zu finden. In Tabelle 2.3 sind die in der Literatur beschriebenen Modelle für die CO<sub>2</sub>-Methanisierungskinetik auf Nickelkatalysatoren aufgeführt. Des Weiteren sind in der Literatur auch Kinetiken

für andere Aktivmetalle wie Ru, Rh und Pd beschrieben, worauf hier nicht eingegangen wird.

**Tabelle 2.3:** Literaturbekannte Kinetiken zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung auf nickelbasierten Katalysatorsystemen.

Katalysator (Gew.% Ni)	Kinetische Gleichung	T [°C]	p <sub>max</sub> [bar]	Ref.
Ni (100)	$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{H_2}^{0,33} p_{CO_2}^{0,33}}{1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}}$	250 - 350	n.a.	[86]
NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (28)	$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CO_2}}{(1 + A_{CO_2} p_{CO_2})}$	200 - 230	1	[87]
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (17)	$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}^{0,33}}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{H_2O})^2}$	240 - 320	1	[88]
Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15)	$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \frac{p_{H_2O} p_{CH_4} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1}}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO} p_{CO} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2}$ $r_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} \frac{p_{H_2O} p_{CO} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2}}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO} p_{CO} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2}$ $r_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}^{3,5}} \frac{p_{H_2}^2 p_{CH_4} - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3}}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO} p_{CO} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2}$	300 - 400	10	[89]
Ni/SiO <sub>2</sub> (60)	$r_{CH_4} = \frac{k(p_{H_2}^2 p_{CO_2} - p_{H_2O}^2 p_{CH_4} / K_{eq} p_{H_2}^2)}{(1 + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5} + K_{CO_2} p_{CO_2})^5}$ $r_{CH_4} = \frac{k(p_{H_2}^4 p_{CO_2} - p_{H_2O}^2 p_{CH_4} / K_{eq})}{(1 + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5} + K_{CO_2} p_{CO_2})^9}$	260 - 400	1	[90]
Ni/SiO <sub>2</sub> (60)	$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CO_2} p_{H_2}^4}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2})^5}$	280 - 400	30	[91]
Ni/ZrO <sub>2</sub> (5)	$r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{0,5}}{(1 + K_1 p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}^{0,5} + K_2 p_{CO_2}^{0,5} / p_{H_2}^{0,5} + K_3 p_{CO})^2}$	227 - 327	0,16	[60]
Ni/SiO <sub>2</sub> (58)	$r_{CH_4} = p_{CO_2}^{0,66} p_{H_2}^{0,21}$ $r_{CH_4} = \frac{k \cdot p_{CO_2} p_{H_2}}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2})}$	275 - 320	17	[92]
Ni/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (62)	$r_{CH_4} = p_{CO_2}^{0,5}$	160 - 180	1	[93]

Kinetische Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung wurden bereits seit 1950 durchgeführt. *Binder and White* [90] untersuchten die Kinetik auf mit Nickel imprägnierten Kieselgur-Pellets mit einer Größe von 3x3 mm unter Umgebungsdruck im Temperaturbereich von 260 - 400 °C, wobei der Anteil an Nickel 60 Gew.% betrug. Für die Methanbildungsrate  $r_{CH_4}$  wurden verschiedene theoretische Gleichungen abgeleitet. Zusätzlich zu Methan konnte auch CO experimentell mit einem maximalen Anteil von bis zu 3,5 % nachgewiesen werden.

*Dew et al.* [91] griffen die Studie auf und erweiterten den Druckbereich der Messungen auf bis zu 30 bar. Unter Verwendung des gleichen Katalysators wie *Binder and White* [90] erfolgten die Messungen in einem extern gekühlten Festbett ohne die Schüttung mit Inertmaterial zu verdünnen. Das H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis variierte zwischen 0,1 und 20. Die Analyse der Produkte Methan und Kohlenmonoxid erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Kohlendioxid wurde durch Absorption in einer KOH-Lösung quantifiziert. Um Desaktivierungsprobleme kontrollieren zu können, führten die Autoren eine umfangreiche Vorbehandlung durch. Nach der Reduktionsphase (50 h), gefolgt von der Methanisierungsphase (300 h) und einer erneuter Reduktionsphase (1600 h), wurde der Katalysator unter CO<sub>2</sub> konditioniert (400 h). Während der anschließenden wochenlangen Parametervariation erfolgte eine tägliche partielle Oxidation des Katalysatorsystems zur Reaktivierung mit 0,5 % O<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>. Die trotzdem beobachteten Desaktivierungen wurden auf thermische Effekte und Verkokung zurückgeführt. Die aus den experimentellen Daten gewonnene und in Tabelle 2.3 aufgeführte Kinetik ist jedoch nur für Anfangsgeschwindigkeiten gültig. Ebenso lassen die Pelletform und Reaktorbauweise Zweifel aufkommen, ob die erzielten Daten frei von Wärme- und Stofftransporteinflüssen sind. Zusätzlich wurde festgestellt, dass Methan im Feed keinen Einfluss auf die Reaktion hat und die Selektivität sich mit zunehmender Desaktivierung zu CO verlagert.

1982 stellten *Weatherbee und Bartholomew* [94] eine umfassende Studie zur Kinetik vor. Verwendet wurde ein durch Kapillarimprägnierung hergestelltes Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysatorsystem mit einem Anteil an Nickel von 3 Gew.%. Um differenzielle Umsätze zu erhalten, wurde in den Messungen eine GHSV von 30000 - 90000 h<sup>-1</sup> eingestellt und die Anteile an Wasserstoff und Kohlendioxid im Feed mit 10 bzw. 2 % sehr niedrig gehalten. Die Messungen im Festbett umfassten einen Temperaturbereich zwischen 775 und 875 °C bei einem Druck von 1,4 bar. Die Bildung von Kohlenmonoxid konnte bei allen Temperaturen in einer gewissen „Gleichgewichtskonzentration“ beobachtet werden. Zusätzliches CO im Feed wurde bevorzugt methanisiert, solange bis der CO-Anteil wieder auf die „Gleichgewichtskonzentration“ gesunken war. Erst anschließend konnte ein Einsetzen der CO<sub>2</sub>-Methanisierung beobachtet werden. Ergebnisse bezüglich der Reaktionsordnungen zeigten eine Abhängigkeit vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck. Der Einfluss

wurde jedoch mit steigendem Partialdruck geringer und ging gegen nullte Ordnung. Ebenso wurde eine Temperaturabhängigkeit der Reaktionsordnungen beobachtet, für CO<sub>2</sub> mit zunehmender Temperatur sinkend, für H<sub>2</sub> steigend. Ähnliches gilt für die gemessene Aktivierungsenergie, welche mit zunehmender Temperatur von anfänglich 89 kJ mol<sup>-1</sup> auf 39 kJ mol<sup>-1</sup> abnimmt.

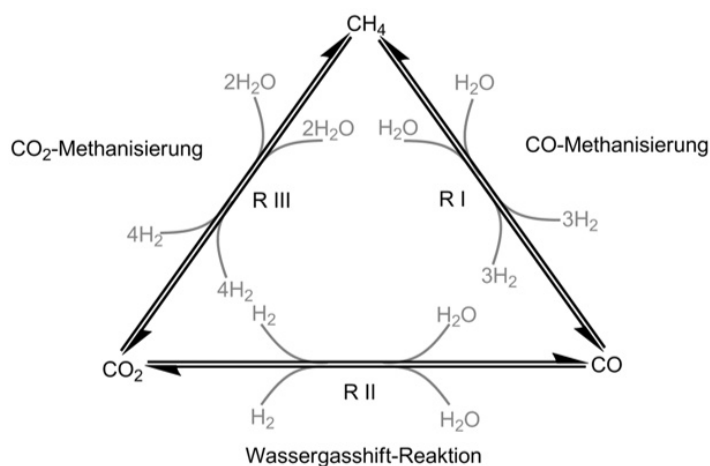
Zuerst wurde versucht, die Kinetik mit einem Potenzansatz wiederzugeben. Die erwähnten Unstimmigkeiten bei Aktivierungsenergie und Reaktionsordnungen führten zu einem neuen Ansatz. Basierend auf dem in Tabelle 2.4 vorgestellten Kohlenstoffmechanismus (KM) wurde ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz getestet. Durch die Variation der geschwindigkeitsbestimmenden mikrokinetischen Schritte ließen sich über 30 verschiedene Ansätze ableiten. Gleichungen, in welchen die Adsorption als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet wurde, konnten die positiven Ordnungen der Reaktanden nicht wiedergeben. Die besten Ergebnisse wurden erreicht, indem die CO-Spaltung als geschwindigkeitsbestimmend und die Hydrierung von Sauerstoff als irreversibel erachtet wurden. Als Oberflächenspezien im Überschuss wurden CO und Sauerstoff angenommen. Jedoch versagt das Modell die CO-Bildung korrekt vorherzusagen. Zusätzlich ist es schwer, das Modell auf andere Bedingungen zu übertragen, da die Adsorptionskonstanten nur bei wenigen Temperaturen bestimmt wurden. Graphische Auswertungen zeigen, dass  $K_1$  nicht dem van't Hoff'schen Gesetz folgt.

Auch *Chang und Hopper* [92] verfolgten einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz. Das Modell konnte das Experiment mit einer mittleren Abweichung von 4,6 % wiedergeben. Die Autoren bevorzugten, aufgrund der Einfachheit, den Potenzansatz, welcher aber mit einer Abweichung von 6,9 % etwas ungenauer war. Es gelang nur teilweise CO nachzuweisen, da die Auflösung des Gaschromatographen nicht ausreichend war. Funktionierte der Nachweis, so war der Anteil stets < 2 %. Als Katalysatorsystem wurde Nickel auf SiO<sub>2</sub> mit einem Nickelanteil von 58 Gew.% verwendet. Im analysierten Druckbereich zwischen 11 und 17 bar und einem Temperaturbereich zwischen 276 und 318 °C wurden CO<sub>2</sub>-Umsätze von bis zu 45 % erreicht.

Ein Modell, welches laut Autoren sowohl auf die CO- als auch die CO<sub>2</sub>-Methanisierung angewendet werden kann, wurde von *Inoue und Funakoshi* [86] veröffentlicht. Dem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, basierend auf dem Mechanismus von *Weatherbee und Bartholomew* [94] wurde, im Gegensatz zu den bisherigen Modellen, ein zusätzlicher Adsorptionsterm für Wasser hinzugefügt, um den negativen Einfluss des Wassers auf die Methanisierungsrate abbilden zu können. Bei der Messung kam ein Wandreaktor anstatt eines Festbettreaktors zum Einsatz. Die Beschichtung der Innenwände der verwendeten Aluminiumröhre erfolgte durch elektrostatische Abscheidung des Nickels. CO-Bildung konnte nur bei hohen Partialdrücken an CO<sub>2</sub> beobachtet werden. Dies wurde als Zwischenprodukt einer Konsekutivreaktion bei der Methanisierung gedeutet.

Eine weitere, auf dem Mechanismus von *Weatherbee und Bartholomew* [94] basierende Langmuir-Hinshelwood-Kinetik wurde von *Kai et al.* [88] veröffentlicht. Statt der CO-Spaltung erachteten die Autoren die Hydrierung des Kohlenstoffs als geschwindigkeitsbestimmend. Durch die Studien auf einem mit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotierten Nickel-Aluminiumsystem, welche nicht nur im differentiellen, sondern auch mit Umsätzen von bis zu 90 % im integralen Bereich erfolgten, konnte zum ersten Mal die Annäherung an das Gleichgewicht genauer untersucht werden und somit auch der Einfluss von Wasser und Methan auf die Reaktion. Anfänglich wurde das Modell auf den Daten der differentiellen Messung mit Umsätzen < 3 % angewendet und mit den integralen Messungen verglichen. Daraus ergab sich, dass die integralen Reaktionsgeschwindigkeiten der Messungen überschätzt werden. Dies ist auf die Adsorption der Produkte an der Katalysatoroberfläche und einer daraus resultierenden Hemmung zurückzuführen. Mit einer Erweiterung des kinetischen Ansatzes um die Adsorption von Wasser konnte erreicht werden, dass die Daten über den vollständigen Umsatzbereich korrekt wiedergegeben werden. Da CO als einziges Nebenprodukt nur in geringen Mengen detektiert werden konnte (< 1 %), zog man die Schlussfolgerung, dass es zulässig ist, nur die CO<sub>2</sub>-Methanisierung zu betrachten und die RWGS außer Acht zu lassen.

*Xu and Froment* [89] verfolgten dagegen den Ansatz, für die Sabatier-Reaktion nicht nur die CO<sub>2</sub>-Methanisierung, sondern gemäß Abbildung 2.4 auch die Wassergas-Shift-Reaktion und die CO-Methanisierung mit einzubeziehen. Die Gruppe führte auf einem



**Abbildung 2.4:** Reaktionsnetzwerk nach *Xu und Froment* für die Methanisierung von CO und CO<sub>2</sub> sowie die für WGS [89].

Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Katalysator Untersuchungen zur Kinetik des Steamreformings durch. Da jedoch bei der Modelldiskriminierung die verschiedenen Modelle nicht zu unterscheiden waren, betrachteten die Autoren auch die CO<sub>2</sub>-Methanisierung als Rückreaktion und

die RWGS. Die CO-Methanisierung wurde experimentell nicht untersucht. Aus dem abgeleiteten Modell zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung im Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C sowie einem Druckbereich bis 10 bar mit Feedgasgemischen von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1 und 0,5, konnten alle Daten mit kleinen Konfidenzintervallen wiedergegeben werden. Alle Parameter waren signifikant bestimmt und folgten dem van't Hoff'schen Gesetz.

Kinetische Studien zur Methanisierung, mit dem Zweck, CO<sub>x</sub> aus Gasströmen abzutrennen, wie beispielsweise bei der Reinigung von Wasserstoff für Brennstoffzellenanwendungen, erfolgten im Festbett von *Herwijnen et al.* [87]. Folglich ist die Kinetik für ein hohes H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis im Bereich zwischen 41 und 450 passend, um den Wasserstoffüberschuss richtig abbilden zu können. Die Studie bei Umgebungsdruck umfasste den engen Temperaturbereich zwischen 200 - 230 °C. Wasser und Methan haben aufgrund der geringen Konzentrationen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionsordnung von CO<sub>2</sub> sinkt jedoch von erster Ordnung für Partialdrücke kleiner 0,0004 atm auf nullte Ordnung für Drücke größer 0,015 atm, ähnlich zu den Ergebnissen von *Weatherbee und Bartholomew* [94]. Ein erhöhter CO-Anteil stört die Methanisierung so weit, dass ab einem CO-Anteil von 200 ppm kein CO<sub>2</sub>-Verbrauch mehr messbar ist. Die Kinetik selbst lässt sich als Langmuir-Ansatz beschreiben, allerdings erweist sich der enge Temperaturbereich als nachteilig, wenn man die Gleichung im Detail, beispielsweise mit Adsorptionskonstanten, erweitern will. Weitere Kinetikuntersuchungen zur Reinigung von Gasströmen wurden auch von *Solc et al.* [93] vorgenommen.

## 2.4 Mechanistische Betrachtungen zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Obwohl der genaue Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Methanisierung seit mehreren Jahrzehnten sowohl mit theoretischen Berechnungen als auch experimentell untersucht wird, sind die einzelnen Elementarschritte bisher noch nicht nachgewiesen. In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen, aus denen sich zwei potentielle Mechanismen herauskristallisiert haben: Zum einen der Kohlenstoffmechanismus (KM), welcher über die Methanisierung eines Oberflächencarbids (C\*), analog der CO-Methanisierung folgend, läuft (Tabelle 2.4, links). Zum Anderen der CHO-Mechanismus, bei welchem sauerstoffhaltige CHO-Intermediate entstehen, bevor die CO-Bindung gespalten wird, beispielhaft für Formyl in Tabelle 2.4 (rechts) dargestellt.

Beim KM, basierend auf der Literatur zur CO-Methanisierung [100–102], wird nach der dissoziativen Adsorption der Edukte das CO-Intermediat weiter gespalten. Anschließend erfolgt die Umsetzung des adsorbierten Sauerstoffs mit Wasserstoff zu Wasser und die Hydrierung des Kohlenstoffs zu Methan. Vorgeschlagen wurde dieser Mechanismus

**Tabelle 2.4:** Potentielle CO<sub>2</sub>-Methanisierungsmechanismen.

Kohlenstoffmechanismus nach [94]	CHO-Mechanismus abgeleitet aus [95–99]
1: CO <sub>2</sub> + 2* $\rightleftharpoons$ CO* + O*	1: CO <sub>2</sub> + 2* $\rightleftharpoons$ CO* + O*
2: H <sub>2</sub> + 2* $\rightleftharpoons$ 2H*	2: H <sub>2</sub> + 2* $\rightleftharpoons$ 2H*
3: CO* + * $\rightleftharpoons$ C* + O*	3: CO* + H* $\rightleftharpoons$ CHO* + *
4: C* + H* $\rightleftharpoons$ CH* + *	4: CHO* + * $\rightleftharpoons$ CH* + O*
5: O* + H* $\rightleftharpoons$ OH* + *	5: CH* + 3H* $\rightleftharpoons$ CH <sub>4</sub> * + 3*
6: OH* + H* $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> O* + *	6: CH <sub>4</sub> * $\rightleftharpoons$ CH <sub>4</sub> + *
7: H <sub>2</sub> O* $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> O + *	7: O* + H* $\rightleftharpoons$ OH* + *
8: CH* + 3H* $\rightleftharpoons$ CH <sub>4</sub> * + 3*	8: OH* + H* $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> O* + *
9: CH <sub>4</sub> * $\rightleftharpoons$ CH <sub>4</sub> + *	9: H <sub>2</sub> O* $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> O + *

von *Araki et al.* [101], welche Versuche mit radioaktiv markiertem <sup>13</sup>CO durchgeführt haben. Wendet man den Mechanismus auf die CO<sub>2</sub>-Methanisierung an, so stellt sich die Frage, wie das CO<sub>2</sub> an die Oberfläche bindet: Entweder dissoziativ wie im KM angenommen [94], molekular mit der dissoziativen Spaltung im nächsten Schritt [103] oder durch wasserstoffunterstützte Bildung von Hydroxycarbonylen, wie später vorgestellt [104].

Temperaturprogrammierte Desorptionsstudien (TPD) und Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktionen (TPSR) von *Falconer et al.* [36] stützen die KM-These. In ihrer Studie wurde CO<sub>2</sub> unter erhöhten Temperaturen auf Nickel adsorbiert und das System anschließend stark abgekühlt. Dem folgte eine Temperaturerhöhung mit definierter Aufheizrate unter gleichzeitiger Überströmung mit Wasserstoff. Als erstes Desorptionsprodukt entstand Wasser. Vermutet wurde, dass sich dieses Wasser aus dem Sauerstoff des während der Adsorption dissoziierten CO<sub>2</sub> bildet. Das Desorptionsspektrum der TPSR ähnelt dabei sehr dem, welches durch die Adsorption von CO erhalten wurde. *Weatherbee und Bartholomew* [94] verwendeten die Ergebnisse von *Falconer et al.* [36] und leiteten eine erste LHHW-Kinetik aus dem KM ab. Es folgte eine Studie von *Peebles et al.* [105], welche für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung auf Ni(100) eine ähnliche Aktivierungsenergie wie für die CO-Methanisierung bestimmen konnten und die KM-Theorie darin bestätigt sahen.

*Fujita et al.* [106] stellten zwar signifikante Unterschiede in der transienten Methanisierungskinetik von CO und CO<sub>2</sub> fest, postulierten aber dennoch ein CO-Intermediat. In ihrer Studie wurde Methan entweder aus einer reinen CO/H<sub>2</sub>-Mischung oder einer



reinen CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Mischung hergestellt. Nach Erreichen eines stabilen Aktivitätsniveaus wurde CO bzw. CO<sub>2</sub> aus dem Feedgas entfernt und der Katalysator mit reinem Wasserstoff überströmt. Im Falle der vorherigen CO<sub>2</sub>-Methanisierung ging der Anteil an Wasser im Produkt sofort um 50 % zurück auf ein gleichbleibendes 1/1-Verhältnis von CH<sub>4</sub> zu H<sub>2</sub>O, gefolgt von einer kontinuierlichen Abnahme des Methan- und Wasseranteils im Produkt. Als Schlussfolgerung wurde gezogen, dass Wasser auf zwei verschiedene Arten gebildet wird. Zuerst wird der Sauerstoff an der Oberfläche hydriert, gefolgt von der langsameren Zersetzung und Methanisierung von stark an der Oberfläche adsorbiertem CO. Bei der CO-Methanisierung dagegen steigt die Methanisierungsrate nach Umschalten auf reinen Wasserstoff im Feed bis auf das zwanzigfache im Vergleich zu den stationären Bedingungen an. Wasser bildete sich hingegen langsamer, die Bildungsrate stieg aber ebenfalls an. Daraus wurde gefolgert, dass sich CO reversibel an der Oberfläche bindet und die Methanisierung stark durch die CO-Spezies inhibiert wird.

Bei dem in Tabelle 2.4 rechts aufgeführten CHO-Mechanismus wird von einer wasserstoffunterstützten Bildung von Formyl (HCO) vor der Spaltung der CO-Bindung ausgegangen. Anstatt des hier genannten Formyls können sich auch weitere CO<sub>X</sub>H<sub>Y</sub>-Intermediate bilden [95–99]. *Vesselli et al.* [50, 107] untersuchten die Rolle des Formyls im Mechanismus mit DFT-Berechnungen und Messungen im UHV. Aus den Berechnungen zur Methanisierung auf der Nickel (110)-Ebene wurde geschlossen, dass sich das Formiat aus dem chemisorbierten CO und Wasserstoff bei Temperaturen unter 150 K bildet. Jedoch zeigt sich das Formiat als sehr stabil, wird nicht zu CO umgesetzt und tritt bei allen Reaktionen als Spectatorspezies auf, die sowohl die Dehydrierung als auch die Hydrierung inhibiert. Gebildet wird es durch eine Langmuir-Hinshelwood-Reaktion. Die Methanisierung hingegen schreitet durch einen parallelen Eley-Rideal-Mechanismus voran. Mittels XPS-, TPD- und HREELS-Messungen konnte gezeigt werden, dass der CO-Bindungsspaltung eine wasserstoffunterstützte CO<sub>2</sub>-Aktivierung mit der Bildung eines Carboxyl-Intermediats vorausgeht.

Über DRIFT-Messungen konnten auch *Schild et al.* [40] zeigen, dass Formyl als Oberflächenspezies vorhanden ist. Es wurde angenommen, dass es als Zwischenprodukt zu Methan dient. Diese Schlussfolgerung ist jedoch zweifelhaft, da ebenso adsorbierte CO-Spezies auf der Oberfläche entdeckt wurden, welche wiederum das Intermediat der Methanisierung sein könnten. Auch *Lapidus et al.* [108] postulierten, basierend auf transienten Kinetikversuchen, dass die Methanisierung über eine wasserstoffgestützte Formylspezies läuft.

*Bothra et al.* [109] verfolgten ebenso einen theoretischen Ansatz mittels DFT-Berechnungen auf Ni(110). Ausgehend von \*C(OH)<sub>2</sub>, welches aus adsorbierten \*CO<sub>2</sub> durch Umsetzung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu \*COOH und einer weiteren

Hydrierung hergestellt wird, verglichen sie verschiedene Reaktionspfade auf ihre Aktivierungsbarrieren. Dabei stellte sich heraus, dass die Bildung der \*CHOH-Spezies an der Oberfläche der Bildung von \*OCHO vorgezogen wird. Weitere DFT-Berechnungen zeigen, dass die C-O-Bindungsspaltung mit einer Aktivierungsenergie von 300 kJ mol<sup>-1</sup> deutlich höher als die Adsorptionenthalpie von -121 kJ mol<sup>-1</sup> liegt [110, 111]. Dies führt dazu, dass die CO-Spaltung in der Literatur als struktursensitiv erachtet wird. Folglich ergibt sich für die Aktivierungsenergie an Stufen und Kanten ein deutlich geringer Wert [110, 112].

Als Schlussfolgerung zogen *Vesselli et al.* [104], dass möglicherweise mehrere Reaktionspfade gleichzeitig ablaufen. Die Wechselwirkung zwischen CO<sub>2</sub> und der Nickeloberfläche ist durch die zusätzliche Wasserstoffadsorption und Bedeckungseffekte stark beeinträchtigt. Darum wird postuliert, dass es eine schnelle Route gibt, solange die Nickeloberfläche wenig bedeckt ist und eine langsame Route, welche stabilere Intermediate bildet, sobald die Bedeckung zunimmt. Eine potentielle, langsame Route könnte über die Formiat-Spezies führen, welche sich durch langsame Hydrierung an der Oberfläche akkumulieren. Insgesamt betrachtet ist trotz der umfangreichen Arbeiten in der Literatur der genaue Mechanismus der CO<sub>2</sub>- und CO-Methanisierung bisher noch nicht aufgeklärt.

## 2.5 Großtechnische CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Die Verwendung der vorgestellten Kinetiken ist grundlegend für die Auslegung von großtechnischen Reaktoren. Die größten bisher realisierten CO<sub>2</sub>-Methanisierungsanlagen sind Demonstratoren mit einer Leistung von bis zu 6 MW [113]. Patente für Reaktoren und Gesamtprozesse wurden ETOGAS, früher Solar Fuel, 2009 [114] und MAN Diesel & Turbo 2011 [115] erteilt. Im ETOGAS-Prozess wird Wasserstoff und Kohlendioxid vor dem ersten Reaktor gemischt, verdichtet und vorgeheizt, um das Katalysatorfestbett optimal nutzen zu können. Im Festbett kommt es zur bereits angesprochenen Temperaturerhöhung auf bis zu 600 °C aufgrund der hohen freiwerdenden Reaktionswärme. Durch externe Kühlung wird die Austrittstemperatur am ersten Reaktor auf 300 °C gesenkt, wodurch die Reaktion auf die Produktseite verschoben wird und sich höhere Umsätze erreichen lassen. Anschließend wird durch Einstellen des Taupunkts das entstandene Wasser auskondensiert und das Gas für die zweite Reaktorstufe, dem Nachmethanisierer, wieder erwärmt. Dort werden Temperaturen zwischen 250 und 300 °C erreicht. In der Produktaufarbeitung wird wieder Wasser auskondensiert. Die GHSV liegt im ersten Reaktor zwischen 2000 und 8000 h<sup>-1</sup>, im zweiten bei 1500 bis 6000 h<sup>-1</sup>, der benannte Druckbereich für beide Reaktoren zwischen 2 und 15 bar. Die Zwischenstufe der Wasserabtrennung dient dazu, den Einfluss der Wasserinhibierung

im zweiten Reaktor minimieren und die Katalysatorstabilität durch das Vermeiden hydrothermalen Bedingungen zu erhöhen. Durch die Abscheidung am Taupunkt bleibt jedoch ein geringer Wasseranteil im Gas enthalten. Dies hat aber den Vorteil, dass sich weniger Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator bilden und sich damit dessen Lebensdauer verlängert. Mit den angeführten Bedingungen lässt sich ein Methananteil von 99% im trockenen Produktgas erreichen. Der Gesamtwirkungsgrad wird durch ein ausgefeiltes Wärmenutzungssystem erhöht.

MAN Diesel & Turbo [115] ließ sich 2011 ein Konzept patentieren, bestehend aus einem einzigen Rohrbündelreaktor. Der Reaktor ist in zwei Zonen unterteilt. Die Kühlung der Reaktionszonen erfolgt mittels Salzschnmelzen, wobei die Kühlung der Zonen unabhängig voneinander erfolgt. Der Durchmesser der Rohre beträgt zwischen 10 und 22 mm. Um den hydraulischen Durchmesser in der ersten Reaktionszone zu senken, sind in den Rohren zusätzlich zylindrische Einbauten angebracht. Die höhere spezifische Austauschfläche und kürzere radiale Transportstrecke ermöglichen einen verbesserten Wärmeaustausch. Zusätzlich lassen sich die zylindrischen Einbauten als Feedgasverteiler nutzen. Das  $H_2/CO_2$ -Feedgemisch wird sukzessive im Verlauf der ersten Reaktorzone auf das Katalysatorfestbett geleitet. Der als Temperaturspitze auftretende Hotspot wird dadurch in der absoluten Temperatur gesenkt und über einen längeren Rohrbereich verteilt. Dies verlängert die Lebensdauer des Katalysators, reicht aber dennoch aus, um erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten zu gewährleisten. Aufgrund der geringeren Wärmefreisetzung in der zweiten Reaktorzone kann die Betriebstemperatur dort weiter gesenkt werden. Dies und ein erhöhtes Verhältnis aus Katalysator zu Reaktorvolumen im Vergleich zur ersten Reaktorzone sorgen dafür, dass am Reaktorausgang ein Methananteil im trockenen Produktgas von 92,5% bei einer GHSV von  $5000\text{ h}^{-1}$  und einem Betriebsdruck von 20 bar erhalten wird.

## 2.6 Messung und Auswertung kinetischer Daten

### 2.6.1 Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Der Umsatz ist als das Verhältnis zwischen verbrauchtem Reaktand und der für die Reaktion maximal zur Verfügung stehenden Reaktandenmenge definiert. Beispielhaft ist der  $CO_2$ -Umsatz gegeben als:

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{N}_{CO_2,F} - \dot{N}_{CO_2}}{\dot{N}_{CO_2,F}} \quad (2.7)$$

Die Ausbeute entspricht dem Verhältnis der gebildeten Menge eines Produktes zur Menge an Edukt im Feed. Dabei muss die Stöchiometrie durch Stöchiometriefaktoren  $\nu_i$  berücksichtigt werden. Die Ausbeute an Methan mit der Bezugskomponente Kohlendioxid ist:

$$Y_{\text{CH}_4} = \frac{\nu_{\text{CO}_2}}{\nu_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{\dot{N}_{\text{CH}_4} - \dot{N}_{\text{CH}_4,F}}{\dot{N}_{\text{CO}_2,F}} \quad (2.8)$$

Die Selektivität gibt an, welcher Anteil des umgesetzten Eduktes sich tatsächlich in einem spezifischen Produkt der Reaktion wiederfindet. Ist zum Beispiel die Selektivität der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung kleiner als 100 %, werden neben dem gewünschten Hauptprodukt  $\text{CH}_4$  noch weitere, höhere Kohlenwasserstoffe oder  $\text{CO}$  gebildet:

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{\nu_{\text{CO}_2}}{\nu_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{\dot{N}_{\text{CH}_4} - \dot{N}_{\text{CH}_4,F}}{\dot{N}_{\text{CO}_2,F} - \dot{N}_{\text{CO}_2}} \quad (2.9)$$

Als differentielle Reaktionsgeschwindigkeit wird die an einem Punkt  $x$  des Reaktors umgesetzte Menge an Reaktand pro Zeiteinheit bezeichnet. Dies lässt sich als Differentialgleichung ausdrücken:

$$r_i(T,c,x) = \frac{1}{\nu_i} \frac{\partial N_i}{\partial t} \quad (2.10)$$

Die differentielle Reaktionsgeschwindigkeit ist durch Messungen nicht zu bestimmen, die integrale Reaktionsgeschwindigkeit hingegen schon. Sie ist die über die Verweilzeit und damit auch örtlich über den Reaktor gemittelte Geschwindigkeit der Produktbildung. Bei der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung ist beispielsweise  $r_{\text{CH}_4}$ :

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{1}{\nu_{\text{CH}_4}} \cdot (\dot{N}_{\text{CH}_4} - \dot{N}_{\text{CH}_4,F}) \quad (2.11)$$

### 2.6.2 Reaktionsregime und Arrheniusauftragung

Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  lässt sich für einen idealen Rohrreaktor einfach durch einen Potenzansatz mit der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$ , dem Partialdruck  $p_i$  und der Reaktionsordnung  $n_i$  aller an der Reaktion beteiligten Komponenten  $i$  darstellen [116, 117].

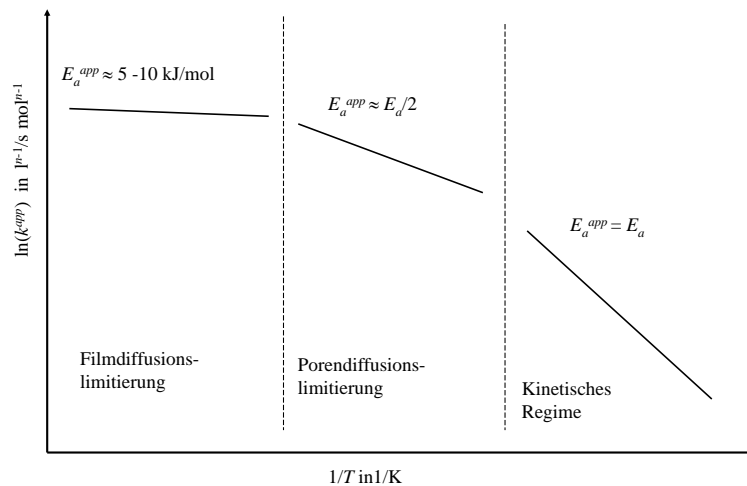
$$r_i(T,c) = k(T) \cdot \prod_i p_i^{n_i} \quad (2.12)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $k$  selbst beschreibt das Arrhenius-Gesetz.  $k$  ist dabei abhängig vom konstanten Vorfaktor  $k_0$  und der Aktivierungsenergie der Reaktion  $E_a$ .

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.13)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.14)$$

Aus der Steigung einer Auftragung von  $\ln k$  gegen  $\frac{1}{T}$ , lässt sich die Aktivierungsenergie  $E_a$  bestimmen. Der Ordinatenabschnitt in diesem Arrheniusgraph ist  $\ln k_0$ . Zusätzlich erhält man daraus Informationen über eine eventuell vorliegende Stofftransportlimitierung der Reaktion. So entspricht die gemessene, apparente Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k^{app}$  nicht dem intrinsischen Wert  $k$ , wenn die Reaktionsgeschwindigkeit am katalytisch aktiven Zentrum durch Stofftransportphänomene (d.h. Film- oder Porendiffusion) überlagert wird. Liegt Filmdiffusionslimitierung vor, ergeben sich für die Aktivierungsenergie nur Werte von etwa 5 - 10 kJ mol<sup>-1</sup>. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Porendiffusion der Reaktanden an die Katalysatorzentren begrenzt, erscheint  $E_a$  nur etwa halb so groß wie im kinetischen Regime zu sein. In diesem Reaktionsregime wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch die Aktivität des Katalysators bestimmt. Eine schematische Darstellung dieser Zusammenhänge im Arrheniusplot findet sich in Abbildung 2.5.



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung eines Arrheniusplots mit Unterscheidung der einzelnen Reaktionsregime [118].

Da nur die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ , nicht jedoch die Geschwindigkeitskonstante  $k$ , eine messtechnisch zugängliche Größe ist und diese neben  $k$  auch noch von der Reaktionsordnung  $n$  abhängt, müssen Annahmen getroffen werden, um  $k$  dennoch berechnen zu können. Eine Möglichkeit dazu bietet im kontinuierlich betriebenen Reaktor die differentielle Kinetikmessung mittels der *Methode der Anfangsgeschwindigkeiten*. Deren Grundlage ist es, dass sich das Differential in Gleichung (2.10) durch die Differenz in Gleichung (2.11) für die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinem Umsatz (idealerweise ist  $X$  kleiner 5 - 10 %) unabhängig von der Reaktionsordnung ohne großen Fehler annähern lässt. Außerdem kann wegen der kleinen Produktkonzentrationen auch davon ausgegangen werden, dass die Reaktion irreversibel ist. Damit vereinfacht sich Gleichung (2.12) für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung:

$$\dot{N}_{\text{CH}_4} - \dot{N}_{\text{CH}_4,F} = k \cdot p_{\text{CO}_2,F}^{n_{\text{CO}_2}} \cdot p_{\text{H}_2,F}^{n_{\text{H}_2}} \quad (2.15)$$

Zur Bestimmung der Reaktionsordnungen  $n_i$  und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  kann nun die logarithmierte Form von Gleichung (2.15) herangezogen werden. Wird die Eingangskonzentration von nur einer Komponente  $i$  variiert und die logarithmierte Reaktionsgeschwindigkeit gegen  $\ln p_{i,F}$  aufgetragen, ergibt sich  $n_i$  aus der Steigung. Wird dieses Vorgehen für alle Reaktanden wiederholt und sind dann alle  $n_i$  bekannt, lässt sich aus den Ordinatenabschnitten  $k$  bestimmen:

$$\ln r = \ln k + \sum_i n_i \cdot \ln p_{i,F} \quad (2.16)$$

### 2.6.3 Bestimmung der Wärme- und Stofftransportlimitierungen

Für die Bestimmung der intrinsischen Kinetik ist es unabdingbar, inneren und äußeren Wärme- und Stofftransport auszuschließen. Dies kann sowohl experimentell als auch theoretisch behandelt werden. Die experimentelle Durchführung ist in Abschnitt 3.2.2 aufgeführt. Um inneren Stofftransport ausschließen zu können, muss das Weisz-Prater-Kriterium erfüllt sein [119]:

$$\frac{r^{eff} \rho_{Kat} d_{Kat}^2}{4 c_{\text{CO}_2} D_{\text{CO}_2}^{eff}} < 1 \quad (2.17)$$

Darin steht  $r^{eff}$  für die auf die Masse normierte effektive Reaktionsgeschwindigkeit,  $D^{eff}$  für den effektiven Diffusionskoeffizienten und  $c_{\text{CO}_2}$  für die Konzentration an CO<sub>2</sub>. Der interne Wärmetransport wird über das Anderson-Kriterium bestimmt [120]:

$$\frac{r^{eff} |\Delta H_R| \rho_{Kat} d_{Kat}^2}{\lambda^{eff} T} < \frac{0,75 RT}{E_a} \quad (2.18)$$

Bei  $\lambda^{eff}$  handelt es sich dabei um die effektive Wärmeleitfähigkeit des Katalysators. Für die Transportwiderstände in der äußeren Grenzschicht wird das Mears-Kriterium angewandt [121]. Für den Massentransport muss folgende Ungleichung erfüllt sein:

$$\frac{r^{eff} \rho_{Kat} d_{Kat}}{k_{CO_2} c_{CO_2}} < 0,3 \quad (2.19)$$

Hierbei steht  $k_{CO_2}$  für den Stoffübergangskoeffizient von  $CO_2$  als Schlüsselkomponente durch die äußere Grenzschicht. Für den Wärmetransport gilt:

$$\frac{r^{eff} |\Delta H_R| \rho_{Kat} d_{Kat}^2}{k_{CO_2} T} < \frac{0,3RT}{E_a} \quad (2.20)$$

# 3 Methoden

## 3.1 Katalysatorsynthese

Die Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatorsysteme wurden, basierend auf einer Literatursynthese [34] und den Ergebnissen einiger Vorversuche (vgl. Abschnitt 4.1), durch Co-Fällung bei konstantem pH-Wert hergestellt. Die Reinheit aller verwendeter Chemikalien war p.a.. Wasser wurde durch ein Millipore-Filtersystem aufgereinigt und der Reinheitsgrad mittels Leitfähigkeitsmessungen verifiziert. Die Synthese wurde in einem doppelwandigen, 3l fassenden Rührkessel, durchgeführt (vgl. Abbildung 3.1). Der Doppelmantel, gefüllt mit Wasser, ermöglichte über einen Thermostaten die Temperierung des Syntheseansatzes auf 30 °C, zwei Strömungsbrecher sorgten für eine verbesserte Vermischung. Zum Rühren kam ein KPG-Rührer mit 250 Umdrehungen  $\text{min}^{-1}$  zum Einsatz.



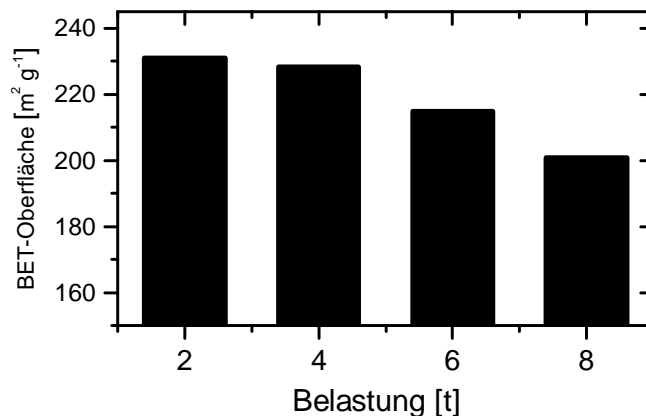
**Abbildung 3.1:** Doppelwandige Syntheseapparatur (rechts) mit Titrator (links).

Für die Synthese wurde im Rührkessel 1l  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt, auf  $\text{pH} = 9 \pm 0,1$  eingestellt und ständig gerührt. Als Ausgangsstoffe kamen einmolare Lösungen der jeweiligen Metallnitrate zum Einsatz ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Als Fällungsreagenz diente eine volumengleiche Mischung aus den Lösungen 0.5 M NaOH und 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , zu deren Dosierung ein *Titrino-Autotitrator*



716DMS von *Methrom* verwendet wurde. Je nach Katalysatorzusammensetzung wurde eine Mischung aus den Metallnitratlösungen, insgesamt 120 ml in einem Becherglas gemischt und anschließend mit  $8 \text{ ml min}^{-1}$  in den Rührkessel gepumpt. Zeitgleich diente die kontrollierte Zugabe des Fällungsreagenz zur Aufrechterhaltung des pH-Werts. Neben verschiedenen Ni/Al-Zusammensetzungen wurden zusätzlich mit Eisen und Mangan dotierte Katalysatorsysteme hergestellt. Das molare Ni/Al-Verhältnis betrug bei den promotierten Katalysatoren immer 1/1. Die genauen eingesetzten Verhältnisse der Edukte sind in Tabelle 4.2 im Ergebnisteil aufgeführt. Unter ständigem Rühren wurde die durch die Fällung erhaltene Suspension über Nacht in der Mutterlauge gealtert, der Niederschlag anschließend abfiltriert und so lange mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis das Filtrat einen neutralen pH-Wert aufwies. Nach einer Trocknung bei  $80^\circ\text{C}$  im Trockenschrank über Nacht wurde der Precursor mit einer Aufheizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  auf  $450^\circ\text{C}$  erhitzt und für 6 h unter synthetischer Luft kalziniert.

Zur Gewinnung der gewünschten Siebfraktionen wird der kalzinierte Katalysator für 5 s mit einer Belastung von 3 Tonnen gepresst, anschließend gemörsert und danach in die verschiedenen Partikelgrößen durch Sieben klassiert. Zum Pressen wurde die hydraulische Laborpresse *Lightpath LP-15* mit einem Stempelset verwendet, dessen Durchmesser 20 mm betrug. Wird zum Pressen eine Belastung von 4 Tonnen oder größer verwendet, so bricht die Porenstruktur zusammen und die BET-Gesamtoberfläche nimmt signifikant ab, wie aus Abbildung 3.2 zu entnehmen ist.



**Abbildung 3.2:** Einfluss der Belastung während des Pressens auf die Gesamtoberfläche des Katalysators NiAl11:  $d_{\text{Stempel}} = 20 \text{ mm}$ .

## 3.2 Kinetischer Messstand

### 3.2.1 Aufbau

Zur Durchführung der Messungen zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung wurde die in Abbildung 3.3 dargestellte Messapparatur entworfen und aufgebaut. Der Aufbau lässt sich in vier grundlegende Teile gliedern: (1) Gasversorgung, (2) Reaktoreinheit, (3) Analytik und (4) Steuerung.

#### (1) Gasversorgung

Die Gasversorgung erfolgt mittels Flaschengasen. Für Wasserstoff wird eine Reinheit von 6.0 verwendet, für alle anderen Gase 5.0. Zwei unabhängige Gasmischlinien versorgen jeweils eine Reaktoreinheit. Die Massenflussregler (MFC) der Niedrigflusslinie (NF) (MFC 1-4) sind auf einen Maximalfluss von 25 ml min<sup>-1</sup> zugelassen. An den MFCs der Hochflusslinie (HF) (MFC 9-12) ist jeweils ein maximaler Volumenstrom von 500 ml min<sup>-1</sup> möglich. Der tatsächliche Volumenstrom wird regelmäßig mit einem *BIOS DryCAL* überprüft, um Abweichungen vom Sollwert zu erfassen. Über die verschiedenen Mischventile können die gewünschten Gasmischungen erstellt werden. Wasser wird der Gasmischung durch Verdampfen zugeführt. Aus einem unter Druck stehenden Vorratsbehälter wird über den MFC 8 der Wasserstrom (max. 5 g h<sup>-1</sup>) in einen selbst konstruierten Verdampfer dosiert. Dieser ist mit einer Temperaturregelung und Heizung versehen, so dass unabhängig des Reaktionsdrucks aus dem Wasser ein kontinuierlicher Dampfstrom erzeugt werden kann. Alle wasserführenden Rohrleitungen sind mit regelbaren Heizbändern versehen, um das Auskondensieren des Wassers zu vermeiden. Zusätzlich dienen die MFCs 5 und 7 zum Verdünnen des Produktgasstroms mit Argon. Sie sind auf 500 ml min<sup>-1</sup> beziehungsweise 5000 ml min<sup>-1</sup> ausgelegt. Durch die Verdünnung wird die Konzentration der Reaktanden auf unter 5% reduziert. Dies ist zum Schutze der Analytik und aufgrund der Kondensationsproblematik nötig.

#### (2) Reaktoreinheit

An der Anlage sind zwei unabhängig betreibbare Reaktorblöcke vorhanden. Als Reaktor dient ein innen mit Quarzglas beschichtetes Rohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Katalysatorschüttung wird mit Quarzwollepfropfen in der isothermen Zone des Reaktors fixiert. Die Maximaltemperatur der Reaktoren im Betrieb liegt bei 750 °C. Zur Messung der tatsächlichen Schüttungstemperatur ist ein zusätzliches Thermoelement am Schüttungsende installiert. Der Druck im Reaktor wird über einen Rückdruckregler eingestellt und liegt bei maximal 20 bar. Jede Reaktorlinie verfügt

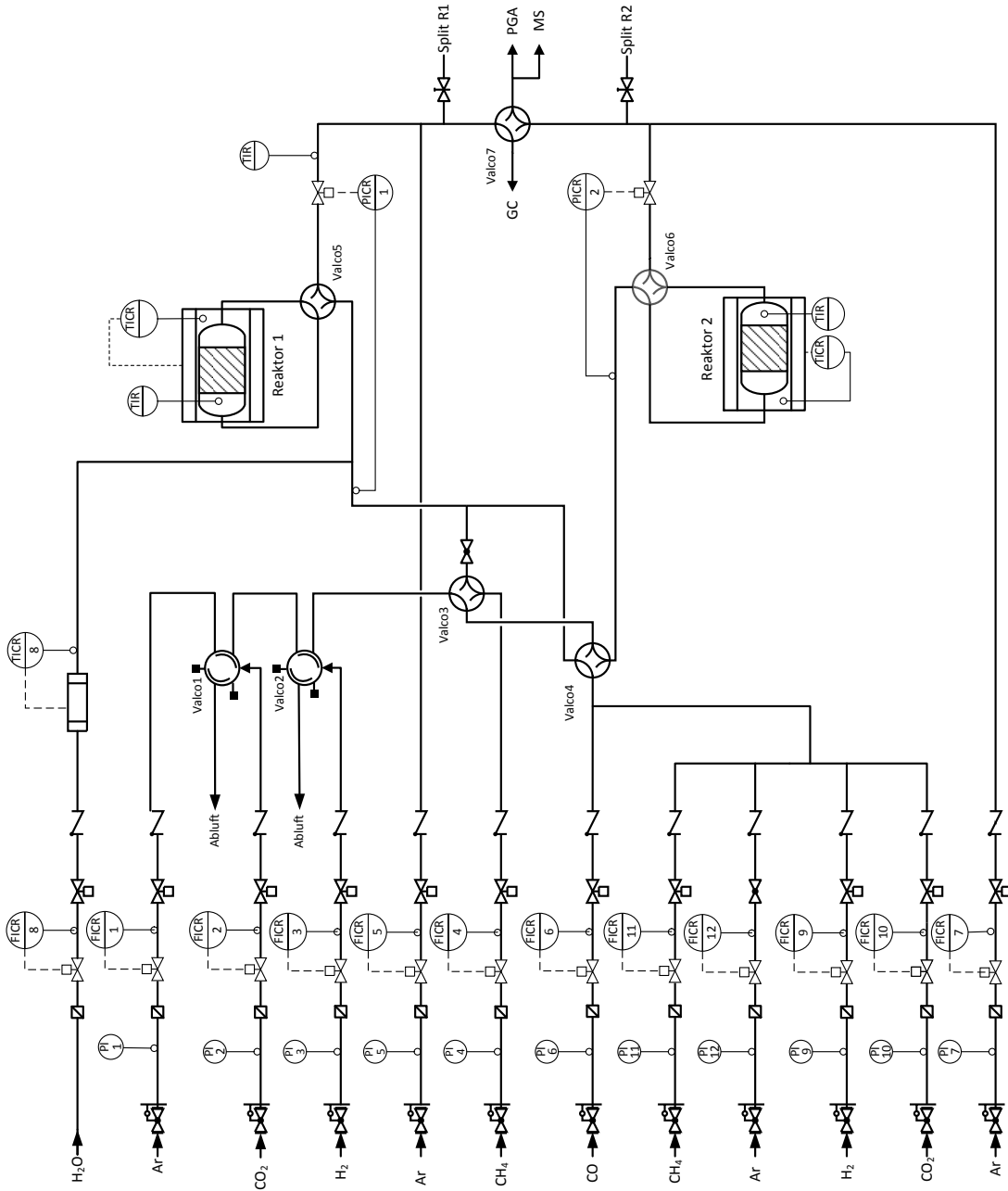


Abbildung 3.3: Fließbild des kinetischen Messtandes.

über ein Bypassventil, sodass Gasmischungen am Reaktor vorbei in die Analytik geleitet werden können. Dies kommt bei der Messung der Feedzusammensetzung zum Einsatz.

### (3) Analytik

Für die Analytik steht ein Gaschromatograph (GC), ein Prozessgasanalysator (PGA) sowie ein Massenspektrometer (MS) zur Verfügung. Der PGA (*Emerson, NGA2000 MLT*) bestimmt online die Volumenanteile der Hauptgaskomponenten CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> in einem Konzentrationsbereich von 0 - 5 Vol.%. Als Trägergas wird Argon verwendet. Die Messung aller Komponenten außer H<sub>2</sub> erfolgt durch IR-Absorption. Der Gehalt an H<sub>2</sub> erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Für einen Messpunkt werden die Signale über 3 min gemittelt. Um korrekte Messungen zu garantieren, muss der PGA in regelmäßigen Abständen, mindestens monatlich, kalibriert werden. Da bei der Methanisierungsreaktion Volumenkontraktion auftritt, der PGA aber volumenstrombasiert misst, wird die Abnahme des Volumenstroms durch die Reaktion nach folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\dot{V}_{PGA} = \dot{V}_F + \dot{V}_{Verd.} - \dot{V}_{Kontr.} \quad (3.1)$$

$$\dot{V}_{PGA} = \dot{V}_F + \dot{V}_{Verd.} - \frac{x_{CH_4} - x_{CH_4,F}}{x_j} \cdot \frac{\nu_j}{\nu_{CH_4}} \cdot (\dot{V}_F - \dot{V}_{F,Ar}) \quad (3.2)$$

Der Volumenstrom im PGA  $\dot{V}_{PGA}$  berechnet sich aus der Summe des Feedstroms  $\dot{V}_F$  und der nach dem Reaktor hinzugefügten Verdünnung mit Argon  $\dot{V}_{Verd.}$  abzüglich der Volumenkontraktion  $\dot{V}_{Kontr.}$ . Zur Bestimmung der Kontraktion wird in einem vorhergehenden Berechnungsschritt ein erster CO<sub>2</sub>-Umsatz aus den absoluten Messwerten des PGAs bestimmt und daraus der Volumenstrom am Ende des Reaktors angepasst. Zu beachten ist, dass nur die an der Reaktion beteiligten Volumenströme kontrahiert werden und nicht der Argonanteil  $\dot{V}_{F,Ar}$  im Feed. Die Genauigkeit des neu bestimmten Volumenstroms im PGA kann durch weitere Iterationen verfeinert werden.

Das MS (*Pfeiffer, GSD320 ThermoStar*) wird zum Aufzeichnen von transienten Messungen verwendet. Am GC (*Perkin Elmer, Clarus 580*), das mit zwei Flammenionisationsdetektoren ausgerüstet ist, wird das Produktgasgemisch durch eine PLOT-Q und eine gepackte Säule aufgetrennt. Die Kalibrierung und Methodenentwicklung erfolgte im Hinblick darauf, potentielle auftretende organische Nebenprodukte analysieren zu können. Mit der entwickelten Trennmethode ist es möglich, Kohlenwasserstoffe bis zu C<sub>16</sub> aufzutrennen. Eine genauere Kalibrierung erfolgte für die Alkane und Alkene der C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Kohlenstoffketten, ebenso für Methanol und Ethanol. Eine genauere Kalibrierung der höheren Kohlenwasserstoffe erwies sich als nicht nötig, da die Methanisierung auf den untersuchten Katalysatoren sehr selektiv abläuft.

#### (4) Steuerung

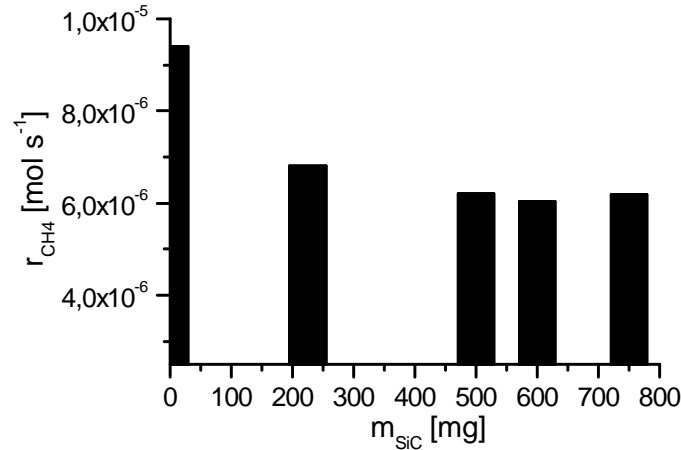
Die Steuerung der Anlage erfolgt über die Mess- und Regelsteuerung *Labvision* der Firma *HiTec Zang*. Die selbst programmierte Bedienoberfläche ermöglicht eine automatisierte Steuerung der Prozessparameter und eine Aufzeichnung der Messdaten. Das Abarbeiten eines Messplans wird durch Programmierung eines Skriptes im integrierten Programmeditor *HiText* realisiert. Die Kombination aus automatisierter Anlagensteuerung, einer zusätzlichen unterbrechungsfreien Stromversorgung und einer ständigen Sicherheitsüberwachung der Anlage auf austretendes Brenngas und CO ermöglichen einen Dauerbetrieb.

### 3.2.2 Bestimmung der Betriebsgrößen

Zusätzlich zu den nach Abschnitt 2.6.3 berechneten, theoretischen Betrachtungen zu Limitierungen durch inneren und äußeren Stofftransport wurde dies durch Experimente bestätigt, um die intrinsische Aktivität des Katalysators messen zu können. Die größte Schwierigkeit stellt dabei die hohe Exothermie der Reaktion dar. Dazu wird die Katalysatorschüttung mit Siliciumcarbid (SiC) verdünnt. Im Experiment mit purem SiC konnte gezeigt werden, dass dies in der Methanisierungsreaktion inaktiv ist. Zur Aufreinigung wurde das SiC zuvor über Nacht bei 70 °C in HNO<sub>3</sub> gerührt, anschließend mit entionisiertem Wasser gewaschen, mit 5 K min<sup>-1</sup> unter synthetischer Luft auf 800 °C aufgeheizt und dort 30 min gehalten, um restliche Verschmutzungen zu entfernen. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit von 4 W K<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> [122] soll die Bildung von Hotspots vermieden und eine größtmögliche Isothermie der Schüttung garantiert werden. Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, wurden dazu 75 mg des Katalysators mit unterschiedlichen Mengen an SiC verdünnt und die Methanisierungsrate  $r_{\text{CH}_4}$  bestimmt.

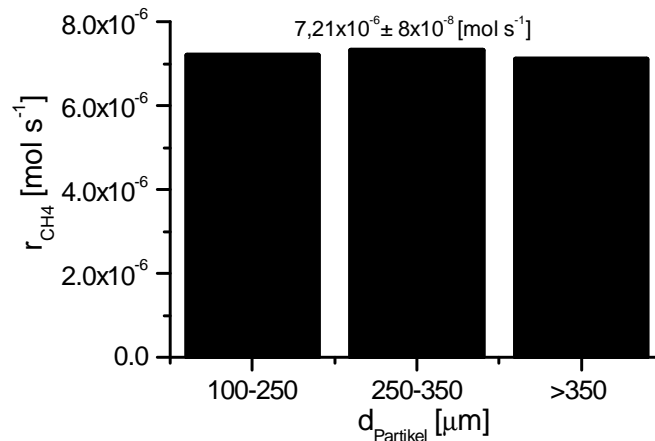
Ab einer Menge an SiC von  $m_{\text{SiC}} > 600$  mg ist kein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit erkennbar. Zu hohe Verdünnungsgrade führen jedoch zu Maldistribution und erhöhen die Gefahr der Bypassströmungen. Nach *Pérez-Ramírez et al.* [123] sollte das  $m_{\text{Kat}}/m_{\text{SiC}}$ -Verhältnis zwischen 1/5 und 1/10 liegen. Mit einem für spätere Messungen gewählten Verdünnungsverhältnis von  $m_{\text{Kat}}/m_{\text{SiC}} = 1/9$  wird diese Bedingung erfüllt. Die Korngröße der SiC-Partikel wurde immer um 50 μm größer als die der Katalysatorpartikel gewählt, um ein nachträgliches Trennen durch Sieben zu ermöglichen.

Durch Variation der Partikelgröße, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, wurde bestätigt, dass die Bildung von Methan bei keiner der vermessenen Partikelgrößen eine Abhängigkeit, bedingt durch intrapartikuläre Stofftransportlimitierung, aufweist. Für nachfolgende Messungen wurde daher eine Partikelgröße von  $d_p = 150 - 200$  μm gewählt. Die Bedingung, dass die Partikelgröße maximal 1/10 des Reaktordurchmessers



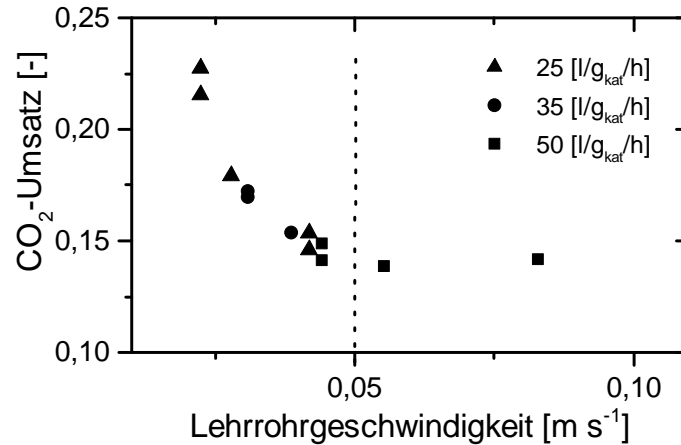
**Abbildung 3.4:** Methanbildungsgeschwindigkeit abhängig von der Schüttungsverdünnung mit SiC:  $m_{Kat} = 75$  mg,  $\dot{Q} = 8$  Nl  $g_{Kat}^{-1} h^{-1}$ ,  $CO_2/H_2 = 1/4$ ,  $p = 15$  bar,  $T = 225$  °C.

betragen sollte [123], wird erfüllt. Äußerer Wärme- und Stofftransport wurden durch



**Abbildung 3.5:** Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit von der Partikelgröße des Katalysators:  $m_{Kat} = 75$  mg,  $\dot{Q} = 25$  Nl  $g_{Kat}^{-1} h^{-1}$ ,  $CO_2/H_2 = 1/4$ ,  $p = 15$  bar,  $T = 225$  °C,  $m_{Kat}/m_{SiC} = 1/9$ .

Variation der Leerrohrgeschwindigkeit, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, untersucht. Das Absinken der Methanisierungsrate mit höheren Leerrohrgeschwindigkeiten zeigt deutlich eine Wärmetransportlimitierung im Bereich  $U_0 < 0,05$  m s<sup>-1</sup>. Um den Bereich höherer Geschwindigkeiten zu erreichen, wurde das Feedgas zusätzlich mit Argon verdünnt. Dies bringt nicht nur einen positiven Effekt auf die Verbesserung des äußeren Stofftransports durch Erhöhung der Leerrohrgeschwindigkeit mit sich, sondern senkt auch die freigesetzte Wärmemenge durch kürzere Verweilzeiten und folglich geringere Umsätze. Für die folgenden Untersuchungen bezüglich der Katalysatoraktivitäten in den kinetischen Messungen werden folgende Betriebsgrößen festgelegt:



**Abbildung 3.6:** Methanbildungsrate abhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit:  
 $p = 15 \text{ bar}$ ,  $T = 225 \text{ °C}$ ,  $m_{Kat}/m_{SiC} = 1/9$ ,  $d_P = 150 - 200 \mu\text{m}$ .

- Partikelgröße:  $d_P = 150 - 200 \mu\text{m}$
- Leerrohrgeschwindigkeit:  $U_0 \geq 0,05 \text{ m s}^{-1}$
- Verdünnungsverhältnis Katalysator zu Inertmaterial SiC:  $m_{Kat}/m_{SiC} = 1/9$

Mit einer in den nachfolgenden Messungen zur Bestimmung der Kinetik erfassten maximalen Methanisierungsrate von  $r_{\text{CH}_4} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$  liegen alle verwendeten Messdaten innerhalb des hier validierten Bereichs von  $r_{\text{CH}_4, \text{max}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ . Zur weiteren Kontrolle wurden alle in der kinetischen Auswertung verwendeten Datenpunkte mit den in Abschnitt 2.6.3 vorgestellten Kriteriengleichungen auf Transportlimitierungen überprüft. Bei der Berechnung wurden die Katalysatordichte und die effektive Wärmeleitfähigkeit mit  $\rho_{Kat} = 2300 \text{ kg m}^{-3}$  und  $\lambda^{eff} = 0,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  angenähert.

### 3.2.3 Messroutinen

#### Vergleichende Aktivitätsmessungen

Um verschiedene Katalysatoren in ihrer Aktivität bezüglich der CO<sub>2</sub>-Methanisierung vergleichen zu können, wurde ein Testprogramm entwickelt. Dieses liefert innerhalb eines akzeptablen Zeitrahmens von einer Woche eine Aussage zu deren Aktivität und Stabilität. Dazu wurden 25 mg Katalysator wiederum mit der neunfachen Menge an SiC verdünnt und in den Reaktor eingebaut. Die Messschritte sind im Detail in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Zur Bestimmung der Temperatur-CO<sub>2</sub>-Umsatz-Kurven, im Folgenden als S-Kurven bezeichnet, wurde die Temperatur im angegebenen Bereich schrittweise um 25 °C erhöht

**Tabelle 3.1:** Parameter zur Ermittlung des Aktivitäts- und Stabilitätsprofils.

	Feed H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /Ar	$\dot{Q}_{\text{Feed}}$ [NI g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$T$ [°C]	$p_{\text{abs}}$ [bar]	Dauer [h]
Reduktion	5/0/95	130	485	1	8
Einlaufen	4/1/5	150	260	7	24
S-Kurve 1	4/1/5	150	170 - 500	8	-
Alterung	4/1/5	150	500	7	40
S-Kurve 2	4/1/5	150	170 - 500	8	-

und jeweils die Aktivität bestimmt. Ein Vergleich der beiden S-Kurven vor und nach 40 h Alterung bei 500 °C lässt einen Einblick auf die Stabilität der Systeme hinsichtlich hoher Temperaturen zu.

Zum Test ausgewählter Katalysatoren auf deren hydrothermale Stabilität wurde die 24-stündige Einlaufzeit nicht bei den in Tabelle 3.1 angegebenen Betriebsparametern durchgeführt, sondern folgende Bedingungen wurden geändert:  $\dot{Q} = 120 \text{ NI g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/Ar = 40/10/25/12,5/12,5,  $T = 500 \text{ °C}$ . Anschließend erfolgte nur die Vermessung der S1-Kurve nach Tabelle 3.1. Um mehr Details über die Ursachen der Desaktivierung zu erlangen, wurde versucht ausgewählte Katalysatoren mittels Oxidation und wiederholter Reduktion auf das ursprüngliche Aktivitätsniveau zu bringen. Zur Oxidation wurden die Katalysatoren mit einem Gemisch aus Argon (75 %) und synthetischer Luft (25 %) bei einer Katalysatorbelastung von  $\dot{Q} = 150 \text{ NI g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  mit einer konstanten Aufheizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  auf 485 °C erhitzt und dort 8 h gehalten.

### Kinetischer Datensatz

Die Aufnahme des kinetischen Datensatzes erfolgte in zwei Testläufen mit dem NiAl11-Katalysatorsystem. Im ersten Testlauf wurde der Temperaturbereich zwischen 180 und 240 °C mit einer Katalysatormasse von 75 mg vermessen, im zweiten 25 mg verwendet und der Temperaturbereich zwischen 250 und 340 °C untersucht. Die Verdünnung der Katalysatorschüttungen erfolgte mit der neunfachen Menge an gereinigtem SiC. Die verwendete Partikelgröße lag für den Katalysator bei 0.15 - 0.20  $\mu\text{m}$ . Zur Reduktion wurde der Katalysator unter einem 5% H<sub>2</sub> in Ar-Gemisch bei einer Katalysatorbelastung von  $130 \text{ NI g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  mit  $2 \text{ K min}^{-1}$  auf 485 °C erhitzt und dort für 11 h gehalten. Die Reduktion wurde auf ihre Vollständigkeit überprüft, indem der Wasserstoffverbrauch im MS kontrolliert wurde. Um während der Parametervariation eine stabile Aktivität zu garantieren, wurde der Katalysator bei 380 °C und einem Druck



von 7 bar<sub>abs</sub> einer Alterungsphase mit einer Dauer von 320 h unterzogen. Das Feedgas bestand während dieser Zeit aus einem molaren Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/Ar = 4/1/2,5/1,25/1,25 und wurde mit einer Katalysatorbelastung von 120 Nl g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> dosiert. Die Zusammensetzung der Mischung entspricht einem Produktgasgemisch, welches bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 55 % entsteht. Aus Vorversuchen ergab sich, dass diese Form der Alterung nötig ist, um einen Aktivitätsverlust des Katalysators während der Parametervariation zu vermeiden. Während der Alterungsphase und den anschließenden kinetischen Messungen wurde immer, mindestens alle 24 h, folgender Referenzpunkt angefahren, um die Katalysatordeaktivierung zu bestimmen:  $T_{\text{deak.}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{deak., abs.}} = 7 \text{ bar}$ ,  $\dot{Q}_{\text{deak.}} = 150 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  mit einer Feedzusammensetzung von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 4/1/5. Die während der kinetischen Messungen variierten Parameter sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

**Tabelle 3.2:** Untersuchte Parameterbereiche zur Ermittlung des kinetischen Datensatzes bestehend aus über 250 Messpunkten.

T [°C]	Feedgas		$\dot{Q}_{\text{Feed}}$ [Nl g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$p_{\text{abs}}$ [bar]	$m_{\text{Kat}}$ [g]
	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O			
180-240	0,25 - 4	-/-	36, 48	1 - 15	75
250-340	0,25 - 8	-/- oder 1/2	120, 150, 180	1 - 9	25

## 3.3 Charakterisierungsmethoden

### 3.3.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die qualitative und quantitative Analyse der Katalysatoren auf die Elementzusammensetzung wurde mittels ICP-OES an einem *SpectroFlame* des Typs *FTMOA81A* der Firma *Spectro Analytical Instruments* durchgeführt. Bei diesem Analyseverfahren wird die gelöste Probe in einer Zerstäubereinheit zusammen mit Argon als Trägergas in ein Aerosol überführt und anschließend in eine Plasmafackel geleitet. Aufgrund der hohen Temperaturen von bis zu 10000 °C und ein von außen angelegtes Magnetfeld, welches eine große Anzahl von Stößen der Atome innerhalb des Plasmas nach sich zieht, wird die Probe ionisiert. Die erhaltenen Ionen werden thermisch angeregt und emittieren beim Übergang vom Angeregten- in den Grundzustand charakteristische Strahlung mit einer definierten Wellenlänge. Die Intensität der Strahlung ist mit der Konzentration des Elements in der Probe korrelierbar. Die genaue Abhängigkeit wird

vor der Messung durch eine Kalibrierung festgestellt [124]. Zur Vorbereitung muss die zu untersuchende Probe vollständig gelöst werden. Dies geschieht entweder durch Lösen in konzentrierter  $\text{HNO}_3$  oder einem sauren Aufschluss mittels  $\text{KHSO}_4$ . Letzteres ist besonders für manganhaltige Proben erforderlich.

### 3.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Das Messprinzip der XRD beruht auf der Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an den Netzebenen kristalliner Feststoffe. Die Beugung der Röntgenstrahlung verhält sich dabei wie elektromagnetische Wellen und kann über die Bragg-Gleichung (3.3) beschrieben werden. Beugung erfolgt dann, wenn die Wellenlänge  $\lambda$  gleich dem Abstand der Netzebenen  $d_{hkl}$  ist. Konstruktive Interferenz stellt sich immer dann ein, wenn der Gangunterschied  $2d_{hkl}\sin\Theta$  ein Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  ist [125].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta \quad (3.3)$$

Das erhaltene Diffraktogramm ist für jede Kristallstruktur charakteristisch. Über Datenbanken (JCPDS) oder Literaturdaten können die vorhandenen Phasen identifiziert werden. Die Messungen erfolgen an einem *X'Pert Typ 3040660 MPD Pro DY 1467* von *Philips*, dessen Röntgenquelle eine  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  erzeugt. Vermessen wird der Bereich zwischen  $2\Theta = 5\text{-}70^\circ$ , wobei die Schrittweite  $0,017^\circ \text{ Schritt}^{-1}$  beträgt und die Aufnahmezeit  $95,6 \text{ Schritte min}^{-1}$ . Neben den Precusoren werden auch die kalzinierten Katalysatoren auf diese Weise analysiert. Die durch Reduktion aktivierten Katalysatoren werden im Bereich von  $2\Theta = 5\text{-}90^\circ$  vermessen. Zur Reduktion wird eine beheizbare und gasdurchströmte Zelle verwendet, welche mit  $4 \text{ K min}^{-1}$  unter einer  $5\% \text{ H}_2$  in  $\text{N}_2$ -Mischung auf  $485^\circ\text{C}$  aufgeheizt und dort für 8 h gehalten wird. Das Katalysatorbett wird darin von der Gasmischung überströmt, nicht durchströmt. Vor und nach der Reduktion werden die Proben zwischen  $2\Theta = 5\text{-}90^\circ$  mit einer Aufnahmezeit von  $63,7 \text{ Schritte min}^{-1}$  bei einer Schrittweite von  $0,017^\circ \text{ Schritt}^{-1}$  analysiert. Während der achtstündigen Haltezeit erfolgte stündlich eine Aufnahme des Messbereichs mit  $95,6 \text{ Schritte min}^{-1}$  bei gleichbleibender Schrittweite.

### 3.3.3 Physisorption

Das Prinzip der Physisorption wird zur Bestimmung der Gesamtoberfläche einer Feststoffprobe genutzt. Zusätzlich können aus den aufgenommenen Isothermen Porenradien, deren Verteilung und das Porenvolumen ermittelt werden. Zur Aufnahme der Isothermen wird auf der Probe ein inertes Gas, z.B. Stickstoff oder Argon, adsorbiert.

Die Bindung erfolgt durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen und ist unspezifisch im Hinblick auf die Zusammensetzung der Oberfläche. Da jedoch mit steigendem Druck in der Messzelle auch Mehrschichtadsorption stattfindet, wurde von *Brunauer, Emmett* und *Teller* [126, 127] eine Methode zur Bestimmung der Gesamtoberfläche entwickelt.

Um Adsorbate, vor allem Wasser, vor der eigentlichen Messung von der Oberfläche zu entfernen, werden die Katalysatoren bei 120 °C für 3 h unter Vakuum getrocknet. Anschließend wird das Probengefäß mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C abgekühlt und evakuiert. Zusätzlich wird in einer leeren, ebenso gekühlten, aber nicht evakuierten Zelle der Referenzdruck  $p_0$  gemessen. Der Druck  $p$  in der Messzelle wird nun schrittweise erhöht, vorgegebene  $p/p_0$ -Verhältnisse angefahren und für jede Stufe die dosierte Stickstoffmenge bestimmt. Ist ein Verhältnis von  $p/p_0 = 1$  erreicht, ist die Adsorption abgeschlossen. Zur Messung der Desorption wird das Verhältnis wieder stufenweise auf den Ausgangszustand verringert. Aus der Auftragung der Menge an dosiertem Stickstoff über das  $p/p_0$ -Verhältnis lässt sich die Gesamtoberfläche bestimmen. Da der Stickstoff nicht nur in Monolage auf der Oberfläche adsorbiert wird, verwendet man für die Auswertung nach Brunauer Emmett und Teller den linearen  $p/p_0$ -Bereich zwischen 0,05 und 0,30, um Monolagenbesetzung zu garantieren und einen Einfluss der Porenstruktur auszuschließen. Über den  $N_2$ -Atomdurchmesser kann so die Gesamtoberfläche der Probe nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{CV_0} + \frac{(C - 1)p}{CV_0p_0} = \eta + \alpha \frac{p}{p_0} \quad (3.4)$$

Dabei ist  $V_a$  das Gesamtvolumen,  $V_0$  das Monolagenvolumen,  $C$  die BET-Konstante und  $\frac{p}{p_0}$  der relative Druck. Trägt man nun  $\frac{p}{V_a(p_0 - p)}$  gegen  $\frac{p}{p_0}$  auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung  $\alpha = \frac{(C-1)}{CV_0}$ . Der Schnittpunkt mit der Y-Achse befindet sich bei  $\eta = \frac{1}{CV_0}$ . Das Volumen der Monolage wird mit  $V_0 = \frac{1}{\alpha + \eta}$  bestimmt und kann mit  $N_0 = \frac{pV_0}{k_B T}$  in die Anzahl der Moleküle umgerechnet werden. Mit der Fläche  $A_{N_2}$  die ein Molekül bedeckt erhält man die Gesamtoberfläche  $A$  [128]. Für Stickstoff beträgt diese bei -196 °C 0,16 nm<sup>2</sup>. Aus den erhaltenen Isothermen und vorhandenen Hysteresen sind Rückschlüsse auf Porenradien und deren Verteilung möglich, welche durch die DFT-Methode bestimmt wurden [78]. Die Messungen erfolgten an einer *NOVA 4000e* der Firma *Quantachrome*.

### 3.3.4 Chemisorption

Bei der Chemisorption wird, im Gegensatz zur Physisorption, die reduzierte und aktive Metalloberfläche vermessen. Zusätzlich lassen sich die Partikelgröße der Aktivkomponenten und die Dispersion des Katalysators bestimmen. Als Dispersion bezeichnet man

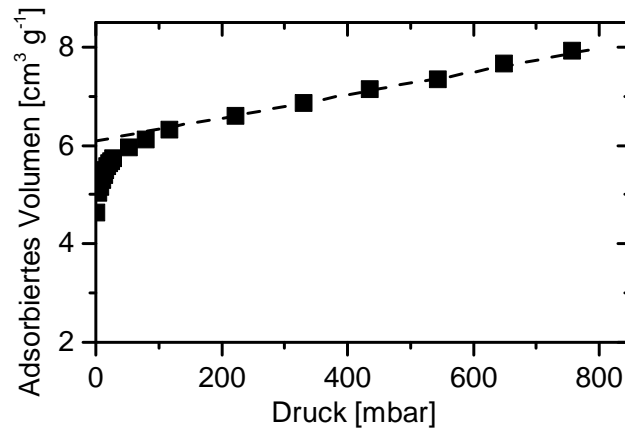
das Verhältnis zwischen der frei an der Oberfläche liegenden Masse an Aktivkomponente zur deren Gesamtmasse. Als Adsorptiv verwendet man ein Gas, welches selektiv mit der zu vermessenden Oberflächenspezies eine chemische Bindung eingeht. Bei den Nickelkatalysatoren wird neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid und Kohlendioxid verwendet. *Bartholomew und Pannell* [129, 130] zeigten für imprägnierte Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mittels der volumetrischen Methode, dass ein Wasserstoffatom genau mit einem Nickelatom eine Bindung eingeht bzw. zwei Nickelatome nötig sind, um ein Wasserstoffmolekül zu adsorbieren und die Adsorption dissoziativ verläuft. Der Stöchiometriefaktor  $\nu$  beträgt dann 2. Bestätigt wird diese Annahme durch die Norm DIN 66136-1 [131], welche ebenso ein atomares 1/1-Verhältnis annimmt. Die Genauigkeit der Messung kann aber durch Spillover-Effekte leicht eingeschränkt sein. Bei diesem Phänomen wandert dissoziiert Wasserstoff von den aktiven Metallzentren in den Träger des Katalysators. Folglich wird eine etwas zu hohe Menge an adsorbiertem Wasserstoff bestimmt [132].

Betrachtet man dagegen CO oder CO<sub>2</sub>, so kann nicht mehr von einer konstanten Stöchiometrie ausgegangen werden. Bei CO wurden neben linearen Bindungen ( $\nu = 1$ ), auch brückenbildende Bindungen ( $\nu = 2$ ) und Mehrfachbindungen ( $\nu = 3$ ) beobachtet [118]. CO wird dabei nicht dissoziativ adsorbiert. Ähnliches Verhalten wird bei der Adsorption von CO<sub>2</sub> an Metalloberflächen beschrieben. Über die CO<sub>2</sub>-Adsorption speziell auf Nickeloberflächen wird in der Literatur von verschiedenen Gruppen berichtet [133–136]. Bei der Methanisierungsreaktion geht man von einer Adsorption des CO<sub>2</sub> an den aktiven Metallzentren des Katalysators aus [36]. Grundsätzlich ist die Adsorption dort assoziativ oder dissoziativ mit der Aufspaltung in CO und O möglich. Auf reinem Nickel wurde sogar ein struktursensitiver Adsorptionsmechanismus, abhängig von der jeweiligen Netzebene, beschrieben [137, 138]: Dissoziativ (100), assoziativ (111) und beide Mechanismen auf der (110)-Ebene. *Freund und Messmer* [139] dagegen berichten, dass CO<sub>2</sub> im physisorbierten Zustand linear gebunden ist, im chemisorbierten Zustand dagegen als gewinkeltes CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>, welches mit dem Nickelatom wechselwirkt. Dieser teilweise negativ geladene, oberflächenkoordinierte Übergangszustand beruht vermutlich auf einem Elektronentransfer vom Nickelatom in das antibindende Orbital des CO<sub>2</sub>-Moleküls [139, 140]. *Wang et al.* [140] berechneten mittels DFT, dass bei den Ebenen mit kleinen Millerschen Indizes nur auf der (110)-Ebene eine Oberflächenbedeckung höher als 1/4 der Monolage thermodynamisch begünstigt. Insgesamt ergab sich für die CO<sub>2</sub>-Aktivierung durch Chemisorption folgende Adsorptionsreihenfolge: (110) > (100) > (111). Aufgrund seines aziden Charakters adsorbiert CO<sub>2</sub> bereitwillig auf oxidischen Metalloberflächen, wie beispielsweise MnO oder NiO, durch die Bildung ein- oder mehrzähliger Carbonate [138, 141].

Ferner wird über die CO<sub>2</sub>-Adsorption berichtet, dass es sich um einen aktivierten Prozess handelt [36, 142]. Dies bedeutet, dass die Adsorption kinetisch gehemmt ist und bei einer Erhöhung der Chemisorptionstemperatur auf 90 °C ein starker Anstieg der adsorbierten Menge zu beobachten ist. Jedoch ist zu bedenken, dass bei einer dissoziativen Adsorption die Bildung von Nickeltetracarbonyl Ni(CO)<sub>4</sub> oberhalb einer Temperatur von 40 °C wahrscheinlich ist [143]. Diese Substanz ist sehr toxisch und leicht flüchtig. Somit wird zum einen das Messergebnis durch Verlust an aktiven Metallzentren und Adsorptiv verfälscht, zum anderen lagert sich das Nickel anschließend in den nicht beheizten Anlagenteilen ab, da sich das Nickelcarbonyl bei Raumtemperatur wieder zersetzt. Daher wurde für die Messung der CO<sub>2</sub>-Chemisorption ebenfalls die Temperatur von 35 °C, wie bei der H<sub>2</sub>-Chemisorption, verwendet. Vorversuche mit dem NiAl11-Katalysator haben gezeigt, dass sich trotz der Variation der Equilibrierzeit zwischen zwei und 25 Minuten bei diesem Katalysator keine Änderung in der Menge an adsorbiertem CO<sub>2</sub> einstellt [144]. Zwar kann mit diesen Messbedingungen keine komplette Monolagenbedeckung garantiert werden, jedoch erhält man dennoch eine Auskunft über die CO<sub>2</sub>-Chemisorptionscharakteristik der verschiedenen Katalysatoren bei gleichbleibenden Bedingungen.

Vor der Reaktion wird die Probe zur Reduktion unter 5 % H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> mit 2 K min<sup>-1</sup> auf 485 °C aufgeheizt, dort für 6 h weiter überströmt und anschließend für 2 h evakuiert. Danach wird die Messzelle unter ständigem Evakuieren auf 35 °C abgekühlt und die Chemisorptionsmessung isotherm gestartet. Dazu wird der Druckbereich von Vakuum bis Atmosphärendruck stufenweise analysiert.

Um den angestrebten Druck in der Messzelle einzustellen, wird bei der verwendeten volumetrischen Methode eine aus dem Probenzellenvolumen berechnete Menge an Wasserstoff dosiert und anschließend eine Equilibrierzeit abgewartet. Die Zeit ist abhängig vom vermessenen System. Bei Wasserstoffadsorption sind zwei Minuten ausreichend, für CO<sub>2</sub> werden zehn Minuten verwendet. Wird nach der Equilibrierzeit der angestrebte Druck in der Messzelle nicht erreicht, da die Gasmoleküle an der Oberfläche adsorbiert wurden und somit nicht zum Druckanstieg in der Messzelle beitragen, wird der Dosiervorgang wiederholt. Ist der Druck erreicht, wird die dosierte Adsorptivmenge protokolliert und der nächste Messpunkt angefahren. Aus der Auftragung von adsorbierter Menge über dem Druck, wie in Abbildung 3.7 für den NiAl11-Katalysator gezeigt, ergibt sich der typische Verlauf der kombinierten Kurve aus Chemisorption und Physisorption. Da diese beiden immer zusammen auftreten, muss zur Bestimmung des rein chemisorbierten Volumens der lineare, physisorptionsabhängige Teil der Kurve oberhalb von 150 mbar zur Y-Achse hin extrapoliert werden. Das chemisorbierte Volumen ergibt



**Abbildung 3.7:** Messdaten der Chemisorption des NiAl11-Katalysators.

sich aus dem Schnittpunkt. Die Berechnung der Oberfläche erfolgt gemäß DIN 66136-1 [131] nach folgender Gleichung:

$$A_{sp} = n_{ads} \cdot \nu \cdot A_i \quad (3.5)$$

Die spezifische Oberfläche  $A_{sp}$  ergibt sich dabei aus der Anzahl der adsorbierten Moleküle  $n_{ads}$  und der Querschnittsfläche  $A_i$  der aktiven Spezies ( $A_{Ni} = 6,49 \text{ \AA}$ ).  $\nu$  ist der Stöchiometriefaktor, welcher angibt, wie viele aktive Metallatome an der Oberfläche von einem Gasmolekül bedeckt werden. Im Falle des Wasserstoffes auf Nickel ist  $\nu = 2$ . Um die Dispersion  $Di$  zu bestimmen, wird die Gleichung

$$Di = \frac{n_{ads} \cdot \nu \cdot M}{\omega} \quad (3.6)$$

verwendet.  $M$  repräsentiert darin die molare Masse der Aktivkomponente und  $\omega$  deren Gewichtsanteil. Die durchschnittliche Partikelgröße  $d$  lässt sich über folgende Formel bestimmen:

$$d = \frac{\omega \cdot f}{A_{sp} \cdot \rho} \quad (3.7)$$

Neben der Dichte  $\rho$  wird der Formfaktor  $f = 6$  für sphärische Partikel verwendet. Die Messungen wurden mit einer *Autosorb1C* der Firma *Quantachrome* durchgeführt, zur Kalibrierung ein Standardkatalysator verwendet (2% Pt auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 3.3.5 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Bei der TPR wird eine definierte Menge an Katalysator im Festbett mit einer reduktiven Gasmischung durchströmt und zeitgleich die Temperatur linear erhöht. Als Reduktivgas wird oft mit Argon oder Stickstoff verdünnter Wasserstoff verwendet, Kohlenmonoxid findet ebenso verbreitet Anwendung. Am Austritt des Reaktors wird der Verbrauch an Wasserstoff oder die entstandene Menge an Wasser bestimmt, um so Rückschlüsse auf die Reduktionsstufe des Katalysators ziehen zu können. Aus der Lage der Signale im TPR-Profil lassen sich Hinweise auf die chemische Umgebung und den Zustand der Spezies schließen [78]. Für die TPR-Messungen werden 50 mg Katalysator mit einer 5 % H<sub>2</sub> in Ar-Mischung überströmt und die Temperatur mit 2 K min<sup>-1</sup> von Raumtemperatur auf 750 °C aufgeheizt. Im MS wird das Produktgas auf die Komponenten H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> analysiert. Bei der Reduktion wird das Nickeloxid nach folgender Gleichung reduziert.



Die Messungen wurden am kinetischen Messstand, beschrieben in Abschnitt 3.2.1, durchgeführt.

### 3.3.6 Thermogravimetrische Analyse (TG)

Bei der TG wird die Massenänderung des Katalysators in Abhängigkeit eines definierten Temperaturprofils gemessen. Der im Ofen positionierte Probeniegel wird dazu mit einer Feinwaage gekoppelt. Zusätzlich kann mittels Differenz-Thermoanalyse gemessen werden, ob die Massenänderung exotherm oder endotherm verläuft. Durch ständiges Überströmen mit Gas werden freigesetzte Verbindungen in ein Massenspektrometer transportiert und analysiert. Die Messungen wurden an einer Thermowaage des Typs *STA 409 C* der Firma *Netzsch* durchgeführt. Die Analyse des Gasstroms erfolgte durch ein *OmniStar GSD 301* Massenspektrometer der Firma *Pfeiffer*. Zur Kalibrierung kam ein Calciumoxalatstandard zum Einsatz.

Zur Analyse wurden 20 - 30 mg der Probe in einen zuvor erhitzten Keramiktiegel eingewogen, in die TG eingebaut und diese anschließend mit der verwendeten Gasmischung gespült. Dabei handelte es sich zum einen um ein H<sub>2</sub>/Ar = 1/2-Gemisch und zum anderen um reines Argon. Die Katalysatoren wurden in einer jeweils neuen Einwaage unter beiden Gasen gemäß dem in Tabelle 3.3 aufgeführten Temperaturprogramm analysiert.

**Tabelle 3.3:** Temperaturprogramm der TG-Messroutine.

Schritt	$\dot{V}_{\text{Gas}}$ [l min <sup>-1</sup> ]	$T_{\text{Ziel}}$ [°C]	Aufheizrate [K min <sup>-1</sup> ]	Haltezeit [min]
1	70	25	-	30
2	70	1000	4	-
3	70	1000	-	30
4	70	25	15	-

### 3.3.7 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

TPD-Messungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, die aktive Metalloberfläche in-situ zu bestimmen. Dazu wurden 50 mg Katalysator unverdünnt in ein Festbett eingebaut und wie oben beschrieben unter 5 % Wasserstoff in Argon bei 475 °C reduziert und im Argonstrom abgekühlt. Anschließend wurde der reduzierte Katalysator bei 40 °C mit reinem Wasserstoff für 15 min überströmt, gefolgt von einer weiteren Abkühlung unter Argon. Anlagentechnisch bedingt war nur ein Abkühlung auf 15 °C möglich, während aus anderen Anwendungen eine Abkühlung auf -196 °C z.B. bei Cu-TPDs bekannt ist [145]. Ist die Starttemperatur erreicht, wurde das Festbett mit einer konstanten Aufheizrate von 6 K min<sup>-1</sup> auf 550 °C erhitzt. Im MS wurde dabei der Verlauf des Wasserstoffsignals protokolliert. Nach Erreichen der Zieltemperatur erfolgte eine Kalibrierung mit 2 % Wasserstoff in Argon. Aus dieser und den im MS integrierten Flächen der Wasserstoffpeaks kann die adsorbierte Wasserstoffmenge bestimmt werden und damit gemäß der Berechnungen zur Chemisorption (Abschnitt: 3.3.4) die aktive Oberfläche.

### 3.3.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie trifft im Ultrahochvakuum (UHV) Röntgenstrahlung auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe, wobei die Eindringtiefe bei 1-10 μm liegt. Dabei werden Elektronen, als Primärelektronen bezeichnet, aus den Orbitalen herausgeschlagen. Ein Detektor misst die Anzahl der freigesetzten Primärelektronen und deren kinetische Energie. Aus der Differenz zwischen der Energie der Röntgenstrahlung und der kinetischen Energie der detektierten Elektronen ergibt sich die Bindungsenergie der herausgelösten Elektronen. Diese ist charakteristisch für jedes Element und dessen Oxidationsstufe. Man erhält ebenso, abhängig von der Spinrichtung der Elektronen, unterschiedliche Signale für ein Orbital, z.B. erhält man das 2p<sub>1/2</sub> und das 2p<sub>3/2</sub> Signale für die Elektronen der p-Schale. Bei der Relaxation wird der freie



Platz im Orbital von Elektronen aus einer äußeren Schale wieder eingenommen. In 1 % der Fällen nutzt die dabei frei werdende Energie ein drittes Elektron, um das Fermi Level zu überschreiten und die Atomhülle zu verlassen. Diese Elektronen, als Augerelektronen bezeichnet, werden ebenfalls detektiert [146].

Durch einen Vergleich der erhaltenen Spektren mit Literaturdatenbanken lassen sich viele Oberflächenspezien identifizieren. Zur Vorbehandlung werden die zu analysierenden Katalysatoren bereits als Precursor in 1x1 cm große Pellets gepresst, anschließend das Pellet kalziniert und kurz vor dem Einbau im XPS auf dem Probenhalter mit einem Kupferklebeband befestigt. Als Röntgenquelle dient eine Al-K<sub>α</sub>-Quelle, welche Röntgenstrahlung mit einer diskreten Energie von 1486,6 eV aussendet. Die Passenergie, welche die Genauigkeit der Geschwindigkeitsverteilung der eingestrahlten Röntgenstrahlen einstellt, wurde mit E<sub>pas</sub> = 100 eV gewählt. Je niedriger dieser Wert ist, umso enger ist die Verteilung. Dies wirkt sich in schärferen Peaks aus, deren Höhe allerdings im Vergleich zu höheren Passenergien niedriger ist.

## 3.4 Aufbau eines kinetischen Modells

### 3.4.1 Herleitung der Geschwindigkeitsgleichungen

Um kinetische Parameter eines Modells aus experimentellen Daten abzuschätzen ist der Potenzansatz (Power Law, PL) der einfachste Ansatz. Dieses Modell berücksichtigt in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung nur die Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Kohlendioxid.

$$\text{PL :} \quad r = k \cdot p_{\text{H}_2}^{n_{\text{H}_2}} \cdot p_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}} \left( 1 - \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2} K_{eq}} \right) \quad (3.9)$$

Das Modell wird ebenso verwendet, die Reaktionsordnungen der Edukte in Abhängigkeit der Feedgaszusammensetzung zu bestimmen. Um einen Inhibierungsfaktor durch Wasser mit einzubeziehen, wird das Modell um einen Parameter erweitert (PL-H<sub>2</sub>O).

$$\text{PL-H}_2\text{O :} \quad r = k \cdot \frac{p_{\text{H}_2}^{n_{\text{H}_2}} \cdot p_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}}} \left( 1 - \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2} K_{eq}} \right) \quad (3.10)$$

Inhibierung durch adsorbiertes Wasser (PL-WI) oder adsorbiertes Hydroxid (PL-HI) können empirisch durch folgende 6-parametrische Gleichungen dargestellt werden.

$$\text{PL-WI :} \quad r = k \cdot \frac{p_{\text{H}_2}^{n_{\text{H}_2}} \cdot p_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}}}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \left( 1 - \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2} K_{eq}} \right) \quad (3.11)$$

$$\text{PL-HI : } \quad r = k \cdot \frac{p_{\text{H}_2}^{n_{\text{H}_2}} \cdot p_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}}}{1 + K_{\text{OH}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}} \left( 1 - \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2} K_{eq}} \right) \quad (3.12)$$

Alle Geschwindigkeits- und Adsorptionskonstanten werden durch einen Arrheniusansatz ausgedrückt, alle Adsorptionskonstanten folgen der van't Hoff'schen Gleichung.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.13)$$

$$K_x = K_{x,0} \exp\left(-\frac{\Delta H_x}{RT}\right) \quad (3.14)$$

Während der Parameterabschätzung wird eine Parametrisierung der Gleichungen nötig, um die Korrelation zwischen präexponentiellem Faktor und Aktivierungsenergie bzw. Adsorptionsenthalpie zu minimieren.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT} \left[ \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right]\right) \quad (3.15)$$

$$K_x = K_{x,0} \exp\left(\frac{\Delta H_x}{RT} \left[ \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right]\right) \quad (3.16)$$

Die Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modelle (LHHW) werden analog zu dem Vorgehen von *Weatherbee und Bartholomew* [94] aus den in Tabelle 2.4 vorgestellten Mechanismen abgeleitet. Ein ähnliches Vorgehen verfolgten *Kopyscinyki et al.* [147, 148] für die CO-Methanisierung. Basierend auf den beiden Mechanismen wurden, durch Variation des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und der Annahme von Irreversibilität einiger Reaktionsschritte, über 20 verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen abgeleitet. Die genaue Herleitung der Gleichungen kann in [149] nachvollzogen werden.

Die verschiedenen Modelle werden durch den Bartlett's  $\chi^2$ -Test unterschieden. Dabei werden die Abweichungen zwischen den vorhergesagten und den gemessenen Werten aller Modelle auf ihre Übereinstimmung überprüft. Das Modell mit der schlechtesten Übereinstimmung wird dann verworfen. Dies wird solange wiederholt, bis nur noch ein Modell übrig bleibt. Die kritischen  $X_c^2$ -Werte werden gemäß [150, 151] berechnet und mit den tabellierten  $X_t^2$  verglichen. Die tabellierten Werte besitzen dabei die gleiche Anzahl an Freiheitsgraden mit einem Wahrscheinlichkeitslevel von 95 %. Die Anzahl der Freiheitsgrade berechnet sich aus der Differenz zwischen Anzahl der Experimente und der Anzahl der Parameter.

### 3.4.2 Implementierung

Zur Implementierung wird die Kinetik in das Modell eines ideal durchströmten Rohrreaktors eingebaut, im Englischen als „plug flow reactor“ (PFR) bezeichnet, dessen mathematische Beschreibung mit folgender gewöhnlicher Differenzialgleichung geschieht:

$$\frac{d\dot{n}_i}{dm} = \nu_i \cdot r \quad (3.17)$$

Dabei ist  $\dot{n}_i$  der Stoffmengenstrom der Komponente  $i$ ,  $m$  die Katalysatormasse,  $\nu_i$  der stöchiometrische Koeffizient und  $r$  die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Integration über die Katalysatormasse wird das exakte Festbettvolumen überflüssig, da die Integrationsgrenzen direkt auf die Masse der Katalysatorprobe bezogen werden. Die Lösung der Differenzialgleichung und das Abschätzen der Parameter wurde in *Athena Visual Studio*<sup>®</sup> durchgeführt. Zur Parameterabschätzung wird die quadrierte Summe der Residuen der integralen Methanbildungsgeschwindigkeit zwischen Modell und Experiment minimiert.

# 4 Ergebnisse und Diskussion: Katalysatorsynthese und Aktivitätsbestimmung

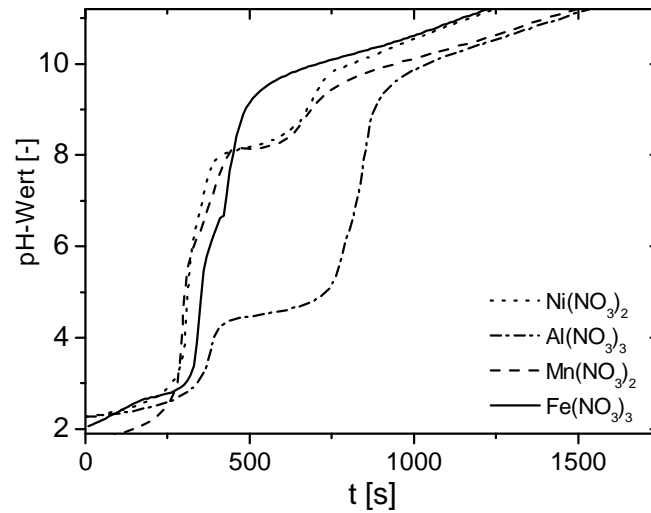
## 4.1 Vorversuche zur Synthese

### Trübungstitation

Durch Trübungstitation konnte vor der Synthese der nötige pH-Wert zur Fällung der gelösten Metallnitrats bestimmt werden. Dazu wurde 1 l Wasser vorgelegt, mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert, 10 ml der zu untersuchenden Metallnitratlösung zugegeben, anschließend mit  $4 \text{ ml min}^{-1}$  das Fällungsreagenz zudosiert und kontinuierlich der pH-Wert bestimmt. Als Ausgangsstoffe kamen einmolare Lösungen der jeweiligen Nitrats zum Einsatz ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Als Fällungsreagenz diente eine volumengleiche Mischung aus den Lösungen 0.5 M NaOH und 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , zu deren Dosierung ein *Titrino-Autotitrator 716DMS* der Firma *Methrom* verwendet wurde. Als Ergebnis zeigte sich, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, dass ein pH-Wert von 9 nötig ist, um alle Metalle ausfällen zu können. Wird bei der Titration der Fällungs pH-Wert erreicht, so ist dies visuell durch Bildung eines Niederschlags und ebenso durch eine Stufe im Titrationsverlauf zu erkennen. Dabei bildet die weiterhin kontinuierlich zugegebene Fällungslösung mit den gelösten Metallatomen carbonat- und hydroxidhaltige Verbindungen, welche als Niederschlag ausfallen. Für die Elemente Nickel, Eisen und Mangan ist jeweils ein pH-Wert von  $> 8$  nötig. Das Aluminiumnitrat fällt zwar schon bei einem pH-Wert von 4,1 aus, jedoch bleibt der Niederschlag mit zunehmender Basizität erhalten. Letzteres ist ebenso für die anderen untersuchten Metalle zu beobachten.

### Syntheseparameter

Eine erste Versuchsreihe mit einem äquimolaren NiAl-Katalysator, unter Variation von Fällungstemperatur, Fällungsmittel, Kalzinierstemperatur und Alterungsdauer, diente dazu die optimalen Parametereinstellungen für die Synthese zu finden. Die weiteren



**Abbildung 4.1:** Ergebnisse der Trübungstiteration zur Ermittlungen des pH-Werts für die Fällung der Katalysatoren.

Parameter beruhen auf der Literaturvorschrift nach *Abelló et al.* [34]. Die im Detail variierten Parameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Für das Fällungsmittel wurde

**Tabelle 4.1:** Bezeichnung und Zusammensetzung der hergestellten Katalysatoren in den Vorversuchen: Ni/Al = 1/1

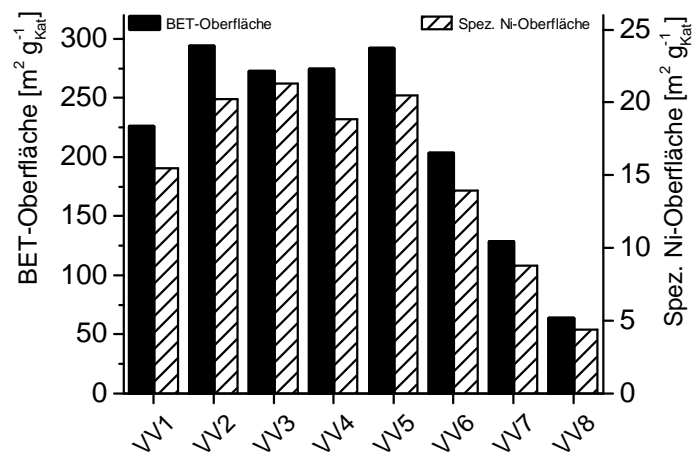
Bezeichnung	Fällungsreagenz	Alterungs- dauer [h]	pH- Wert	$T_{\text{Fällung}}$ [°C]	$T_{\text{Kalz.}}$ [°C]
VV1	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	9	30	450
VV2	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	9	30	450
VV3	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	17	9	30	450
VV4	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	72	9	30	450
VV5	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	17	9	65	450
VV6	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	17	9	30	450
VV7	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	17	9	30	600
VV8	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	17	9	30	800

neben einer volumengleichen, jeweils 0,5 M NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ebenso eine 0,5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung verwendet. Die Alterungsdauer lag zwischen 0 und 72 h, die Rührkesseltemperatur bei 30 oder 65 °C. Beim Kalzinieren wurden die Temperaturen 450, 600 und 800 °C untersucht, alle weiteren Syntheseparameter gemäß der Vorschrift

in Abschnitt 3.1 eingestellt und nicht variiert. Um den Einfluss der Parameter festzustellen, folgte der Synthese eine Charakterisierung mittels Stickstoffphysisorptionsmessung und Wasserstoffchemisorption.

### Charakterisierung der Vorversuche

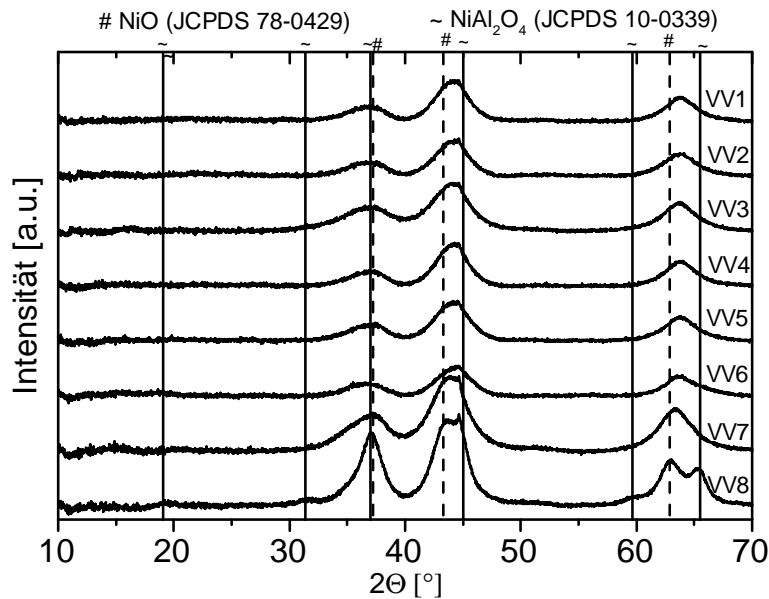
In Abbildung 4.2 sind die Ergebnisse der BET- und Chemisorptionsanalysen dargestellt. Betrachtet man die Katalysatoren VV1 bis VV4, welche sich in der Alterungsdauer unterscheiden, so wird klar, dass mit zunehmender Alterungsdauer die spezifische Nickeloberfläche anfänglich bis zu einem Betrag von  $21,3 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  zunimmt, jedoch ab einer Alterungsdauer  $> 17 \text{ h}$  wieder leicht abnimmt. Für die BET-Gesamtoberfläche der Katalysatoren lässt eine Zunahme mit der Alterungszeit erkennen, jedoch wird der größte Wert bereits nach 5 h erreicht. Danach stellt sich eine Gesamtoberfläche von ca.  $275 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  ein. Vergleicht man VV3 mit VV5, um einen Eindruck über den Einfluss der



**Abbildung 4.2:** BET- und Chemisorptionsergebnisse der Vorversuche.

Fällungstemperatur zu bekommen, so wird deutlich, dass diese eine eher untergeordnete Rolle spielt. Die analysierten Oberflächen weichen nur geringfügig voneinander ab. Die Änderung des Fällungsmittel auf  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in VV8 zeigt eine deutliche Verringerung der Oberflächen. Ebenso wird durch das geänderte Fällungsmittel der Einbau von Nickel in das Katalysatorsystem inhibiert. Aus der Elementaranalyse ergab sich, dass das Ni/Al-Verhältnis für alle Katalysatoren aus den Vorversuchen zwischen 0,91 und 1 liegt. Die einzige Ausnahme stellt VV6 mit einem Ni/Al-Verhältnis von 0,66 dar. Betrachtet man den Einfluss der Kalziniertemperaturen in VV7 und VV8, so zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur die Oberflächen kleiner werden. Der Grund hierfür liegt in der Ausbildung von  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Spinellstrukturen, welche für die Katalysatoren

VV1-VV6 nicht gebildet werden. Erkennen lässt sich dies in den zugehörigen XRD-Spektren (vgl. Abbildung 4.3). Für die Katalysatoren VV1-VV6 ist weder ein Einfluss



**Abbildung 4.3:** XRD-Spektren der kalzinierten Katalysatoren aus der Vorversuchsreihe.

der Alterungszeit noch eine signifikante Änderung der Reflexe durch die Fällungstemperatur oder das Fällungsmittel erkennbar. Lediglich die Kalziniertemperatur lässt einen Einfluss auf die Morphologie der Katalysatoren erkennen. Dies wird im Abschnitt 5.3.1 ausführlich erläutert.

Mit dem Ziel, einen Katalysator mit möglichst hoher spezifischer Nickeloberfläche zu erhalten, wurde für die nachfolgenden Synthesen die Rührkesseltemperatur auf 30 °C festgelegt, die Alterungsdauer auf 17 h, die Kalziniertemperatur auf 450 °C und die volumengleiche Mischung aus NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Fällungsreagenz ausgesucht. Grundsätzlich ist sicherlich eine weitere Verbesserung der Leistungscharakteristik der Katalysatoren allein durch die Optimierung der Syntheseroute möglich. Aufgrund der zahlreichen Parameter ist ein zielgerichteter Ansatz mit statistischer Versuchsplanung notwendig. Dies geht jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

## 4.2 Synthese von reinen und promotierten Nickel-Aluminium-Katalysatoren

Nach der Vorversuchsreihe wurden die in Tabelle 4.2 aufgeführten Katalysatoren gemäß der Synthesevorschrift in Abschnitt 3.1 durch Co-Fällung hergestellt. Mittels ICP-OES

erfolgte anschließend eine qualitative und quantitative Analyse der kalzinierten Katalysatoren auf deren Elementzusammensetzung. Die Ergebnisse sowie die Benennung der Katalysatoren sind ebenso in Tabelle 4.2 aufgeführt. Ausgehend vom äquimolaren NiAl11-Katalysator aus den Vorversuchen wurden verschiedene Ni/Al-Verhältnisse synthetisiert. Des Weiteren erfolgte eine Promotierung des NiAl11-Katalysators mit verschiedenen Gewichtsanteilen an Mangan, Eisen oder der Kombination der beiden.

Für die Gruppe der nicht promotierten Nickel-Aluminium-Katalysatoren wird deutlich, dass sich das in der Synthese eingesetzte molare Ni/Al-Verhältnis auch im späteren kalzinierten Katalysator nahezu wiederfindet. Der Einbau von Nickel wird leicht dem Einbau von Aluminium vorgezogen. Daher sind die über die ICP-Analyse bestimmten Ni/Al-Verhältnisse leicht höher als die in der Synthese angestrebten. Für die promotierten Katalysatoren ergibt sich, dass das gewünschte molare Ni/Al-Verhältnis von 1/1 mit einer Abweichung von  $\pm 5\%$  nahezu immer erreicht wird. Grundsätzlich lässt sich kein systematischer Einfluss der Elemente Eisen und Mangan auf das Ni/Al-Verhältnis erkennen. Vergleicht man die Ergebnisse für die reinen Ni/Al-Katalysatoren mit den Literaturdaten von *Abelló et al.* [34] oder von *Kruissink et al.* [152], so erhalten die Autoren für vergleichbar hergestellte Katalysatoren ebenso ein leicht erhöhtes Ni/Al-Verhältnis.

Vergleicht man die geplanten Fe/Ni- bzw. Mn/Ni-Verhältnisse mit den tatsächlich erhaltenen, so ergibt sich, dass bei beiden der Einbau des Promotors nicht vollständig erfolgt. Die eingesetzten Verhältnisse sind leicht höher, als die tatsächlich erhaltenen. Dies gilt sowohl für die alleinige Mangan bzw. Eisenzugabe als auch für die Fälle der kombinierten Zugabe. In der Literatur finden sich für co-gefällte Katalysatorsysteme nur Daten zu NiFeAl-Katalysatoren [73]. Dort konnte das geplante Ni/Fe-Verhältnis in der Synthese erreicht und kein verringerter Einbau von Eisen beobachtet werden. Dies könnte aber auf Unterschiede in der Syntheseroute zurückgeführt werden, da ein pH-Wert von 7 für die Fällung verwendet wurde und die Alterungszeit nur 1 h betrug.

Da die thermogravimetrische Analyse mit einem MS gekoppelt wurde, konnte zusätzlich die Information gewonnen werden, dass sich der zum Ausgleich der Bilanz nötige Massenanteil nicht nur durch Sauerstoff erklären lässt. Während den dort durchgeführten Reduktionen konnte sowohl die Desorption von Wasser unterhalb der Reduktionstemperatur als auch die Freisetzung von  $\text{CO}_2$  beobachtet werden. Da sich diese Stoffe auch bei einer Reduktion bildeten, bei der die Kalzinierung direkt davor durchgeführt wurde und der Katalysator in der Zwischenzeit keinen Umgebungskontakt hatte, kann es sich nicht um aus der Luft angelagerte Adsorbate handeln. Vermutlich handelt es sich um stark gebundene Spezies, die beim Kalzinieren nicht vollständig entfernt werden oder beim Abkühlen wieder reabsorbieren. Allein ein Aufheizen in Argon lässt die Masse der Katalysatoren um ca. 18% abnehmen. Da dies aber für alle Katalysatoren



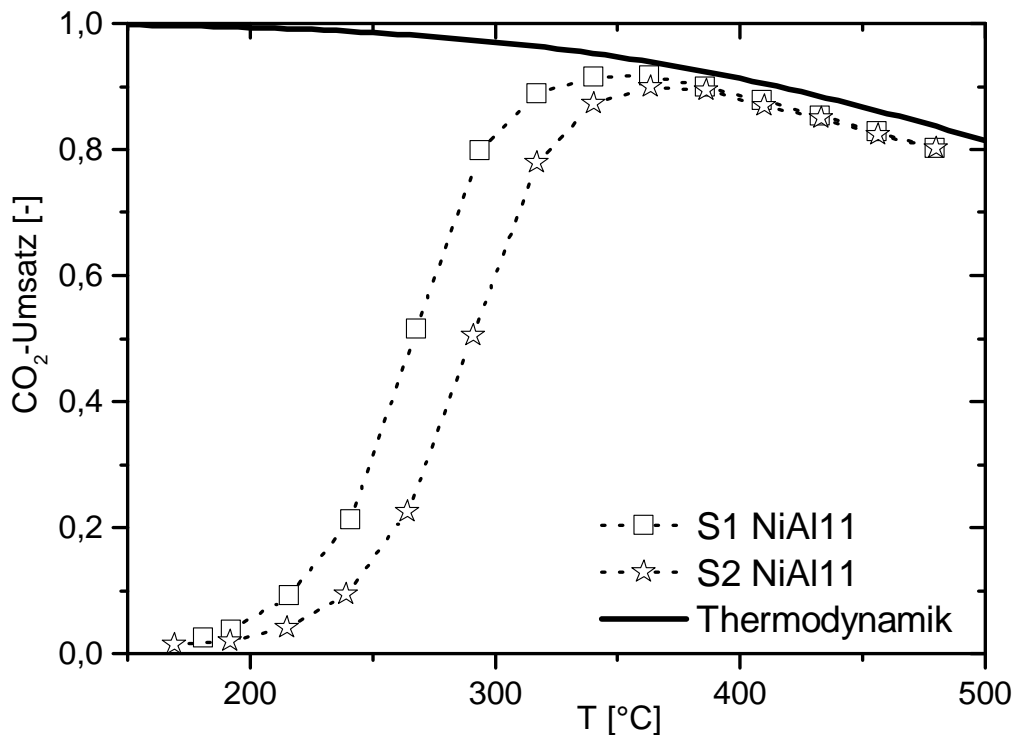
Tabelle 4.2: Bezeichnung und Zusammensetzung der hergestellten Katalysatoren.

Bezeichnung	Eingesetzte Mengen (molar)				Zusammensetzung aus ICP [gew. %]				Molares Verhältnis aus ICP				
	Ni	Al	Fe	Mn	Ni	Al	Fe	Mn	Ni/Al	Fe/Ni	Mn/Ni		
NiAl10	1	-	-	-	78,6	-	-	-	-	-	-	-	-
NiAl51	5	1	-	-	61,2	1,05	-	-	5,49	-	-	-	-
NiAl31	3	1	-	-	57,4	2,58	-	-	3,43	-	-	-	-
NiAl11	1	1	-	-	42,0	17,6	-	-	1,1	-	-	-	-
NiAl13	1	3	-	-	24,3	39,3	-	-	0,37	-	-	-	-
NiAl15	1	5	-	-	17,1	44,0	-	-	0,23	-	-	-	-
NiAl01	-	1	-	-	-	52,0	-	-	-	-	-	-	-
NiFe2	1	1	0,03	-	40,0	19,4	1,73	-	0,95	0,02	-	-	-
NiFe4	1	1	0,11	-	39,7	19,4	4,29	-	0,94	0,05	-	-	-
NiFe7	1	1	0,18	-	39,6	17,3	6,94	-	1,05	0,08	-	-	-
NiFe10	1	1	0,26	-	36,1	17,9	10,1	-	0,93	0,14	-	-	-
NiMn1	1	1	-	0,03	37,8	18,0	-	1,33	0,99	-	0,02	-	-
NiMn4	1	1	-	0,11	38,9	18,2	-	3,73	0,98	-	0,05	-	-
NiMn6	1	1	-	0,18	36,3	15,5	-	6,05	1,08	-	0,08	-	-
NiMn8	1	1	-	0,26	31,9	15,2	-	8,25	0,97	-	0,13	-	-
NiMn11	1	1	-	0,35	34,0	16,2	-	10,8	0,97	-	0,16	-	-
Fe2Mn6	1	1	0,03	0,18	38,4	16,1	1,67	6,56	1,10	0,02	0,08	-	-
Fe4Mn6	1	1	0,11	0,18	38,9	16,6	4,07	6,43	1,07	0,05	0,08	-	-
Fe6Mn1	1	1	0,18	0,03	37,2	16,0	6,52	1,31	1,07	0,09	0,02	-	-
Fe6Mn3	1	1	0,18	0,11	34,7	13,3	6,33	3,37	0,98	0,09	0,05	-	-
Fe6Mn6	1	1	0,18	0,18	33,6	16,2	6,68	5,45	0,96	0,10	0,08	-	-

zu beobachten ist, können die verschiedenen Systeme dennoch miteinander verglichen werden.

### 4.3 Aktivitäts- und Stabilitätsbestimmungen in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Um die hergestellten Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung unterscheiden zu können, wurden alle Katalysatoren der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Prüfprozedur unterzogen. Als Ergebnis erhält man zwei Umsatz-Temperatur-Kurven, wobei die erste Kurve (S1) nach 24 h Reaktionszeit (TOS) bei 260 °C und die zweite Kurve (S2) nach einer, auf die S1 folgenden Alterungszeit von 40 h bei 500 °C gemessen wird. In Abbildung 4.4 ist exemplarisch das Ergebnis für den Katalysator NiAl11 dargestellt, sowie die angewendeten Versuchsbedingungen aufgeführt. Der Verlauf von S1 zeigt, dass bis zu einer Temperatur von ca. 220 °C der Umsatz



**Abbildung 4.4:** Umsatz-Temperaturkurven des NiAl11-Katalysators:

$$\dot{Q} = 150 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}, \text{ H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 4/1/5, m_{\text{Kat}} = 25 \text{ mg}, \\ m_{\text{Kat}}/m_{\text{SiC}} = 1/9, p_{\text{abs}} = 8 \text{ bar}.$$

mit steigender Reaktionstemperatur nur gering zunimmt. Erhöht man die Temperatur weiter, so erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit soweit, dass ein wesentlich steilerer

Anstieg der Umsatzkurve zustande kommt. Die aufgrund der hohen Exothermie freiwerdende Reaktionsenthalpie trägt zur Erwärmung des Katalysatorfestbetts bei und erhöht dadurch die Reaktionsgeschwindigkeiten. Wichtig ist darum, dass das Siliziumcarbid, welches als Inertmaterial und Wärmeleitmedium die Katalysatorschüttung verdünnt, für eine einheitliche Temperatur im Festbett sorgt und diese Temperatur über ein Thermoelement gemessen werden kann. Eine Hotspotbildung kann dadurch nahezu ausgeschlossen werden. Würde ein Hotspot auftreten, so läger der gemessene Umsatz auf der berechneten Gleichgewichtskurve, wobei als Bezugstemperatur die Hotspottemperatur verwendet werden muss.

Nähert sich bei weiterer Temperaturerhöhung der Umsatz an den Gleichgewichtsumsatz an, so gibt es keinen scharfen Übergang in die Gleichgewichtslage, sondern die Messkurve nähert sich dem Gleichgewicht asymptotisch. Dies ist auf eine Inhibierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die entstehenden Produkte Methan und Wasser zurückzuführen (vgl. Abschnitt 6). Im weiteren Temperaturverlauf ergibt sich eine geringfügige Abweichung zwischen der Gleichgewichtslage und den gemessenen Umsatzwerten. Ein Grund hierfür liegt darin, dass die Gleichgewichtslage für ein exaktes H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 4/1 berechnet wurde. Wie schon im Abschnitt 2.1 zur Thermodynamik beschrieben, verschiebt sich die Gleichgewichtslage in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnisses. Schon eine geringe Abweichung vom 4/1-Verhältnis im Feedgas kann eine Differenz zwischen Messdaten und Berechnung zur Folge haben. Ein weiterer Grund könnten auch in einer leichten Vergiftung des Katalysators durch die Ablagerung von Kohlenstoff oder in der Bildung von sehr geringen Hotspots liegen.

Betrachtet man in Abbildung 4.4 die zweite Kurve, so wird deutlich, dass bei S2 eine Verringerung der Katalysatoraktivität durch die Verschiebung der Temperatur-Umsatzkurve zu höheren Temperaturen gemessen werden konnte. Der grundsätzliche Verlauf der Kurve bleibt jedoch gleich. Der Abstand zwischen den beiden Kurven dient als Maß für die Stabilität des Katalysators. Dazu wird die Temperatur T<sub>50</sub>, welche nötig ist, um 50% Kohlendioxid umzusetzen, an den Kurven S1 und S2 bestimmt und das Verhältnis T<sub>50,S1</sub>/T<sub>50,S2</sub> berechnet.

Vergleicht man alle S1-Kurven der reinen NiAl-Katalysatoren (Abbildung 4.5), so ergibt sich, dass mit zunehmendem Nickelanteil die Aktivität der Katalysatoren erhöht wird und nach 24 h Einlaufzeit folgende Reihenfolge entsteht: NiAl15 < NiAl13 < NiAl11 < NiAl31 ≈ NiAl51. Messungen, welche die initiale Methanisierungsaktivität der Katalysatoren ohne die 24-stündige Einlaufphase bestimmt haben, bestätigen diesen Trend (vgl. Abschnitt 5.6.1). Dort finden sich noch signifikante Unterschiede in der Aktivität von NiAl51 > NiAl31. Jedoch zeigt NiAl51 in Abbildung 4.5, dass nach der kurzen Einlaufdauer von 24 h die Aktivität der Katalysatoren NiAl51 und NiAl31 bereits nahezu identisch ist, da die Stabilität des Katalysators NiAl51 geringer ist.

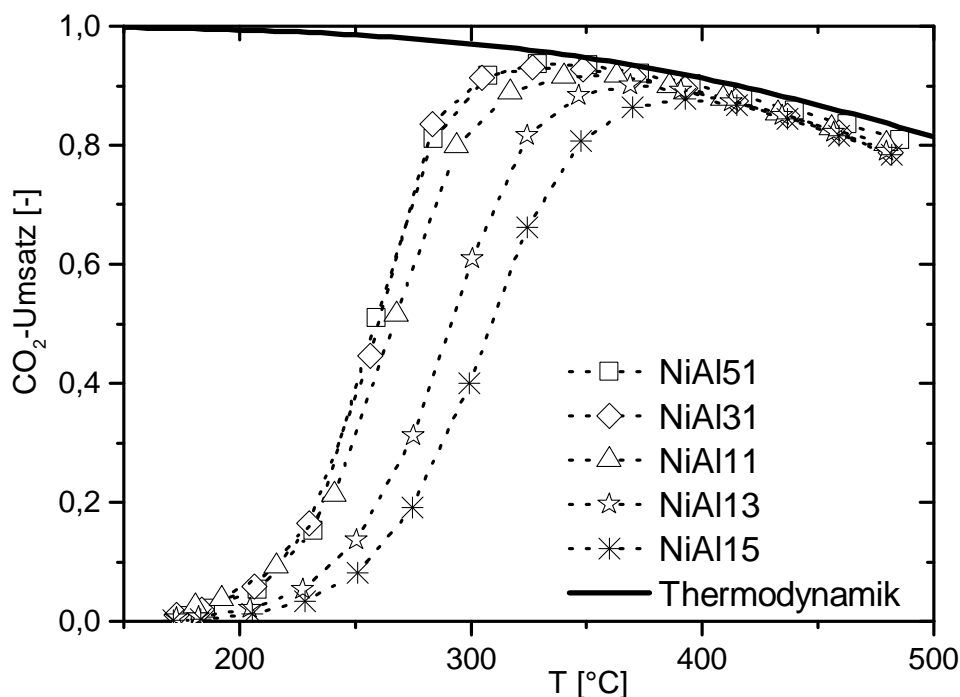


Abbildung 4.5: S1-Umsatz-Temperaturkurven der reinen NiAl-Katalysatoren.

In ihrem Umsatzverlauf über den vollständigen Temperaturbereich unterscheiden sich die Katalysatoren, unabhängig von ihrer Aktivität, dagegen nicht und ein zum NiAl11 vergleichbares, S-förmiges Verhalten stellt sich ein.

In Abbildung 4.6 sind die S1 Umsatz-Temperatur-Kurven für alle NiFeAl-Katalysatoren aufgeführt. Die Katalysatoren selbst unterscheiden sich nur im Eisenanteil. Das molare Verhältnis zwischen Nickel und Aluminium liegt bei 1/1. Wie zu erkennen ist, differenzieren sich die Katalysatoren in ihrer CO<sub>2</sub>-Methanisierungsaktivität, unabhängig von der Menge an Eisen, im Temperaturbereich unter 240 °C kaum. Betrachtet man höhere Temperaturen, so spaltet sich der zuvor gemeinsame Verlauf auf und man erhält bei  $T = 270$  °C folgende Aktivitätsreihenfolge: NiFe7 > NiFe4 > NiFe2 > NiFe10. Vergleicht man die Aktivität mit den reinen NiAl-Katalysatoren, so wirkt sich eine Zunahme des Gewichtsanteils von Eisen bis 7 Gew.% aktivitätssteigernd aus, jedoch nimmt der positive Effekt bei noch weiterer Zugabe von Eisen wieder ab. Ebenso ist zu beobachten, dass die Annäherung an das Gleichgewicht bei dem Katalysator NiFe10 wesentlich flacher erfolgt wie die anderen NiFe-Katalysatoren oder auch der NiAl11-Katalysator aus Abbildung 4.4.

Vergleicht man die S1-Kurven (Abbildung 4.7) für die fünf, sich im Mangananteil unterscheidenden NiMnAl-Katalysatoren, so ergibt sich folgende Aktivitätsreihenfolge: NiMn1 < NiMn4 < NiMn11 < NiMn8 < NiMn6. Wie bei den mit Eisen promotierten

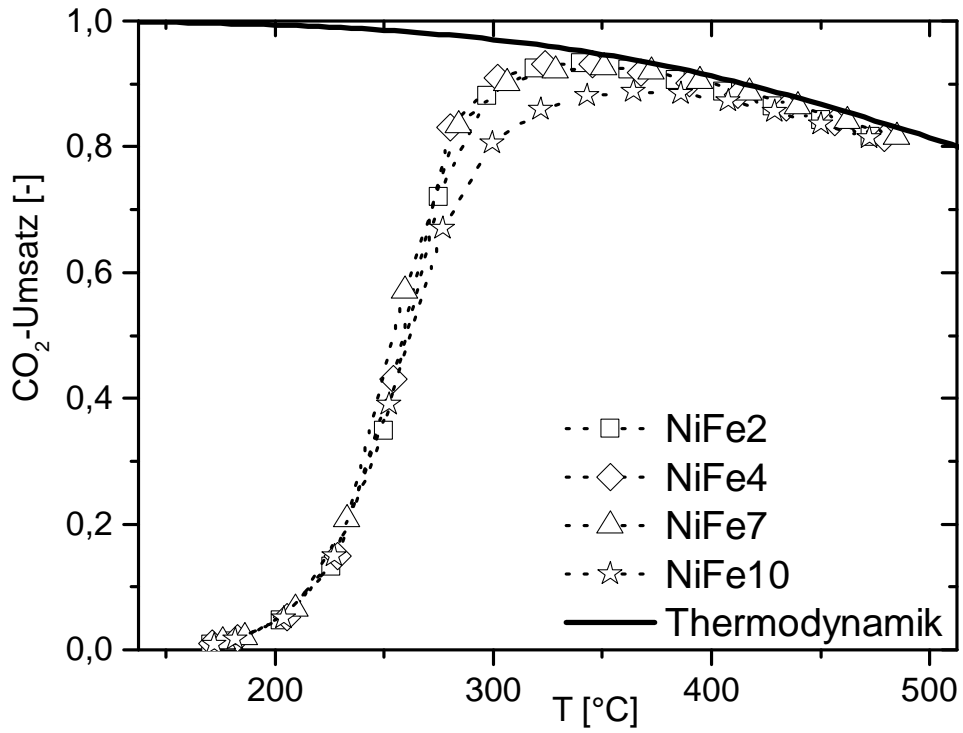


Abbildung 4.6: S1-Umsatz-Temperaturkurven der NiFeAl-Katalysatoren.

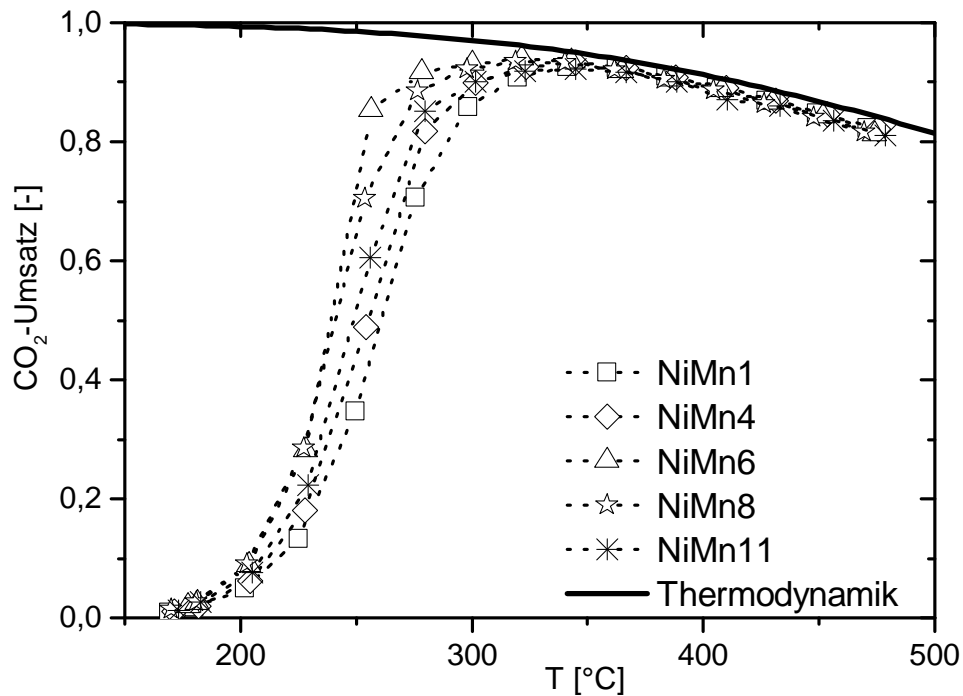
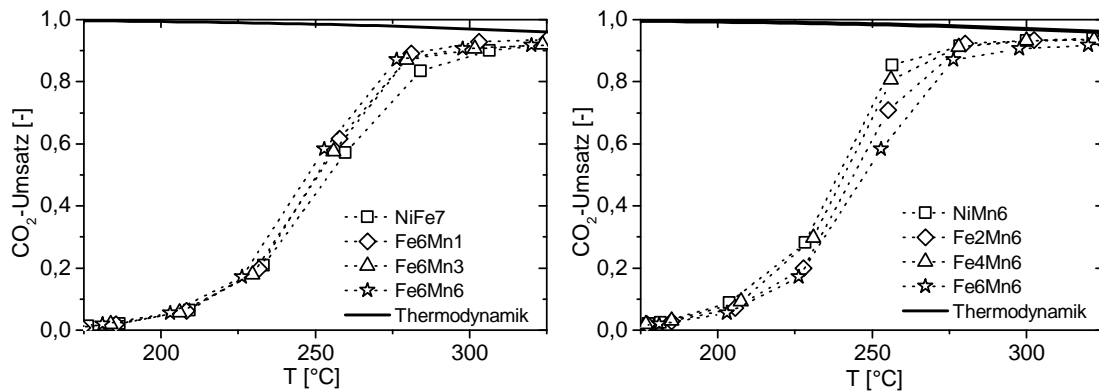


Abbildung 4.7: S1-Umsatz-Temperaturkurven der NiMnAl-Katalysatoren.

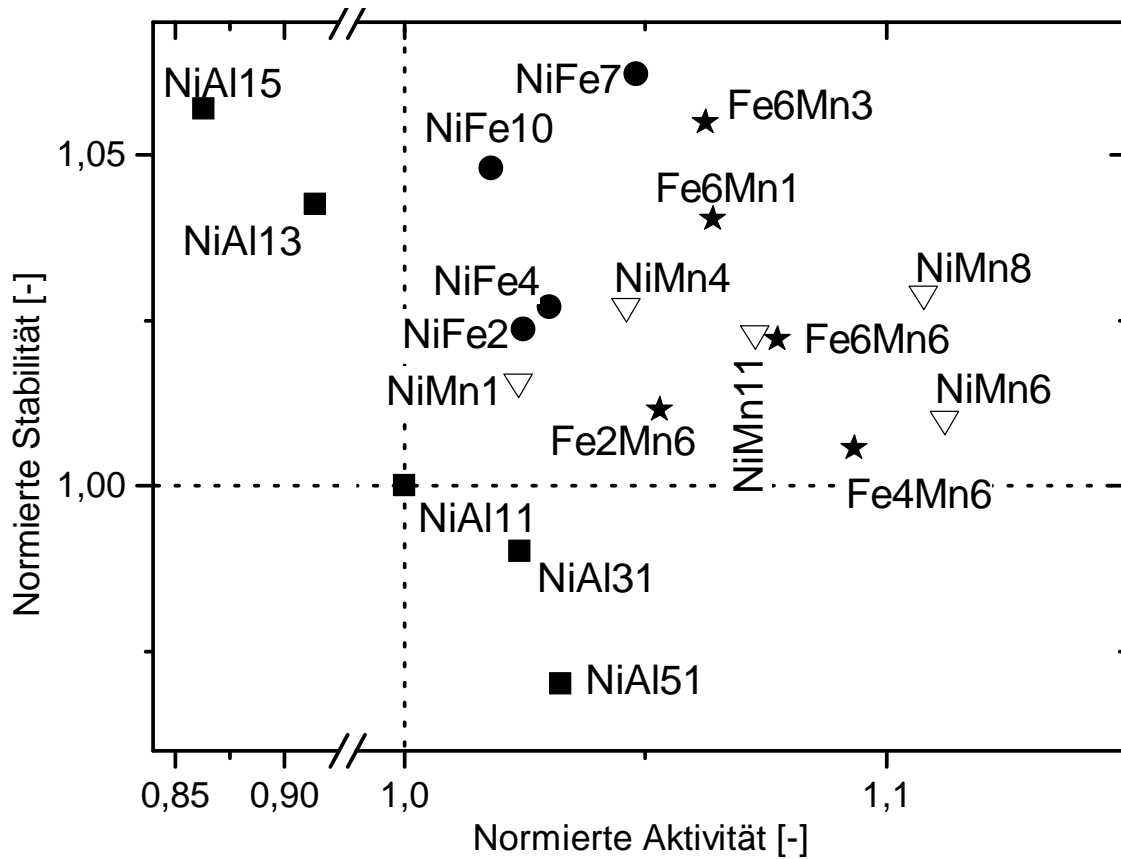
Katalysatoren stellt sich bei einem Anteil an Mangan von 6 Gew.% ein Aktivitätsmaximum ein. Auffällig ist, dass sich die Katalysatoren bereits im Niedertemperaturbereich bei 200 °C schon in ihrer Aktivität unterscheiden. Der Verlauf der Kurven ist bei der Annäherung an das Gleichgewicht mit denen der NiAl-Katalysatoren vergleichbar und es ergeben sich keine, wie beim Eisen beobachteten Unterschiede im Verlaufe der Annäherung an das Gleichgewicht. Die S1-Kurven der Katalysatoren mit einer kombinierten Promotierung aus Mangan und Eisen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Wird der Katalysator NiFe7, welcher der aktivste unter den NiFeAl-Katalysatoren ist,



**Abbildung 4.8:** S1-Umsatz-Temperaturkurven der mit Mangan promotierten NiFeAl-Katalysatoren (links) und die mit Eisen promotierten NiMnAl-Katalysatoren (rechts).

schrittweise mit Mangan promotiert, so ergibt sich eine leichte Zunahme in der CO<sub>2</sub>-Methanisierungsaktivität mit steigendem Mangananteil. Wird dagegen der NiMn6-Katalysator zusätzlich mit Eisen promotiert, erhält man einen inversen Trend. Je höher der Eisenanteil um so geringer die Aktivität in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung. Insgesamt liegt die Änderung der Aktivität jedoch, im Vergleich zu den Unterschieden bei der Variation der Ni/Al-Verhältnisse in einem sehr engen Bereich. Vergleicht man die quartären Katalysatoren untereinander, so ergibt sich folgende Aktivitätsreihenfolge bei 250 °C: Fe4Mn6 > Fe6Mn6 > Fe6Mn3 ≈ Fe6Mn1 > Fe2Mn6.

Der Vergleich aller hergestellter Katalysatoren bezüglich deren Aktivität und Stabilität ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Als Maß für die Aktivität wurde die Temperatur  $T_{50}$  in der S1 bestimmt, welche nötig ist, um 50 % CO<sub>2</sub> umzusetzen. Je niedriger  $T_{50}$  ist, umso aktiver ist der Katalysator. Die ermittelte Temperatur  $T_{50}$  wurde anschließend mit der des Katalysators NiAl11, welcher die Basis der promotierten Katalysatoren bildet, normiert. Als Angabe der Stabilität dient die Differenz zwischen  $T_{50,S1}$  und  $T_{50,S2}$ , welche ebenfalls mit den Werten von NiAl11 normiert wurde. Vergleicht man



**Abbildung 4.9:** Aktivität und Stabilität der Katalysatoren, bestimmt durch  $T_{50}$  und normiert auf NiAl11.

alle analysierten Katalysatoren bezüglich ihrer Aktivität, so ergibt sich, dass die Katalysatoren NiMn6, NiMn8 und Fe4Mn6 am aktivsten sind. Im Bezug auf den NiAl11-Referenzkatalysator konnte die Aktivität für alle drei genannten Katalysatoren um bis zu 12% gesteigert werden. Insgesamt wird in Abbildung 4.9 deutlich, dass sich eine Promotierung mit Eisen oder Mangan immer positiv auf die Aktivität auswirkt. Für den aktivsten eisenhaltigen Katalysator NiFe7 konnte eine Steigerung um 4,8% im Vergleich zu NiAl11 erreicht werden. Die Aktivitätssteigerung der mit Eisen und Mangan kombiniert promotierten Katalysatoren liegt mit 6-11% höher als die der eisenhaltigen Systemen, was jedoch immer mit einem Verlust an Stabilität verbunden ist. Die nicht promotierten, reinen NiAl-Katalysatoren spielen im Vergleich keine Rolle. Nur durch die Steigerung des Nickelanteils konnte eine Aktivitätserhöhung festgestellt werden. Erhöht man den Aluminiumanteil, so wird die Aktivität sogar geringer.

Wie bereits im Abschnitt 2.2 diskutiert, sind in der Literatur die hier erhaltenen Trends, dass sich Eisen oder Mangan als Promotor positiv auf die Katalysatoraktivität auswirkt, bereits beschrieben. Ein absoluter Aktivitätsvergleich der Katalysatoren mit anderen, in der Literatur vorgestellten, gestaltet sich jedoch schwierig. Teilweise wurde

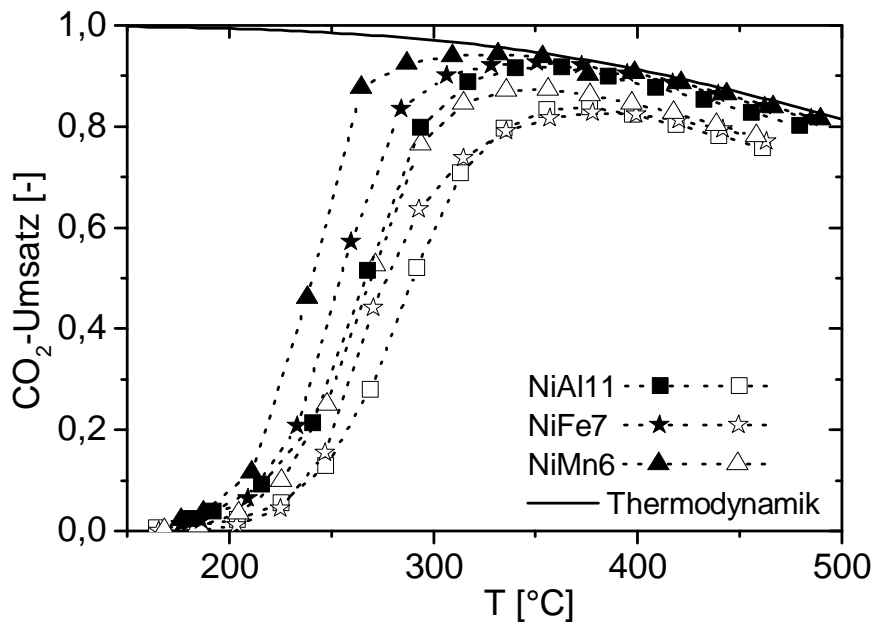
bei der Bestimmung der kinetischen Daten nicht auf Transportlimitierungen hinsichtlich Wärme- und Stofftransport geachtet [71–73], so dass sich die Bildung von Hotspots vermuten lässt, welche einen signifikanten Einfluss auf die Katalysatoraktivität nach sich ziehen. Ebenso sind die Kalzinier-, Reduktions oder Einfahrttemperaturen meist unterschiedlich. *Abelló et al.* [34] beispielsweise, auf deren Synthese die Herstellung der hier verwendeten Katalysatoren beruht, wendeten eine fünfstündige Einlaufphase bei 500 °C im thermodynamischen Gleichgewicht an, bevor Kinetikdaten als Umsatz-Temperatur-Kurve gemessen wurden. Für die kombinierten NiFeMnAl-Katalysatoren findet sich in der Literatur hingegen keine Quellen, welche die Eignung dieser Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung bisher untersucht haben.

Die für die Katalysatoren bestimmte und ebenfalls auf den Katalysator NiAl11 normierte Stabilität ergibt sich aus den Differenzen der Temperaturen zwischen der S1 und S2-Kurve bei 50 % CO<sub>2</sub>-Umsatz, bedingt durch eine Alterung für 40 h bei 500 °C unter einem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar-Feed mit einem stöchiometrischen H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis. Bezieht man nun die Stabilität in die Betrachtungen mit ein, so wird deutlich, dass sich ein erhöhter Aluminiumanteil günstig auswirkt, aber auch die grundsätzliche Zugabe von Mangan und Eisen förderlich ist. Allerdings wirkt sich Mangan im Vergleich zu Eisen in einem geringeren Maß stabilisierend aus. Die höchste Stabilitätssteigerung im Bezug auf das NiAl11-Katalysatorsystem erreichte mit 6,2 % das NiFe7-Katalysatorsystem, gefolgt von NiAl15 (5,7 %) und Fe6Mn3 (5,4 %). Für die kombinierten Eisen-Mangan-Katalysatoren konnte für alle Katalysatoren im Vergleich zu NiAl11 eine Stabilitätssteigerung erreicht werden. Als möglicher Kompromiss zwischen optimierter Aktivität bei ausreichender Stabilität würde sich der Katalysator Fe6Mn3 eignen.

Um zusätzlich die hydrothermale Stabilität der Katalysatoren zu untersuchen, wurde für die Systeme NiAl11, NiFe7, NiMn8 die S1-Kurve nach 24 h Einlauf unter H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/Ar = 4/1/2,5/1,25/1,25 bei 500 °C gemessen. Die Feedmischung entspricht dabei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 55 %. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 im Vergleich mit der S1-Kurve nach gewöhnlichen Einfahren bei 260 °C und unter einem Feed mit der Zusammensetzung H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 4/1/5 dargestellt.

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, verlieren alle untersuchten Katalysatoren an Aktivität. Neben einer deutlichen Verschiebung der S1-Kurven hin zu höheren Temperaturen, ergibt sich für NiFe7 auch eine Änderung in deren Verlauf. NiAl11 und NiMn6 weisen zwar den gleichen S-förmigen Charakter auf, jedoch kann das Gleichgewicht nicht mehr erreicht werden. Dies gilt auch für den Katalysator NiFe7. Zusätzlich ist für das eisenhaltige System eine deutliche Aktivitätsabnahme im Bereich höherer CO<sub>2</sub>-Umsätze zu erkennen. Der Umsatz-Temperaturkurve nähert sich wesentlich flacher an das Gleichgewicht an. Dies wurde auch bei Katalysatoren mit einem Eisenanteil von > 8 % beobachtet. Offensichtlich wirken sich die hydrothermalen Bedingungen für





**Abbildung 4.10:** S1-Umsatz-Temperaturkurven nach 24 h Einfahren im Vergleich: Geschlossene Symbole für Einfahren unter:  $\dot{Q} = 150 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 4/1/5$ ,  $T = 260 \text{ °C}$ . Offene Symbole für Einfahren unter:  $\dot{Q} = 160 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{Ar} = 4/1/2,5/1,25/1,25$ ,  $T = 500 \text{ °C}$ .

den eisenhaltigen Katalysators stärker negativ auf dessen Aktivität aus als für die beiden anderen Katalysatoren. In der Literatur wird speziell bei NiFe-Katalysatoren über eine wasserunterstützte Sinterung gesprochen, welche das Sintern bei niedrigeren Temperaturen als gewöhnlich starten lässt. Vermutet wird, dass die Hydroxylierung und Dehydroxylierung die Brückenbildung zwischen den Metallpartikeln unterstützt [153–155], was dazu führt, dass die Nickelpartikel anwachsen und die spezifische Nickeloberfläche schneller abnimmt.

Eine im Anschluss an die Desaktivierung durchgeführte Regeneration mittels kontrollierter Oxidation und Reduktion ergab, dass die Aktivität des NiMn6 Katalysators nahezu wiederherstellbar ist, für NiFe7 jedoch nicht. Dies spricht dafür, dass der manganhaltige Katalysator möglicherweise durch reversible Kohlenstoffablagerungen desaktiviert wird, der eisenhaltige Katalysator hingegen durch irreversible Sintervorgänge. Um diese Vermutungen nachweisen zu könnten, müssten beispielsweise in-situ Messungen mittels H<sub>2</sub>-TPD zur Vermessung der aktiven Nickeloberfläche durchgeführt oder Ausbauproben erzeugt werden, damit der Zustand der desaktivierten Katalysatoren durch Charakterisierungsmethoden wie Chemisorption oder XRD ermittelt werden kann.

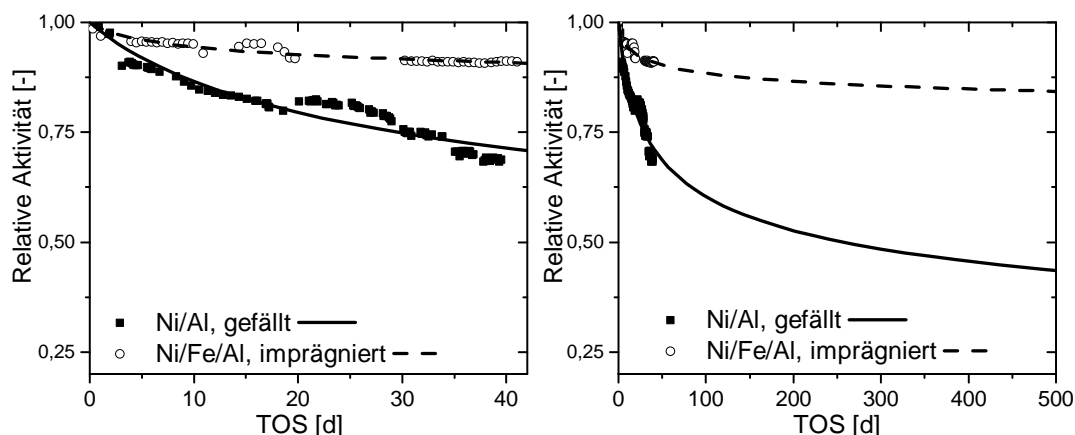
Wiederholungsmessungen zu den Aktivitäten und Stabilitäten der Katalysatoren ergab zudem, dass diese auch nach weit über einem Jahr Lagerung in verschraubbaren Plastikgefäßen unter normaler Laborumgebung ihr Leistungsprofil beibehalten.

## 4.4 Untersuchung der Langzeitstabilität

Wie im vorhergehenden Kapitel vorgestellt wurde, nimmt die Aktivität der untersuchten Katalysatoren mit zunehmender Reaktionsdauer signifikant ab. Mögliche Desaktivierungsmechanismen für Methanisierungskatalysatoren, vor allem aus der CO-Methanisierung bekannt, sind Vergiftung und thermische Degenerierung. Während die bekanntesten Vergiftungen durch irreversible Schwefel und teilweise reversible Kohlenstoffablagerungen entstehen, nehmen bei der thermischen Degenerierung Katalysatorcharakteristika wie spezifische aktiver Oberfläche oder die Gesamtoberfläche durch erhöhte Temperaturen ( $> 500^\circ\text{C}$ ) ab [156]. Für Nickel liegt die Tammanntemperatur  $T_T$  ( $T_T = 0,5 * T_S$ ), über welcher Sintervorgänge auftreten, bei  $581^\circ\text{C}$  [78]. Jedoch ergaben Studien auf  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ , einem Katalysator für Steam-Reforming-Prozesse, dass bereits ab einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  mit einer Abnahme der spezifischen Nickeloberfläche, sowie einem Anwachsen der Nickelkristallitgröße zu rechnen ist [157].

Für zwei ausgewählte Katalysatorsysteme, ein auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid imprägniertes Ni/Fe-System (Gew. %: 20 Ni, 5 Fe) und ein gefälltes Nickel-Aluminiumsystem (50 Gew. % Ni), wurde eine detailliertere Analyse im Hinblick auf deren Langzeitstabilität durchgeführt. Bei einer Temperatur von  $T = 310^\circ\text{C}$  wurden die Katalysatoren unter Synthesebedingungen für über 1000 h unter Reaktionsbedingungen gefahren. Durch zwischenzeitliche Umsatzbestimmung konnte eine signifikante Abnahme der Katalysatoraktivität festgestellt werden, wie in Abbildung 4.11 links dargestellt. Die Aktivität des imprägnierten NiFe-Katalysators liegt nach 40 Tagen TOS bei 90,9 %, der gefällte NiAl-Katalysator verliert dagegen über 30 % seiner Anfangsaktivität und liegt nach 40 Tagen bei einer Aktivität von 68,9 %. Um das Desaktivierungsverhalten auf einen längeren Zeitraum extrapolieren zu können, wurde mittels eines einfachen Potenzansatzes (vgl. Gleichung 4.1) die Messdaten mit einem Modell zur Bestimmung der relativen Aktivität wiedergegeben:

$$\frac{d}{dt} A_{rel} = -k_a A_{rel}(TOS)^m \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.11:** Messung der Katalysatordeaktivierung über 40 Tage (links) und mit Extrapolation der Desaktivierung auf 500 Tage (rechts):  
 $p = 7 \text{ bar}$ ,  $T = 310^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 25 \text{ mg}$ ,  $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat}} = 9/1$ ,  $\dot{Q} = 90 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$ .

Die relative Aktivität wird dabei gemäß der nachfolgenden Gleichung aus der reaktionszeitabhängigen aktuellen Aktivität im Bezug auf die Anfangsaktivität bestimmt:

$$A_{\text{rel}}(TOS) = \frac{X_{\text{CO}_2}(TOS)}{X_{\text{CO}_2}(TOS = 0)} \quad (4.2)$$

Der einfach Potenzansatz wird in der Literatur [78] als Standarddesaktivierungsmodell für eine reaktandenunabhängige Katalysatoralterung, ausgelöst durch strukturelle Veränderungen, aufgeführt. *Fichtl et al.* [158] verwendeten diesen Ansatz beispielsweise zur Anpassung eines Modells für die Desaktivierung von ternären Cu/Zn/Al-Katalysatoren in der Methanolsynthese. Extrapoliert man die erhaltenen Modelle über die Messzeit hinaus, so ergibt sich wie in Abbildung 4.11 rechts dargestellt, dass die Aktivität des NiAl-Katalysators nach 500 Tagen TOS auf einen Umsatz von 38 % zurückgeht. Das mit Eisen promotorierte Katalysatorsystem hingegen kann nach 500 Tage noch mit einer Aktivität von 76 % dienen. Die Parameter des abgeleiteten Modells sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$  liegen im gleichen Bereich, jedoch liegen

**Tabelle 4.3:** Parameter für das Desaktivierungsmodell

Katalysator	$k_a$	$m$
Ni/Al	$8,61 \cdot 10^{-4}$	5,69
Ni/Fe	$7,13 \cdot 10^{-4}$	34,1

die Werte für die Desaktivierungsordnungen stark auseinander. Die große Abweichung

könnten auch darauf beruhen, dass unterschiedlichen Desaktivierungsmechanismen vorliegen und für das NiFeAl-Katalysatorsystem ein lineares Modell zutreffender wäre. Der Potenzansatz lässt sich dagegen gut auf das Alterungsverhalten des NiAl-Katalysators anwenden. Betrachtet man die Literatur im Hinblick auf Desaktivierungsverhalten und Stabilität für Katalysatoren der CO<sub>2</sub>-Methanisierung, gibt es zwar erste Messreihen [34], jedoch keine Desaktivierungskinetik, welche man zum Vergleich heranziehen könnte.

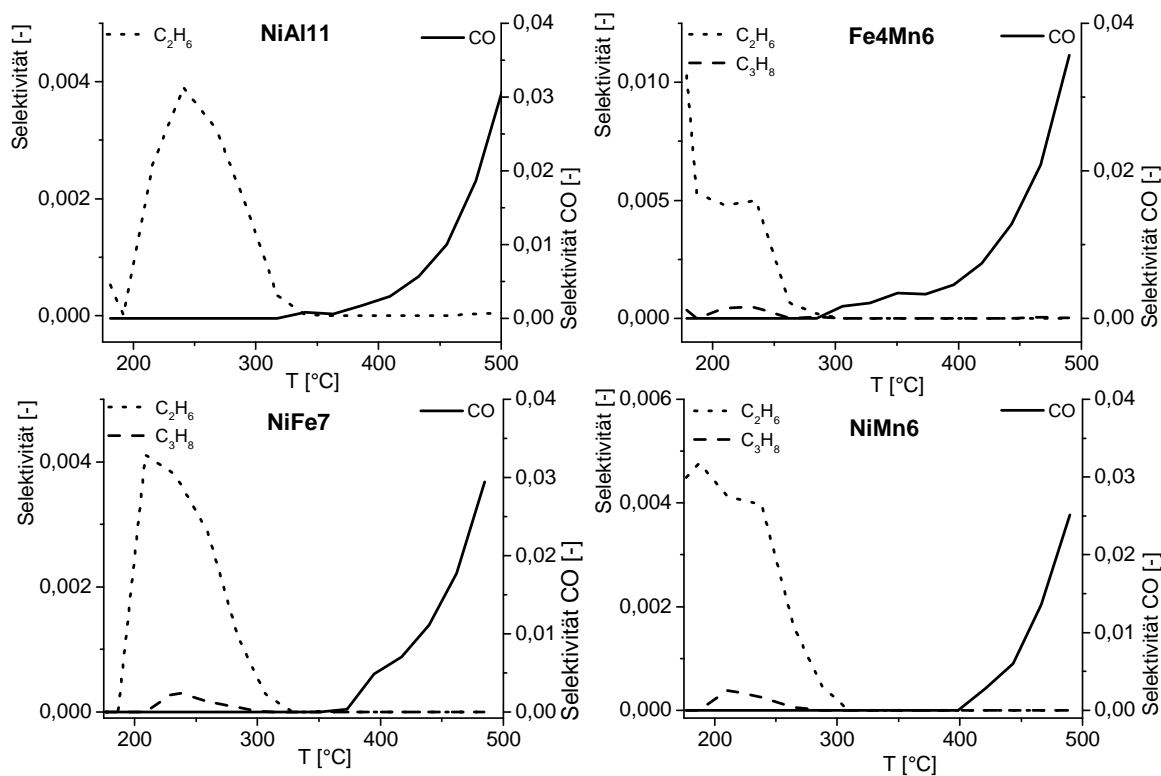
Da die Beschreibung der Desaktivierung rein empirisch ist, sollte das Ergebnis nicht überinterpretiert werden. In einer realen industriellen Anlage werden sicherlich weitere Faktoren bei der Desaktivierung des Katalysatoren, wie Beispielsweise die Reinheiten des Feeds, eine tragende Rolle spielen. Das hier abgeleitete Modell wurde auch nur bei einer Messbedingung entwickelt. Für ein genaueres Modell sind wesentlich detailliertes Messungen nötig. Dazu gehört neben Reproduktionsmessungen und zwischenzeitlichen kinetischen Messungen zu Aktivierungsenergie und Reaktionsordnungen auch die in-situ Charakterisierung durch TPD [159, 160] oder reaktiver Frontalchromatographie mittels N<sub>2</sub>O [161, 162] und die Analyse von Ausbauproben. Aus den erhaltenen Ergebnissen würden sich Schlüsse ziehen lassen, ob die Desaktivierung auf einer Änderung der Art oder der Anzahl der aktiven Zentren beruht. Des Weiteren würde eine Alterung unter höheren Temperaturen, z.B. der Hotspottemperatur industrieller Reaktoren oder unter hydrothermalen Bedingungen, eine Messung unter realistischeren Bedingungen darstellen. Dies würde dem abgeleiteten Modell eine größere Gewichtung verleihen.

Grundsätzliche konnte mit der Untersuchung über einen Zeitraum von über 1000 h gezeigt werden, dass sich ein NiFeAl-Katalysator als wesentlich stabiler für die Methanisierung von CO<sub>2</sub> erweist, als ein reines Nickel-Aluminiumsystem. Im vorhergehenden Abschnitt wurde dies bereits für kurze Alterungszeiten an co-gefällten Katalysatoren nachgewiesen.

## 4.5 Selektivitätsverhalten der Katalysatoren in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Mit dem Ziel, das Verhalten der Katalysatoren bezüglich ihrer Selektivität und der Bildung von Nebenprodukten zu untersuchen, wurde zu jedem Messpunkt der S-Kurven während der Aktivitätsmessung eine GC-Analyse durchgeführt. Mit der verwendeten Trennmethode ist es möglich, folgende mögliche Bestandteile des Produktgases qualitativ und quantitativ zu analysieren: Methan, Methanol, Ethan, Ethen, Ethanol, Propan, Propen, Butan, 1-Buten, Pentan und 1-Penten. Zusätzlich wäre es möglich, Kohlenwasserstoffgemische bis zu einer Kettenlänge von C<sub>16</sub> qualitativ aufzutrennen, jedoch konnte zu keinem Zeitpunkt die Bildung von langkettigen Molekülen beobachtet

werden. Der Anteil an Kohlenmonoxid im Produktgas wurde im Prozessgasanalysator bestimmt. Die Ergebnisse der Selektivitäten der Nebenprodukte CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> für die Katalysatoren NiAl11, NiFe7, NiMn6 und Fe4Mn6 sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Für alle Katalysatoren lässt sich feststellen, dass die CO<sub>2</sub>-Methanisierung



**Abbildung 4.12:** Selektivitäten der Nebenprodukte der Katalysatoren NiAl11, NiFe7, NiMn6 und Fe4Mn6.

sehr selektiv abläuft. Die Selektivität zu Methan liegt für alle Katalysatoren im gesamten untersuchten Temperaturbereich weit über 95 %. Ebenso zeigt sich, dass sich unabhängig vom Katalysatorsystem mit zunehmender Temperatur die Selektivität zu CO von gegen Null bis 350 °C auf bis zu 3 % bei 500 °C erhöht. Blickt man auf die Thermodynamik (vgl. Abschnitt 2.1), so ist dieses Verhalten auch zu erwarten, da sich mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht verschiebt.

Als weitere Nebenprodukte wird die Bildung von Ethan und teilweise von Propan beobachtet. Grundsätzlich liegen die Selektivitäten jedoch unter 0,5 %. Einzige Ausnahme bildet hierbei der Katalysator Fe4Mn6, welcher bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C Ethan mit einer Selektivität von 1 % bildet. Für alle Katalysatoren ist die Bildung von Ethan auch nur im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C zu beobachten. Ebenso lässt sich keine erhöhte Kohlenwasserstoffbildung bei den eisenhaltigen Katalysatoren erkennen, obwohl man dies durch den Einsatz von Eisen als

Fischer-Tropsch Katalysator vermuten könnte. Die Bildung von Propan lässt sich noch in Spuren nachweisen, jedoch nicht für den Katalysator NiAl11. Weitere Nebenprodukte konnten nicht signifikant nachgewiesen werden. Die Bildung von elementarem Kohlenstoff auf der Oberfläche wurde nicht untersucht. Die C-Bilanz war für alle Messpunkte, unter Berücksichtigung der Messtoleranz, stets geschlossen. Daher wäre es sehr spekulativ mittels der C-Bilanz auf eine mögliche Kohlenstoffablagerung zu schließen. Auch lässt der geringe Unterschied in der Selektivitätsverteilung keine Rückschlüsse auf die jeweilig auf den Katalysatoren ablaufenden Reaktionsmechanismen zu. Ebenso spekulativ ist es, Gründe für die Bildung der organischen Nebenprodukte im Mechanismus der Methanisierung zu suchen. Die Bildung von CO ist dagegen aus dem Mechanismus vorstellbar, da es selbst ein potentiell Intermediat ist (vgl. Abschnitt 2.4).

Die hier erhaltenen Selektivitätsverteilungen werden für den NiAl11- und den NiFe6-Katalysator in der Literatur [34, 73] bestätigt. Allgemein wird eine sehr hohe Selektivität (> 98 %) von Nickelkatalysatoren in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung berichtet, unabhängig vom Träger [28]. Die Veröffentlichungen, welche sich mit NiMn-Katalysatoren beschäftigen, berichten jedoch eine starke Bildung von Kohlenmonoxid [72], vor allem im Bereich niedriger Temperaturen (< 250 °C). Jedoch wurde dort zusätzlich zu Nickel auch Ruthenium als aktive Spezies verwendet. Von der Bildung von Kohlenwasserstoffen (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) durch NiMn-Katalysatoren wird dagegen nur bei der CO-Methanisierung berichtet [70]. Für die kombinierten NiFeMnAl-Katalysatoren finden sich in der Literatur keine Abgaben bezüglich der Selektivitäts- und Produktverteilungen.

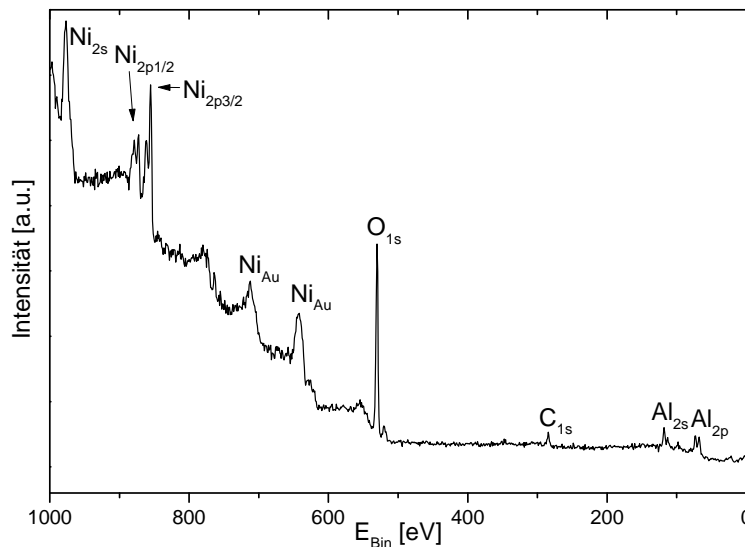
Da die Auswertung der restlichen Katalysatoren keinen nennenswerten Unterschied zu den hier vorgestellten Systemen lieferte, wurde auf deren Darstellung verzichtet. Ebenso ändert sich an der Aussage zu den Selektivitätsverteilungen der einzelnen Katalysatoren nichts, wenn man die Ergebnisse der zweiten S-Kurve für den desaktivierten Zustand betrachtet.

# 5 Ergebnisse und Diskussion: Charakterisierung

## 5.1 XPS Analyse

Mit dem Ziel die Elementzusammensetzung an der Katalysatoroberfläche und den Oxidationszustand der Elemente zu bestimmen, wurde eine XPS-Analyse der Katalysatoren NiAl11, NiFe7 und NiMn6 durchgeführt. Bei den promotierten Systemen fiel die Wahl auf die hochbeladenen Katalysatoren, um eine möglichst große Chance auf eine Detektion der Promotoren zu gewährleisten.

In Abbildung 5.1 ist das XPS-Spektrum für den NiAl11-Katalysator dargestellt. Neben den Signalen der Nickelorbitale (2s und 2p), welche bei Nickel die höchste

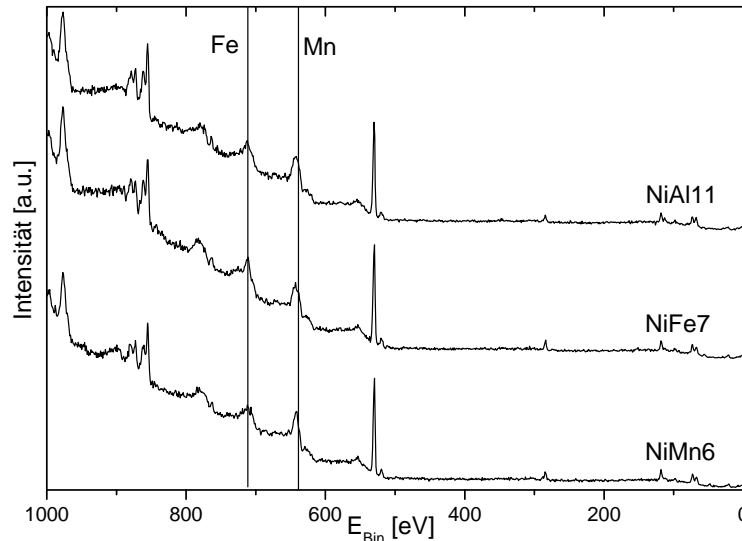


**Abbildung 5.1:** XPS-Spektrum des NiAl11 Katalysators:  $E_{pas} = 100$  eV,  $U_A = 30$  mA, Signalzuordnung nach [163].

Intensität erreichen, sind ebenso Nickel-Auger Signale im Bereich von  $E_{Bin} = 725$  und  $653$  eV zu sehen. Zusätzlich lässt sich das Signal bei  $E_{Bin} = 530$  eV dem Sauerstoff 1s Peak zuordnen. Die Reflexe von Aluminium sind bei  $E_{Bin} = 77$  und  $119$  eV erkennbar. Das Kohlenstoffsignal bei  $E_{Bin} = 284,6$  eV dient zur Kalibrierung der Spektren.

Nach der Analyse wird das Spektrum so verschoben, dass das Kohlenstoffsignal bei der Bindungsenergie von  $E_{\text{Bin}} = 284,6 \text{ eV}$  liegt. Dadurch wird eine geräteabhängige Verschiebung der Signale korrigiert.

Vergleicht man die untersuchten Katalysatoren, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, so lassen sich keine signifikanten Unterschiede im Verlauf der Spektren beobachten.

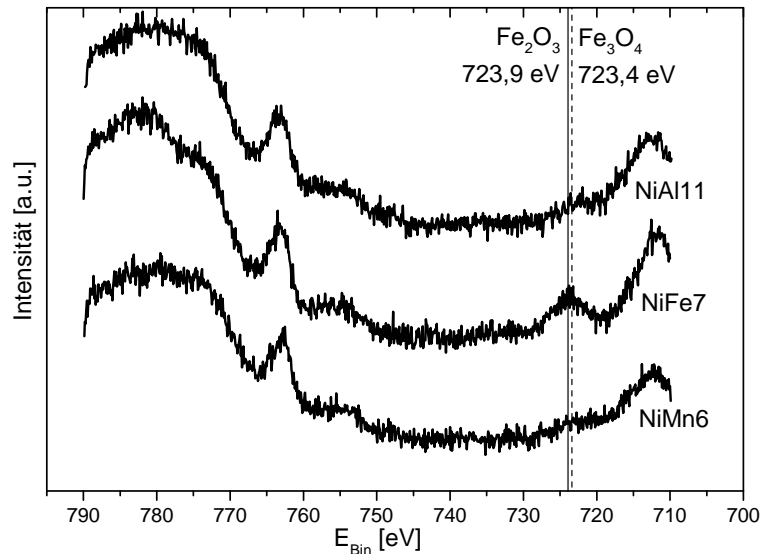


**Abbildung 5.2:** Vergleich der XPS-Spektren der NiAl11, NiFe7 und NiMn6-Katalysatoren:  $E_{pas} = 100 \text{ eV}$ ,  $U_A = 30 \text{ mA}$ .

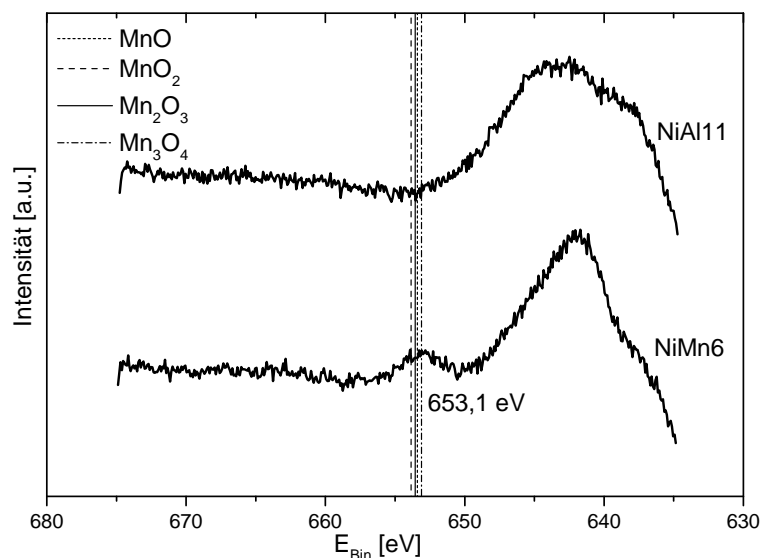
Die für Mangan und Eisen erwarteten Signale mit der höchsten Intensität werden von Nickel-Auger-Reflexen überlagert und sind dadurch in dieser Übersichtsdarstellung nicht zu identifizieren. Eine detailliertere Analyse im Bereich der Überlagerungen durch geringe Schrittweiten und mehrfache Wiederholungen, ergibt für Eisen ein charakteristisches Signal bei einer Bindungsenergie von  $E_{\text{Bin}} = 723,9 \text{ eV}$  (vgl. Abbildung 5.3). Nach *Tan et al.* [164] besitzt das  $2_{p1/2}$ -Orbital eine Bindungsenergie von  $E_{\text{Bin}} = 723,9 \text{ eV}$  für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $723,4 \text{ eV}$  für das Mischoxid  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Obwohl der Unterschied in der Bindungsenergie relativ gering ist, wird davon ausgegangen, dass Fe(III) vorliegt. In der Synthese dient auch das Eisen(III)nitrat als Edukt. Zusätzlich konnte Fe(III), nach Lösen des Katalysators in warmer  $\text{HCl}$ , durch  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , dem gelben Blutlaugensalz, nachgewiesen werden [165]. In Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen bildet sich ein Eisen(II)/Eisen(III) Mischkomplex,  $\text{K}[\text{Fe}(\text{III})\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$ , mit einer blauen Färbung. Bei der Zugabe von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  erfolgte dagegen kein Farbumschlag, folglich ist kein Fe(II) im Katalysator enthalten.

Betrachtet man den Bereich zwischen 650 und 660 eV, wie in Abbildung 5.4 dargestellt, genauer, so ergibt sich für den NiMn11-Katalysator ein signifikantes Signal bei  $E_{\text{Bin}} = 653,1 \text{ eV}$ . Im Vergleich mit der Literatur ist das Signal für das  $2_{p1/2}$  Orbital der Verbindung  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zuzuordnen, einer Mischung aus Mn(II) und Mn(III). Die





**Abbildung 5.3:** Detaillierter Vergleich der XPS-Spektren im Bereich von 710 - 790 eV:  $E_{pas} = 100 \text{ eV}$ ,  $U_A = 30 \text{ mA}$ .



**Abbildung 5.4:** Detaillierter Vergleich der XPS-Spektren im Bereich von 635 - 675 eV:  $E_{pas} = 100 \text{ eV}$ ,  $U_A = 30 \text{ mA}$ ;  $E_{\text{Bin, MnO}} = 653,4 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{Bin, MnO}_2} = 653,9 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{Bin, Mn}_2\text{O}_3} = 653,6 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{Bin, Mn}_3\text{O}_4} = 653,1 \text{ eV}$  [166, 167].

erwarteten Signale für die weiteren oxidischen Manganverbindungen wie  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  würden bei geringfügig höheren Bindungsenergien liegen [166, 167]. In der Synthese wurde  $\text{Mn(II)}$  Nitrat verwendet. In einem der Syntheseschritte wird  $\text{Mn(II)}$  vermutlich teilweise zu  $\text{Mn(III)}$  oxidiert. Um die mögliche Manganoxide voneinander

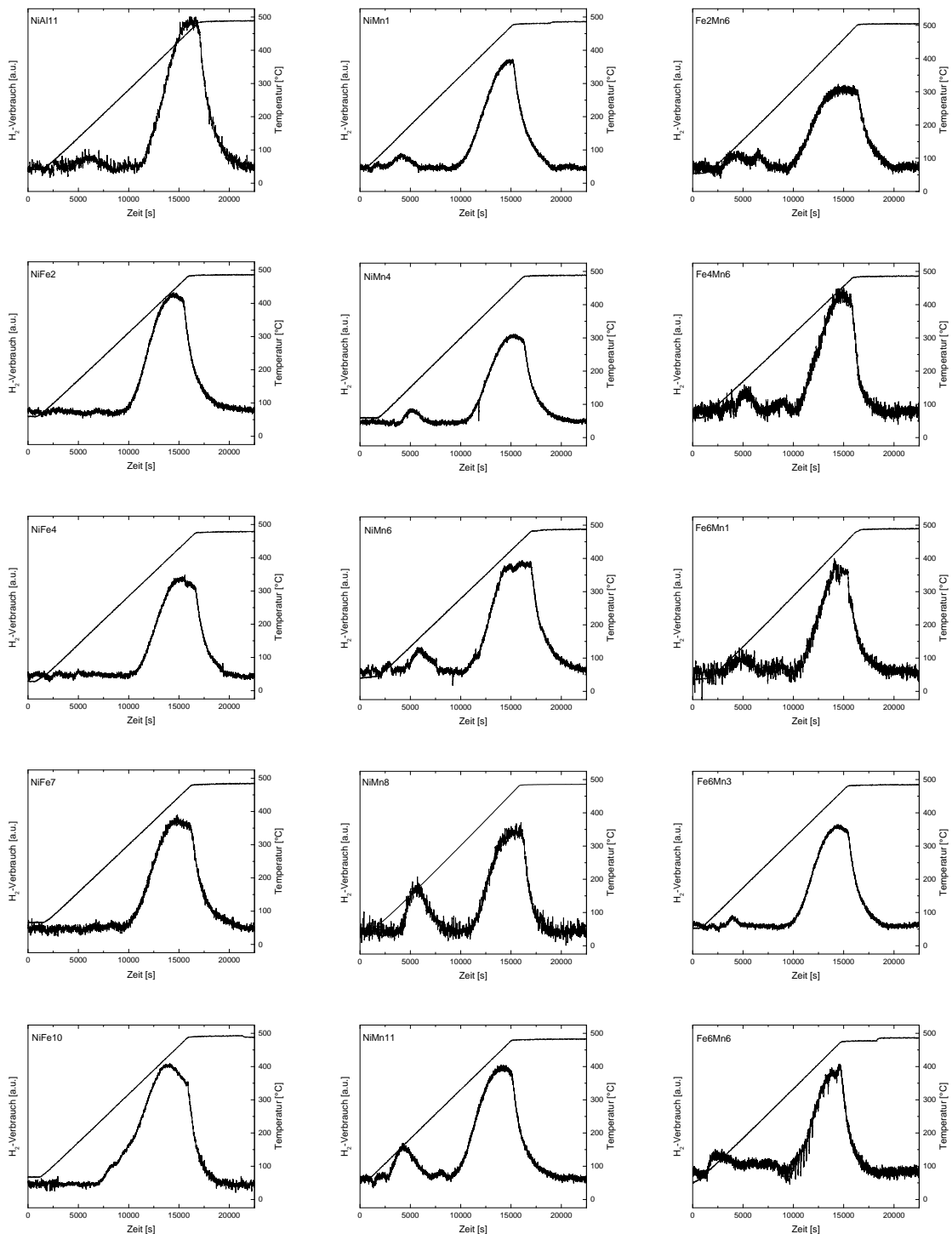
zu unterscheiden, wurde das Löslichkeitsverhalten in warmer  $\text{HNO}_3$  untersucht.  $\text{MnO}$  müsste gemäß [143] vollständig löslich sein,  $\text{MnO}_2$  dagegen nicht. Aus den Mischoxiden  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sollte demnach jeweils der Anteil an  $\text{Mn}^{2+}$  löslich sein,  $3/4$  der Atome an Mangan in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und die Hälfte aus  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Mittels ICP erfolgte eine Analyse der wässrigen Phase der warmen  $\text{HNO}_3$ , in welcher versucht wurde, die Katalysatoren zu lösen. Ein Vergleich der Ergebnisse mit dem der ICP-Analyse des durch einen sauren Aufschluss vollständig gelösten NiMn-Katalysators bestätigt die Aussagen der XPS-Analyse, dass Mangan in der Mn(II)/Mn(III)-Mischform  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  an der Oberfläche vorliegt.

## 5.2 Temperaturprogrammierte Reduktion

Aus den TPR-Messungen, gemäß den Vorgaben in Abschnitt 3.3.5, kann man die nötige Temperatur für die Reduktion der oxidischen Phasen des Katalysators ermitteln. Die Ergebnisse des Verbrauchs an Wasserstoff während der Aufheizrate für die promotierten NiAl-Katalysatoren sowie zum Vergleich des NiAl11-Katalysators sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Alle Katalysatoren zeigen einen maximalen Verbrauch an Wasserstoff im Temperaturbereich zwischen  $450\text{ }^\circ\text{C}$  und  $480\text{ }^\circ\text{C}$ , welcher der Reduktion von  $\text{Ni}^{2+}$  zum metallischen Nickel entspricht. Für den NiAl11-Katalysator ist kein weiter signifikanter Peak zu erkennen. Die kleine Erhebung im Verlauf des Wasserstoffsignals bei  $160\text{ }^\circ\text{C}$  ist vernachlässigbar, da sie sich kaum aus dem Gundrauschen des Signals abhebt.

Promotiert man den NiAl-Katalysator mit Eisen, so erhält man kaum Änderungen im Reduktionsverhalten. Vermutlich wird die Reduktion des im XPS nachgewiesenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vom breiten Signal der Nickelreduktion überlagert. Erst ab einem Eisenanteil von 10 Gew.% erkennt man eine Schulter im Verlauf bei ca.  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , welches auf eine Reduktion des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu metallischem Eisen hinweisen könnte. Bestätigt wird dies durch die Bildung einer NiFe-Legierung, welche im XRD nachgewiesen werden konnte. Eine Überlagerung mehrerer Reduktionspeaks wird auch in der Literatur für imprägnierte NiFeAl-Katalysatoren beschrieben [168]. Des Weiteren finden sich dort auch Hinweise, dass Eisen die Reduzierbarkeit des Nickels erhöht, erkennbar durch eine Verschiebung der Reduktionstemperatur hin zu niedrigeren Werten [169]. Für NiFe10 liegt die Temperatur bei  $435\text{ }^\circ\text{C}$ , bei NiAl11 im Vergleich dazu bei  $460\text{ }^\circ\text{C}$ . Da der größte Schritt in der Verschiebung mit  $20\text{ }^\circ\text{C}$  bereits mit der Zugabe von geringen Mengen an Eisen von NiAl11 auf NiFe2 erreicht wird, kann die Verbesserung der Reduzierbarkeit des Nickeloxids durch Eisen auch hier nachvollzogen werden.

Für Mangan hingegen erscheint ein zusätzlicher Peak bei  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , dessen Intensität mit zunehmendem Gewichtsanteil größer wird. Vermutlich wird dort das  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  unter Wasserstoff zu  $\text{MnO}$  reduziert, jedoch nicht zum metallischen Mn. In der Literatur wird



**Abbildung 5.5:** Temperaturprogrammierte Reduktion durch Wasserstoff im durchströmten Katalysatorfestbett.

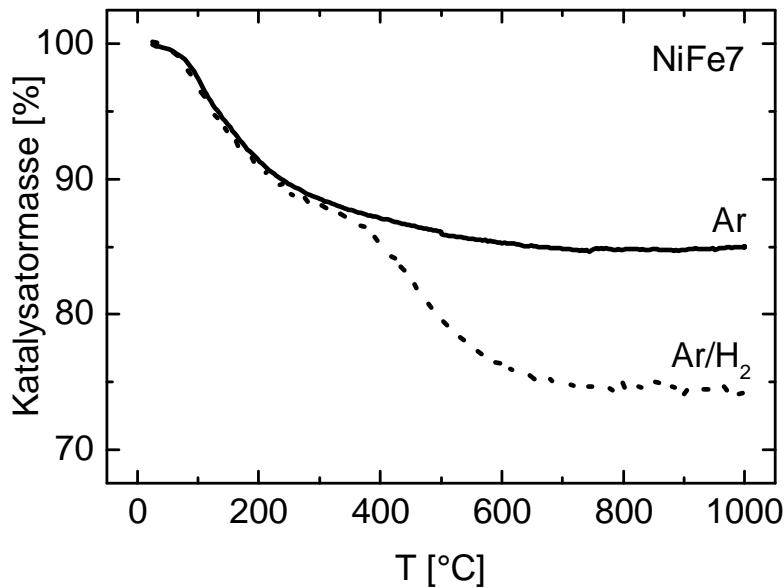
über NiMn-Oxide berichtet, dass diese im hier untersuchten Temperaturbereich unter Wasserstoff schrittweise zum entsprechenden Oxid mit der niedrigeren Oxidationszahl bis zu MnO reduziert werden, jedoch nicht zu metallischen Mangan [170]. *Zhang et*

al. [171] beobachteten ebenfalls einen weiteren Reduktionspeak im TPR-Verlauf bei ca. 200 °C für co-gefällte  $\text{MnO}_x\text{NiO}$ -Katalysatoren, die für die Magerverbrennung von Methan entwickelt wurden. Ähnlich wie beim Verhalten bei der Zugabe von Eisen wird die Temperatur des Verbrauchsmaximums an Wasserstoff im Vergleich zum reinen NiAl11-Katalysator zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben und zwar ebenfalls um ca. 20 °C.

Betrachtet man die quartären Katalysatorsysteme, so ist ein Signal zu finden, welches der Reduktion von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zugeordnet werden kann. Die Positionen dieser Signale auf der Temperaturachse sind jedoch, offensichtlich beeinflusst von der Promotierung mit Eisen, verschieden, liegen aber im Bereich zwischen 150 °C und 200 °C. Die Temperatur des Hauptpeaks wird erneut leicht zu niedrigeren Temperaturen im Vergleich zum NiAl11-Katalysator verschoben, jedoch mit 10 °C weniger stark.

Zusätzlich wurde die temperaturprogrammierte Reduktion auch in einer Thermo- waage (TG) durchgeführt. Die Katalysatoren wurden sowohl unter Ar als auch unter einer  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Mischung kontinuierlich auf 1000 °C erhitzt und zeitgleich die Änderung des Probengewichts bestimmt. Erwartungsgemäß konnte für alle Katalysatoren eine Gewichtsabnahme durch die Reduktion und die Desorption von Oberflächenadsorbaten beobachtet werden. Bestimmt man die Differenz des Gewichtsverlusts zwischen dem Aufheizen in reinem Ar und der  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Mischung, so erhält man ein Maß für den Reduktionsgrad des Katalysators, wie beispielhaft für den Katalysator NiMn11 in Abbildung 5.6 dargestellt ist. Die Verläufe für die restlichen Katalysatoren sind ähnlich und in [144] dargestellt. Der anfängliche Gewichtsverlust bei Temperaturen unter 250 °C, welcher sowohl unter Ar als auch unter der  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Mischung auftritt, ist vermutlich auf die Desorption teilweise oberflächlich gebundener Adsorbate zurückzuführen. Dabei konnte im MS hauptsächlich  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  detektiert werden. Die Adsorption dieser Stoffe erfolgt jedoch nicht durch den zwischenzeitlichen Kontakt mit Umgebungsluft, sondern muss aus dem Kalziniervorgang stammen. In einer Reduktion, direkt im Anschluss an eine Kalzinierung ohne zwischenzeitlichen Umgebungskontakt, konnte ebenso die Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden. Die für die manganhaltigen Katalysatoren gefundenen Spitzen im Wasserstoffverbrauch bei 160 °C (vgl. Abbildung 5.5) konnten in der TG nicht nachgewiesen werden. Nimmt man an, dass eine Reduktion von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu  $\text{MnO}$  erfolgt, läge der zu erwartende Massenverlust nur bei 0,07 % und somit bei einer Einwaage von 20 mg am Rande der Messgenauigkeit.

Bei weiter steigender Temperatur nimmt die Masse des Katalysators unter reinem Ar über 300 °C nur noch geringfügig ab. Unter reduktiven Bedingungen dagegen, ist ein deutlicher Massenverlust durch das Einsetzen der Reduktion des NiO zu erkennen. Im MS wird dementsprechend  $\text{H}_2\text{O}$  detektiert. Vergleicht man nach Abschluss der Reduktion die Massenverluste, so kann man bestimmen wie viel der vorhandenen Oxide



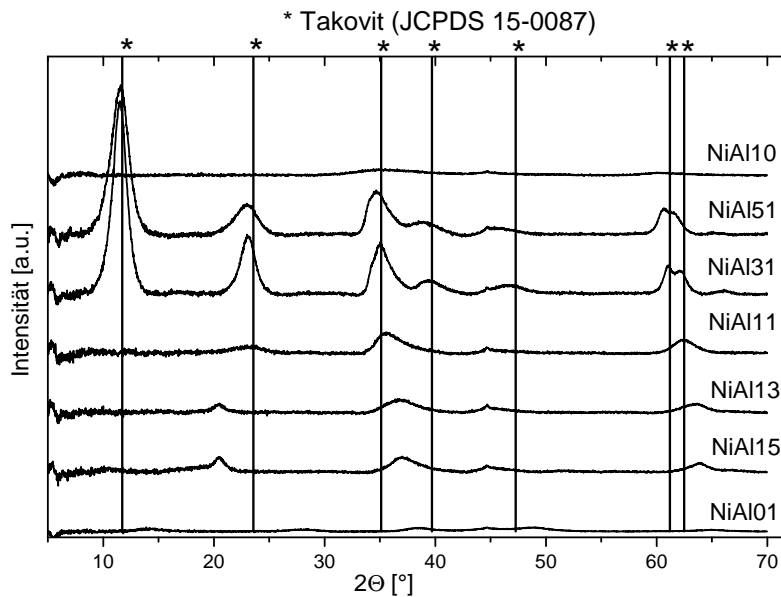
**Abbildung 5.6:** Thermogravimetrische Analyse der Katalysators NiFe7 unter Ar und H<sub>2</sub>/Ar.

reduziert wurde. Je nach Katalysatorsystem ergibt sich jedoch, dass 12 - 48 Gew.% der Eisen-, Mangan- und Nickeloxide nicht reduziert werden, wenn man das Vorhandensein von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NiO annimmt. Lediglich für das NiAl11-Katalysatorsystem konnte eine nahezu vollständige Reduktion des Nickels nachgewiesen werden. Interessanterweise nimmt die Menge an reduzierten Spezies mit zunehmender Manganbeladung ab, was darauf hindeutet, dass sich eine schwer reduzierbares NiMnAl-Mischoxid bildet.

## 5.3 XRD-Analyse

### 5.3.1 Reine Nickel-Aluminium-Katalysatoren

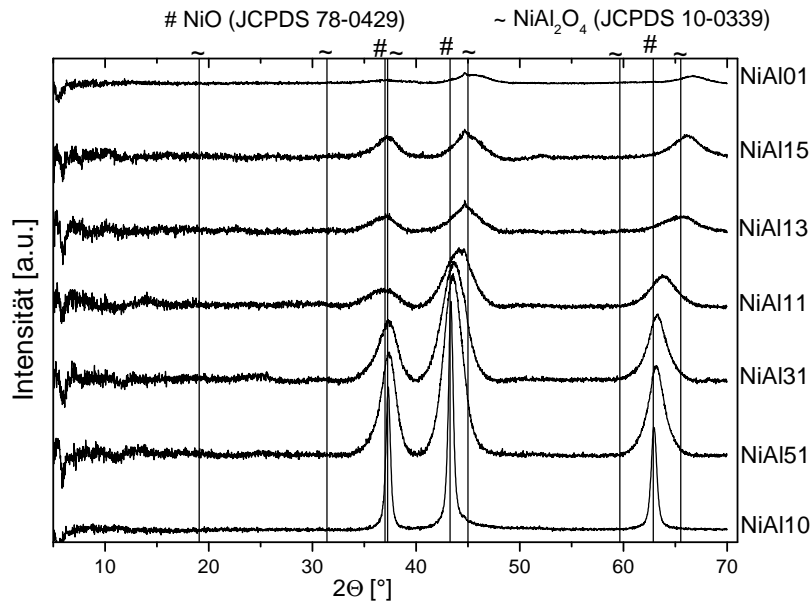
In Abbildung 5.7 sind die Röntgendiffraktogramme der XRD-Analyse der nicht kalzinierten NiAl-Katalysatorsysteme dargestellt. Für die Proben NiAl51 und NiAl31 können die Reflexe der Takovitstruktur (JCPDS 15-0087) zugeordnet werden. Diese Struktur gehört der Hydrotalcit-Gruppe an. Charakteristisch für Takovit sind Schichten aus gemischten Al<sup>3+</sup> und Ni<sup>2+</sup> Hydroxiden, welche durch Carbonat-Anionen und in der Struktur zwischen den Kationen eingelagertes Wasser getrennt sind [172]. Die Stöchiometrie des Ni/Al-Verhältnisses liegt dabei variabel zwischen 1 und 5,6 [173]. Ebenso sind die Anionen zwischen den Schichten nicht zwingend Carbonate. Es kann sich dabei auch um Nitrate, welche in Abhängigkeit von dem verwendeten Fällungsreagenz



**Abbildung 5.7:** XRD-Analyse der NiAl-Katalysator Precusoren mit unterschiedlichen Ni/Al-Verhältnissen.

und dem pH-Wert bei der Fällung eingelagert werden, oder nur um Hydroxide handeln. Abhängig von der Art der Anionen ändert sich der Netzebenenabstand der Nickelatome. Dies beeinflusst die Nickel-Partikelgröße und Oberfläche nach dem Kalzinieren und Reduzieren [152, 174]. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen die Präsenz von Carbonat. Mit abnehmendem Ni/Al-Verhältnis gegen 1 verschwindet der Hauptreflex des Takovits bei  $2\Theta = 11,7^\circ$  der (003)-Ebene komplett, während der (006) Reflex bei  $2\Theta = 23,5^\circ$  immer noch sichtbar ist, jedoch in sehr geringer Ausprägung. Die Reflexe bei  $2\Theta = 37,4^\circ$  und  $2\Theta = 61,1^\circ$  des NiAl51 werden mit zunehmendem  $\text{Al}^{3+}$ -Anteil schrittweise zu geringeren Gitterparametern hin verschoben. Die Proben NiAl13 und NiAl15 zeigen einen neuen Reflex bei  $2\Theta = 20,4^\circ$ . Der Vergleich zum reinen gefällten NiAl01 unter Abwesenheit von Nickel verdeutlicht, dass die Kristallphasen von NiAl13 und NiAl15  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen benötigen, da die Reflexe des Diffraktogrammes Böhmit ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ )(JCPDS 21-1307) zugeordnet werden können, welches im äquimolaren NiAl11 dagegen nicht detektiert werden kann. Grundsätzlich ist bei einer schnellen Fällung von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in einer alkalischen Lösung damit zu rechnen, dass das Aluminium als metastabiles hexagonales  $\alpha$ -Aluminiumhydroxid (Bayerit) auskristallisiert und sich anschließend in das stabilere  $\gamma$ -Aluminiumhydroxid (Gibbsit) umwandelt [175]. Beide Phasen konnten jedoch hier nicht nachgewiesen werden.

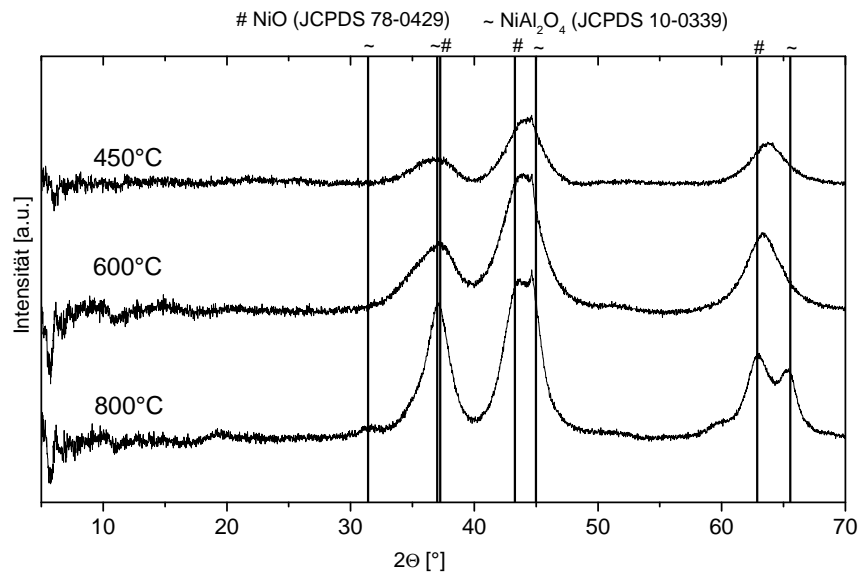
Nach der Kalzinierung der Proben bei  $450^\circ\text{C}$  können alle Reflexe in der NiAl10-Probe der NiO-Phase Bunsenit (JCPDS 78-0429) zugeordnet werden, wie in Abbildung 5.8 deutlich zu erkennen ist. Mit zunehmendem Aluminiumanteil nehmen die Intensitäten der Reflexe bei  $2\Theta = 43,6^\circ$  und  $2\Theta = 63,3^\circ$  ab und die Netzebenenabstände werden



**Abbildung 5.8:** XRD-Analyse der kalzinierten NiAl-Katalysatoren mit unterschiedlichen Ni/Al-Verhältnissen.

schrittweise zu niedrigen Werten hin verschoben. Dies konnte bereits für den NiAl51-Katalysator festgestellt werden, aluminiumhaltige Kristallstrukturen konnten dagegen nicht nachgewiesen werden.

Betrachtet man den Einfluss der Kalzinierstemperatur auf die Kristallstruktur, wie in Abbildung 5.9 für die NiAl11-Katalysatoren dargestellt ist, so wird deutlich, dass sich mit zunehmender Kalzinierstemperatur neben der Bunsenit- ebenso die  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Spinellphase (JCPDS 10-0339) bildet. Bunsenit kristallisiert in einer NaCl-Struktur aus. Infolgedessen bilden die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eine kubisch dichteste Packung und die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen besetzen die Oktaederlücken.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  dagegen wird in der Literatur als ungeordnete Spinellstruktur beschrieben, wobei die inverse Struktur bevorzugt wird [176]. Die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen bilden auch dort eine kubisch dichteste Packung, wobei 1/8 der Tetraederlücken vorzugsweise von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen besetzt werden, während  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen und die übrigen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in der Hälfte der Oktaederlücken positioniert sind. Der Netzebenenabstand im kubischen Gitter (Kantenlänge im kubischen Gitter) beträgt für Bunsenit und  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  4,6 Å bzw. 8,0 Å, wobei letztere in der Elementarzelle 8  $\text{O}^{2-}$  Ionen enthält. Daher resultiert die Nähe der beiden Reflexe aus den ähnlichen Kristallstrukturen und den etwas kleineren Netzebenenabstand in Falle des Bunsenits. Vermutlich existiert durch das Kalzinieren bei 450 °C eine Spinellphase mit geringer Kristallinität und kleinen Korngrößen neben weiteren oxidischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und NiO-Phasen, oder es entsteht ein Nickel-Aluminium-Mischoxid ( $\text{NiAlO}_x$ ), welches die Reflexe mit zunehmenden Aluminiumanteil verschiebt. *De Korte et al.* [173] untersuchten die Kalzinierung von ähnlich hergestellten Precusoren und benannten die Mischoxidphase mit Netzebenenabständen



**Abbildung 5.9:** XRD-Diffraktogramme von NiAl11 in Abhängigkeit von der Kalzinertemperatur.

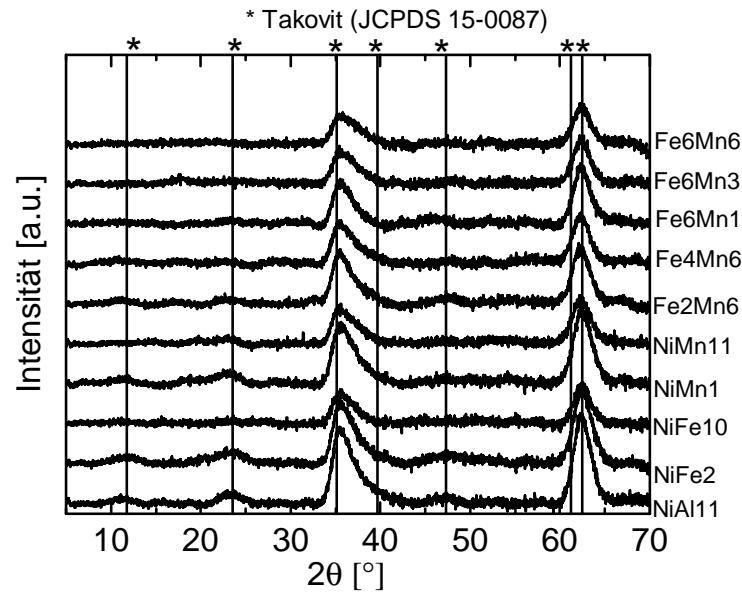
zwischen NiO und NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als „Disorderd Oxide-Spinel Intermediate“ und solche mit Netzebenenabständen zwischen NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als NCA „Nickel Oxide containig Alumina“.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches sich bei der Kalzinierung der reinen Aluminiumprobe Ni-Al01 bildet (siehe Abb. 5.8), kristallisiert in einer defekten Spinellstruktur mit einem Gitterparameter von 7,9 Å. Dies könnte der Grund dafür sein, dass der Reflex von NiAl15 bei 66,2° im Vergleich zu der (440)-Reflexion von NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> leicht zu höheren Winkeln verschoben ist.

### 5.3.2 Promotierte Nickel-Aluminium-Katalysatoren

Betrachtet man die XRD-Spektren der promotierten NiAl-Katalysatoren im Precursorzustand vor der Kalzinierung, so wird aus Abbildung 5.10 deutlich, dass sich die Struktur kaum von der des reinen NiAl-Katalysatorsystems unterscheidet. Grundzüge der bereits erwähnten Takovitstruktur (JCPDS 15-0087) sind für alle Katalysatoren zu erkennen, unabhängig von der Zugabe an Mangan oder Eisen. Da die Takovitstruktur durch ein Verhältnis von Ni/Al = 1 oder höher [173] charakterisiert wird, kann Eisen oder Mangan, welches einen ähnlichen Atomradius besitzt wie Nickel [175], problemlos Nickelplätze ersetzen und die Takovitstruktur bleibt trotzdem erhalten.

Für die kalzinierten und promotierten NiAl-Katalysatoren (vgl. Abbildung 5.11) sind die erhaltenen XRD-Diffraktogramme identisch zu dem nicht promotierten NiAl-Katalysatorsystem. Die Reflexe der Bunsenitphase NiO (JCPDS 78-0429) sind ebenso zu höheren Beugungswinkeln verschoben, was kleinere Netzebenenabstände und die





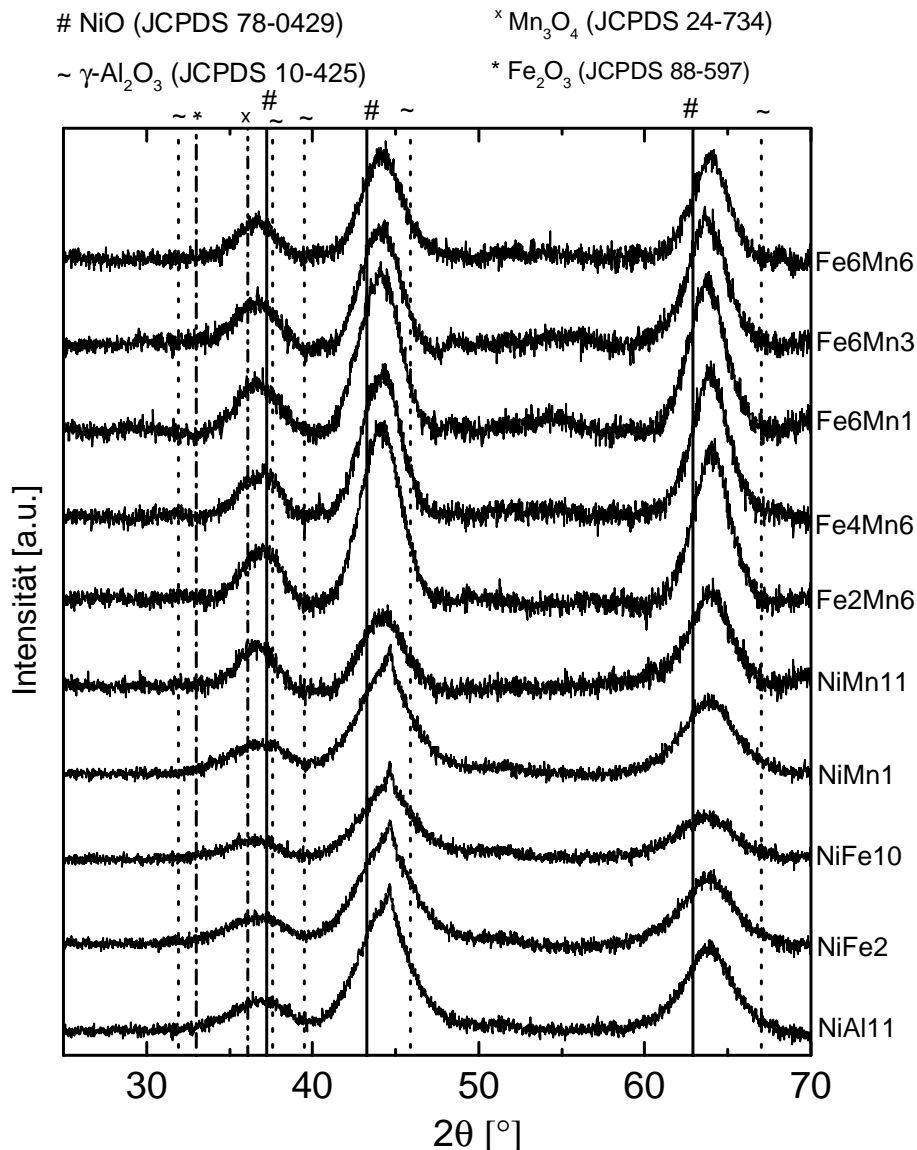
**Abbildung 5.10:** XRD-Diffraktogramme der mit Eisen und Mangan promotierten NiAl-Katalysatoren im Precusorzustand vor der Kalzinierung.

Bildung der angesprochenen  $\text{NiAlO}_x$ -Mischphase zwischen der NiO und der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Phase (JCPDS 10-425) bedeutet. Einzige Ausnahme stellt der NiMn11-Katalysator dar, dessen Reflex des NiO bei  $2\theta = 37^\circ$  auf  $2\theta = 36,6^\circ$  verschoben ist. Für geringere Mangananteile und die Promotierung mit Eisen ist dies nicht der Fall. Vermutlich bildet sich ab einem Gewichtsanteil an Mangan größer 10 Gew.% eine Mischoxidphase aus Nickel und Mangan aus. Das im XPS identifizierte  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannit, JCPDS 24-734), dessen intensivster Reflex bei  $2\theta = 36^\circ$  liegt, bestätigt diese Vermutung. Eine Verschiebung der vorhandenen Reflexe für die Katalysatoren NiFe2 und NiFe10 durch das im XPS nachgewiesene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hematit, JCPDS 88-597) kann hingegen nicht nachgewiesen werden. Somit bildet sich bei der Promotierung mit Eisen im oxidierten Zustand kein Mischoxid aus Eisen und Nickel aus.

Für die quartären NiAlMnFe-Katalysatoren kann man die Verschiebung des Reflexes bei  $2\theta = 37^\circ$  hin zu niedrigeren Werten im Ansatz erkennen. Für eine detaillierte Analyse müsste jedoch der Gewichtsanteil der Promotoren weiter erhöht werden, um die Änderungen in den Kristallstrukturen besser darlegen zu können. Die Nickelspinellphase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS 78-0429) konnte auch hier nicht detektiert werden. Dies bestätigt die Ergebnisse der XPS-Analyse.

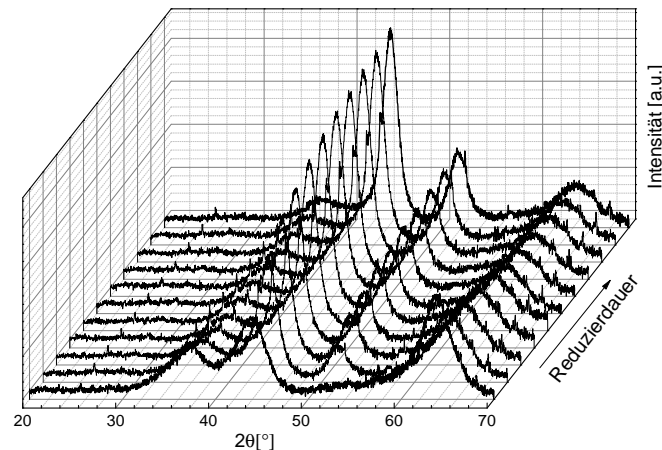
### 5.3.3 In-situ Analyse

Mit dem Ziel, die Phasenumwandlung bedingt durch die Reduktion und den Zustand des Katalysators unter realen Einsatzbedingungen zu charakterisieren, wurde eine



**Abbildung 5.11:** XRD-Diffraktogramme der kalzinierten, mit Eisen und Mangan promotierten NiAl-Katalysatoren.

in-situ XRD-Analyse mit ausgewählten Katalysatoren unter Reduktionsbedingungen durchgeführt. Wie aus Abbildung 5.12 hervorgeht, ist die Phasenänderung während der achtstündigen Haltezeit nach fünf Stunden beendet, da keine weiteren Veränderungen der Reflexintensitäten zu beobachten sind. Die gewählte Haltezeit in der Reduktion von acht Stunden ist somit ausreichend. Für den Katalysator ist eine Zunahme der Intensitäten der metallischen Ni-Reflexe (JCPDS 4-850) zu erkennen, bei  $2\theta = 44,5^\circ$  für die 111-Ebene, bei  $2\theta = 51,9^\circ$  für die 200-Ebene und bei  $2\theta = 76,4^\circ$  für die 220-Ebene. Das intensivste Signal liefert die Ni(111)-Ebene, welches in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist (JCPDS 4-850). Die Reflexe der NiO-Phase Bunsenit werden erwartungsgemäß geringer, verschwinden jedoch nicht vollständig. Dies ist an



**Abbildung 5.12:** Veränderung der XRD-Diffraktogramme über die Reduktionsdauer am Beispiel des NiAl11-Katalysators.

der NiO(220)-Ebene bei  $2\Theta = 62,9^\circ$  zu erkennen. *Abelló et al.* [34] konnten ebenfalls NiO-Phasen im reduzierten Katalysator nachweisen. Die Reflexe der NiO(200)-Ebene hingegen werden im reduzierten Zustand von der Ni(111)-Ebene verdeckt. In Abbildung 5.13 ist für die Katalysatoren NiAl11, NiFe10, NiMn11 und Fe6Mn6 der Vergleich zwischen dem oxidierten und reduzierten Zustand dargestellt. Beim Katalysator NiAl11 wird deutlich, dass sich der Reflex des NiAlO<sub>x</sub>-Mischoxids nahe der NiO(220)-Ebene im reduzierten Zustand zu größeren Beugungswinkeln hin, in Richtung der Reflexe des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschiebt. Vermutlich werden aus dem Mischoxid durch Reduktion Ni<sup>2+</sup>-Kationen entfernt und ein NiAlO<sub>x</sub>-Mischoxid mit einem höheren Aluminiumanteil bleibt zurück. Für die nur mit Eisen promotierten Katalysatorsysteme ist genauso wie bei dem Katalysator NiAl11 die Verschiebung des NiAlO<sub>x</sub>-Mischoxids Reflex in der Nähe der NiO(220)-Ebene in Richtung  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu beobachten. Ein Unterschied zwischen Eisenpromotierung und NiAl11 ergibt sich in der Position der Reflexe des metallischen Nickel. So verschieben sich diese leicht zu niedrigeren Beugungswinkeln. Dies ist ebenso für das kombinierte Katalysatorsystem Fe6Mn6 zu beobachten.

Keine Verschiebung des NiO(220)-Reflexes erhält man dagegen, sobald der Katalysator Mangan enthält. Sowohl bei den quaternären NiFeAlMn-Katalysatoren als auch bei den allein mit Mangan promotierten NiAlMn-Katalysatoren.

Die hier aufgeführten Veränderungen werden deutlicher, wie in Abbildung 5.14 dargestellt, je höher der Gewichtsanteil der Promotoren wird.

Blickt man auf die Wirkung des Promotors Eisen, so wird deutlich, dass sich im Vergleich zum reinen NiAl-Katalysator mit zunehmendem Eisenanteil die Reflexe der metallischen Ni-Phasen (Ni(111)  $2\Theta = 44,3^\circ$ , Ni(200)  $2\Theta = 51,6^\circ$ , Ni(220)  $2\Theta =$

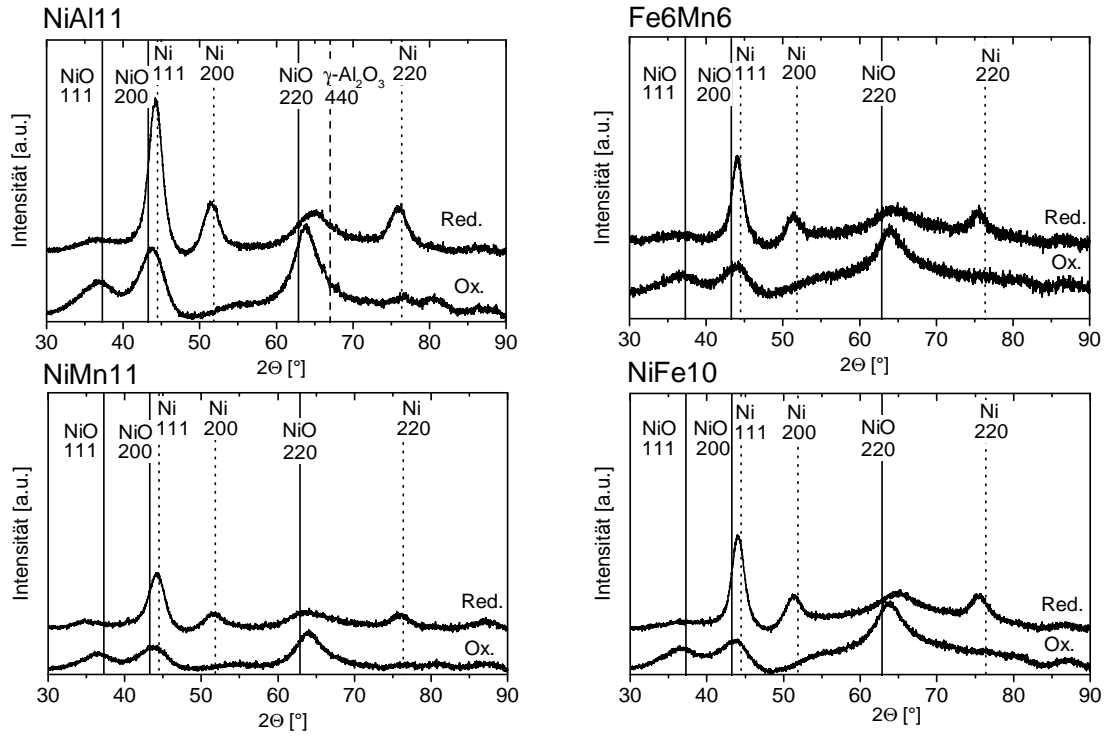


Abbildung 5.13: XRD-Diffraktogramme für die Katalysatoren NiAl11, NiFe10, NiMn8 und Fe6Mn6 vor und nach der Reduktion.

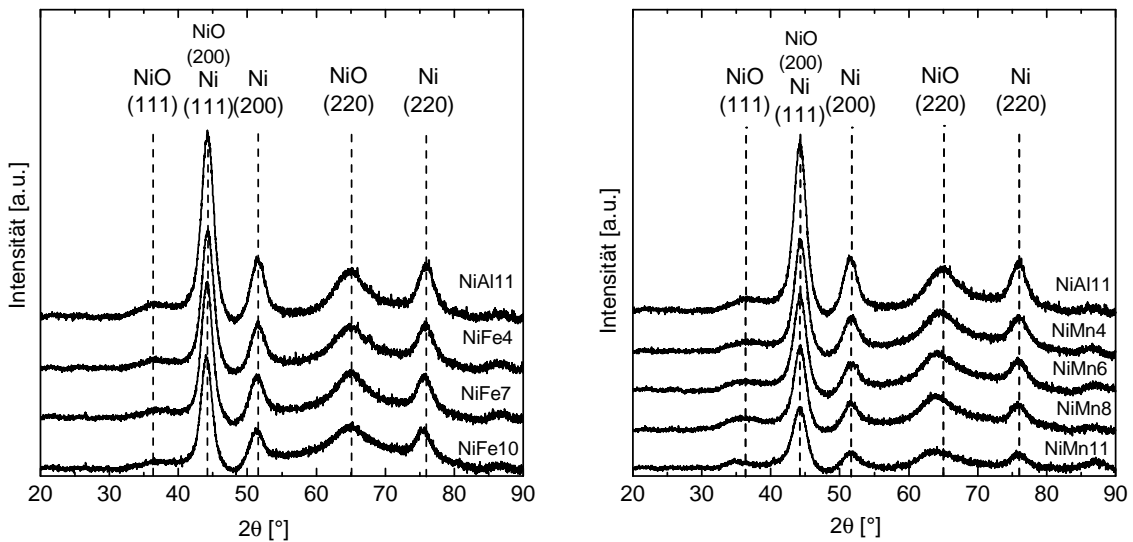


Abbildung 5.14: XRD-Diffraktogramme der reduzierten Katalysatoren im Vergleich.

75,9°) systematisch zu geringeren Beugungswinkeln hin verschieben. Dies bedeutet eine Zunahme der Gitterkonstanten im Nickel, welches möglicherweise auf die Bildung einer NiFe-Legierung zurückzuführen ist. Nickel und Eisen sind dafür bekannt, Legierungen in verschiedensten Zusammensetzungen zu bilden. In der Literatur wird ebenso von der Bildung dieser Legierung auf co-gefällten Katalysatoren unter reduzierenden Bedingungen berichtet [169, 177].

Mit der Zugabe von Mangan wird die Verschiebung des Reflexes des  $\text{NiAlO}_x$ -Mischoxids nahe der NiO(220)-Ebene in Richtung höherer Beugungswinkel unterbunden. Daher liegt der NiO(220)-Reflex des NiAl11-Katalysators in Abbildung 5.14 bei höheren Beugungswinkeln, im Vergleich dazu wandert mit zunehmendem Mangangehalt der Reflex zu größeren Gitterabständen. Offensichtlich werden die Strukturänderungen, welche während der Reduktion bei der Bildung des metallischen Nickels im  $\text{NiAlO}_x$ -Mischoxid ablaufen durch Mangan kompensiert. Da keine strukturellen Unterschiede im kalzinierten Zustand der Katalysatoren zu beobachten sind (vgl. Abb. 5.11), kann dieser Prozess, in dem das Manganoxid mit dem  $\text{NiAlO}_x$ -Mischoxid interagiert, nur unter reduktiven Bedingungen ablaufen. Vermutlich wird das  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu MnO reduziert und anschließend in das Mischoxid mit eingebaut, wodurch sich im Vergleich zu NiAl11 die Netzebenenabstände nicht ändern und die Verschiebung des Reflexes NiO(220) unterbunden wird. Zwar ist der NiO(200) Reflex im reduzierten Zustand vom Ni(111) verdeckt, aber der Effekt, dass die Reflexe dieser Ebene mit zunehmender Manganbeladung ebenfalls zu niedrigeren Beugungswinkeln verschoben werden, lässt sich auch an der NiO(111)-Ebene erkennen.

## 5.4 Stickstoffphysisorption

Nachdem katalytische Prozesse an der Oberfläche der Katalysatoren ablaufen, ist die Kenntnis der Gesamtoberfläche ein bedeutender Parameter in der Charakterisierung. Ziel ist es, eine möglichst hohe Oberfläche zu erreichen. Die Bestimmung der Gesamtoberfläche der kalzinierten Katalysatoren erfolgte durch Stickstoffphysisorptionsmessungen. Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Die Gesamtoberfläche der reinen NiAl-Katalysatoren liegt mit ca.  $230 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  für NiAl11, NiAl13 und NiAl15 im Bereich von reinem gefällten Aluminiumoxid NiAl01. Eine weitere Zunahme des Nickelanteils führt zwar weiterhin zu Oberflächen von über  $100 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ , welche aber im Vergleich zum reinen Aluminiumoxid deutlich kleiner sind. Anhand der Oberfläche des reinen Nickels (NiAl10) mit  $26,1 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  wird deutlich, dass der Zusatz von Aluminium in der Synthese notwendig ist, um einen Katalysator mit großer Oberfläche zu erhalten.

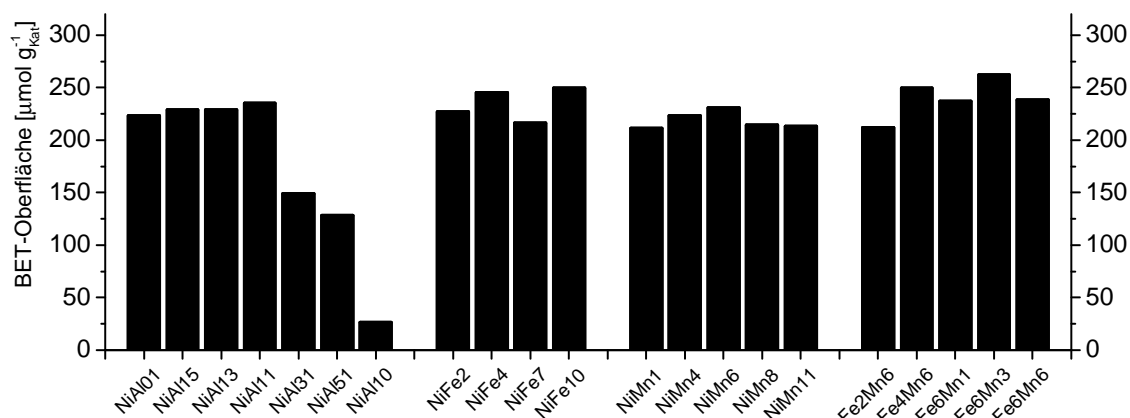


Abbildung 5.15: BET-Gesamtoberfläche der hergestellten Katalysatoren.

Abelló *et al.* [34] erreichte für einen co-gefällten NiAl-Katalysator, welcher mit dem NiAl51-Katalysator vergleichbar ist, eine ähnliche Oberfläche von  $151 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Aksoylyu *et al.* [45] synthetisierten ebenfalls Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren durch Fällung mit einem Gewichtsanteil von Nickel zwischen 0 und 25 Gew.% und erzielten Gesamtoberflächen von bis zu  $390 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Jedoch wurde in der Synthese kein konstanter pH-Wert verwendet, sondern zuerst die Aluminiumnitratlösung mit der NaOH-Lösung vermischt und anschließend die Nickelnitratlösung zugegeben, wodurch die Fällung einsetzte. Als Synthesetemperatur wurde  $6^\circ\text{C}$  gewählt.

Betrachtet man die ternären NiFeAl-Katalysatoren, so lässt sich keine Abhängigkeit zwischen der Eisenbeladung und der BET-Oberfläche ableiten. Mit einer durchschnittlichen Gesamtoberfläche von  $235 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  ist diese mit der des NiAl11-Katalysators, welcher als Basis für die Promotierung dient, vergleichbar. Hwang *et al.* [73] fällten ebenfalls NiFeAl-Katalysatoren mit 30 Gew.% Ni und 5 Gew.% Fe. Untersucht wurde bei der Co-Fällung bei pH 7 und einer Alterungszeit von 1 h der Einfluss des Fällungsreagenz. Das Maximum der Gesamtoberfläche lag bei  $187,5 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  für eine Fällung mit NH<sub>4</sub>OH. Die in dieser Arbeit erreichten Oberflächen mit dem kombinierten Fällungsmittel aus NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> liegen damit deutlich höher. Dies kann zum einen auf die höhere Alterungszeit zurückgeführt werden, zum anderen auf die Wahl des Fällungsmittels. Dass beide Größen einen Einfluss haben, konnte bereits in den Vorversuchen gezeigt werden.

Für die ternären NiMnAl-Katalysatoren sind die erhaltenen Ergebnisse ähnlich. Sie liegen mit ca.  $225 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  jedoch etwas niedriger. Grundsätzlich könnte man eine kleine Zunahme der Gesamtoberfläche mit steigendem Mangananteil für die Katalysatoren NiMn1 < NiMn4 < NiMn6 ableiten. Mit weiter zunehmendem Mangananteil sinkt die Oberfläche anschließend wieder. Insgesamt sind diese Schwankungen aber wesentlich geringer als die Änderungen, welche bei den NiAl-Katalysatoren beobachtet wurden.

Betrachtet man die kombinierten NiMnFeAl-Katalysatoren, so liegt die bestimmte Gesamtoberfläche mit ca.  $245 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  leicht höher. Lediglich die Gesamtoberfläche des Katalysators Fe2Mn6 weicht mit  $211 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  deutlich nach unten ab.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Gesamtoberfläche, bestimmt durch BET-Analyse stark vom Ni/Al-Verhältnis beeinflusst wird. Eine Promotierung eines Katalysators, basierend auf einem konstanten Ni/Al-Verhältnis, wirkt sich dagegen nur geringfügig auf die BET-Oberfläche aus. Im Vergleich zu anderen ternären Katalysatorsystemen, z.B. aluminiumbasierten Cu/Zn/Al-Katalysatoren, welche unter vergleichbaren Bedingungen durch Co-Fällung bei konstantem pH-Wert mit anschließender Alterungsphase hergestellt werden, sind die hier erhaltenen BET-Oberflächen weitaus höher. Die höchsten von *Baltes et al.* [178] erzielten Oberflächen liegen zwischen 90 und  $110 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ , wobei der molare Anteil von Aluminium in den Katalysatoren jeweils bei ca. 10 % lag.

Katalysatoren welche durch Imprägnierung hergestellt wurden, weisen vergleichsweise deutlich niedrigere Gesamtoberflächen auf. *Zhao et al.* [70] erreichten nur  $51 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  für Ni/Mn-Katalysatoren, imprägniert auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei der Metallgehalt mit den Katalysatoren NiMn1 und NiMn4 vergleichbar ist. Die Co-Fällung hingegen bietet nach dem hier angewendeten Verfahren eine gute Möglichkeit, hochporöse Katalysatoren mit einer großen Gesamtoberfläche herzustellen. Es entsteht der Eindruck, dass die Oberfläche stärker von der Wahl der Syntheseparameter als von den eingesetzten Promotoren abhängt.

## 5.5 Chemisorption

### 5.5.1 H<sub>2</sub>-Chemisorption

Zur Bestimmung der frei zugänglichen Nickeloberfläche wurden alle Katalysatoren mittels Wasserstoffchemisorption analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Für die nicht promotierten NiAl-Katalysatoren ist es ohne Probleme möglich, aus der bestimmten Menge an adsorbierten Wasserstoff die spezifische Nickeloberfläche zu berechnen. Das entsprechende Vorgehen ist in Abschnitt 3.3.4 beschrieben. Dabei geht man davon aus, dass Wasserstoff nur auf dem reduzierten Nickel adsorbiert. Um dieses Vorgehen auch auf die mit Eisen und Mangan promotierten Katalysatoren übertragen zu können, wird davon ausgegangen, dass Aluminiumoxid, Manganoxid und Eisenoxid keinen Wasserstoff adsorbieren. Für reines Aluminiumoxid NiAl01 wurde dies, wie aus Abbildung 5.16 hervorgeht, durch Messung bestätigt. Bei Mangan geht man davon aus, dass durch die Reduktion kein metallisches Mangan entstanden ist (vgl. Abschnitt 5.3.3). Von Eisen, welches sich metallisch durch die Reduktion bildet,

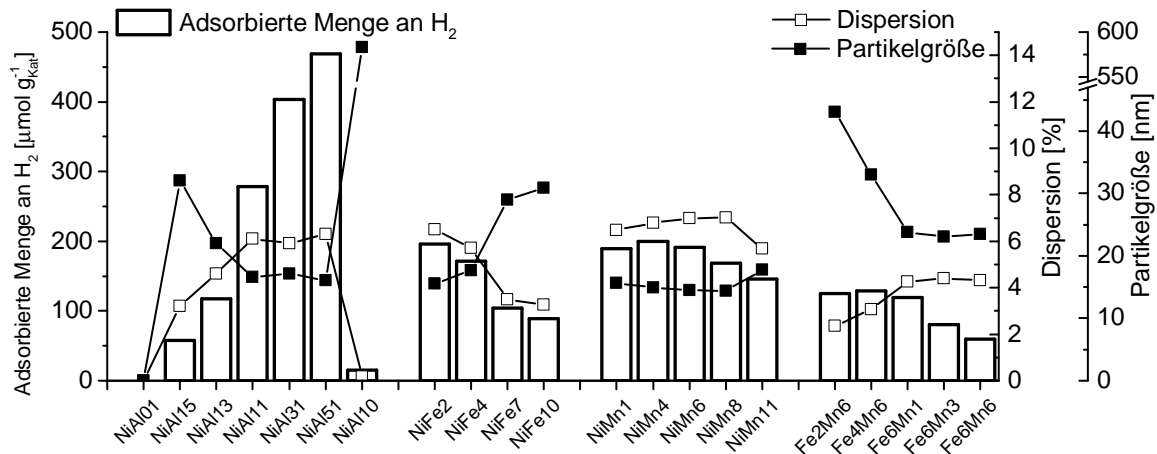


Abbildung 5.16: Ergebnisse der Wasserstoffchemisorption.

ist aus der Literatur bekannt, dass unter den gewählten Messbedingungen kaum Chemisorption stattfindet [90, 179, 180]. Daher kann die Chemisorption von Wasserstoff auf Eisen für die Berechnung der spezifischen Metalloberfläche und der Dispersion des Nickels vernachlässigt werden.

Betrachtet man die NiAl-Katalysatoren, so wird man erwartungsgemäß mit zunehmenden Ni-Gewichtsanteil eine größere Menge an Wasserstoff chemisorbiert. Dies führt auch zu einer Zunahme der spezifischen Nickeloberfläche von  $4,5 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  für NiAl15 auf  $36,7 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  für NiAl51. Betrachtet man die Partikelgröße so sinkt diese von 32 nm für NiAl15 auf ca. 17 nm für die Katalysatoren NiAl11, NiAl31 und NiAl51. Für die drei letztgenannten Katalysatoren erhält man eine Ni-Dispersion von 6,1 %, wobei die Dispersion mit geringem Nickelanteil abnimmt. Dies überrascht ein wenig, da nach Literaturangaben die Dispersion mit zunehmendem Gewichtsanteil sinken sollte [129]. Eine Erklärung für das geänderte Verhalten könnte darin liegen, dass sich mit zunehmendem Nickelanteil eine höhere Sättigung in der Mutterlauge einstellt und somit die Anzahl der Kristallisationskeime ansteigt. Dies führt zu einer größeren Zahl an kleineren Partikeln, was durch die Abnahme der Partikelgröße belegt wird. Aus der Reihe fällt das reine gefällte Nickel (NiAl10), welches bereits durch eine sehr kleine BET-Oberfläche aufgefallen ist. Mit einer spezifischen Nickeloberfläche von nur  $1,16 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  bestätigt sich, dass in Abwesenheit von Aluminium große Nickelpartikel mit einer geringen Dispersion gebildet werden.

Für die mit Eisen promotierten Katalysatoren erhält man, dass die Adsorptionskapazität an Wasserstoff mit zunehmendem Eisenanteil geringer wird. Können auf dem NiFe2 Katalysator noch  $196 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  adsorbiert werden, so sinkt die Menge auf  $171 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  (NiFe4)  $104 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  (NiFe7) und  $89 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  (NiFe10) ab. Zwar nimmt synthesebedingt der Gewichtsanteil an Nickel mit zunehmender Eisenpromotierung um 4 % leicht ab, jedoch ist dies zu gering um die Abnahme der adsorbierten Menge zu



erklären. Eher ist die Bildung der Nickel-Eisen-Legierung im reduzierten Zustand dafür verantwortlich. *Yu et al.* [177] beschreiben ein ähnliches Verhalten. Aus der Ableitung der Nickelpartikelgröße und -dispersion ergibt sich mit Zunahme des Eisenanteils eine Erhöhung der Kristallitgröße von 15,6 nm (NiFe2) auf 30 nm (NiFe10) und eine Verringerung der Dispersion von 6,5 % (NiFe2) auf 3,3 % (NiFe10).

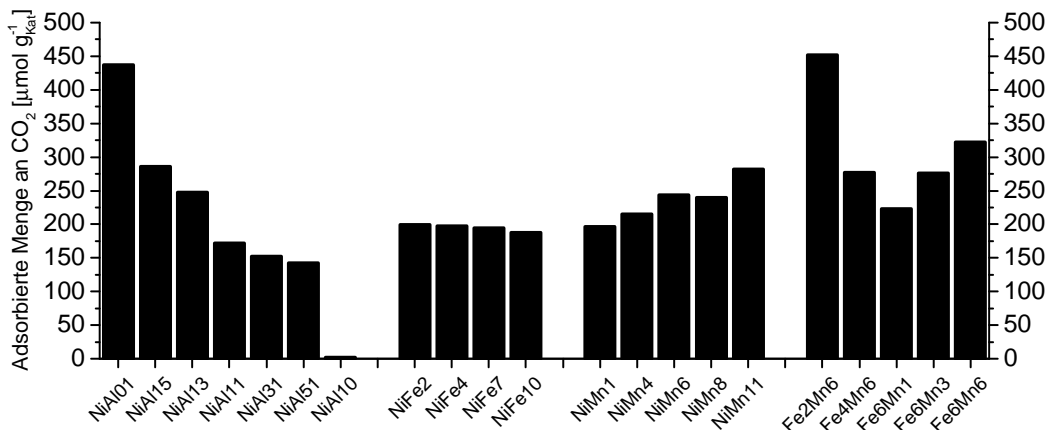
Geringe Zugaben von Mangan scheinen dagegen keinen Einfluss auf die Adsorptionskapazität von Wasserstoff zu haben. Die Erhöhung des Mangananteils von 1 auf 6 Gew.%, lässt die adsorbierte Wasserstoffmenge bei ca.  $192 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  nahezu gleich bleiben, erst durch eine weitere Erhöhung des Mn-Anteils nimmt die adsorbierte Wasserstoffmenge merklich ab (NiMn8:  $169 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$ , NiMn11:  $146 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ). Insgesamt kann im Vergleich zu den eisenhaltigen Katalysatoren vor allem bei den hoch promotierten Katalysatoren eine wesentlich größere Menge an Wasserstoff adsorbiert werden. Die Dispersion der Katalysatoren steigt mit zunehmenden Mangananteil ebenfalls an und zwar von 6,5 % (NiMn1) auf 7,1 % (NiMn8). Dieser Effekt kommt jedoch mit weiter steigendem Mn-Anteil zum Erliegen, für NiMn11 liegt die Dispersion nur noch bei 5,6 %. Im Vergleich zum Ausgangssystem NiAl11 konnte durch die Zugabe von Mangan eine Steigerung der Nickeldispersion erreicht werden. In der Literatur wird dies ebenfalls beobachtet [70].

Für die mit Mn und Fe kombiniert promotierten Katalysatoren stellen sich dagegen insgesamt geringere Dispersionen zwischen 2,3 und 4,3 % ein. Jedoch erhöht in diesem Fall, bei gleichbleibendem Mangananteil, Eisen gemäß dem Gewichtsanteil die Dispersion, während die Partikelgröße abnimmt. Steigert man den Mangananteil bei gleichbleibendem Eisenanteil, so ergibt sich eine stabile Dispersion aber eine abnehmende Adsorptionskapazität für Wasserstoff.

### 5.5.2 CO<sub>2</sub>-Chemisorption

Zusätzlich zur H<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität ist es aufschlussreich die Menge an adsorbiertem CO<sub>2</sub> zu kennen, um die unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatoren besser verstehen zu können. In Abbildung 5.17 ist die Menge an adsorbiertem CO<sub>2</sub> für alle untersuchten Katalysatoren dargestellt.

Den stärksten Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität hat das Ni/Al-Verhältnis. So kann auf gefälltem reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $437,5 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  an CO<sub>2</sub> adsorbiert werden, auf gefälltem reinen Nickel dagegen nur  $2,35 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Variiert man das Ni/Al-Verhältnis, so nimmt die Adsorptionskapazität mit steigendem Nickelanteil ab. Promotiert man den NiAl-Katalysator mit Eisen und lässt das Ni/Al-Verhältnis gleich erhöht, sich die Aufnahmekapazität leicht. Jedoch hat der NiAl11-Katalysator einen leicht niedrigeren Aluminiumanteil, sodass dies auch die Zunahme an der CO<sub>2</sub>-Menge bewirken kann. Die Adsorptionskapazität an CO<sub>2</sub> sinkt mit zunehmendem Eisenanteil von  $199 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$



**Abbildung 5.17:** Ergebnisse der Kohlendioxidchemisorption bei 35 °C und 10 min Equilibrierzeit.

auf  $187 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$ , wobei auch hier der Aluminiumanteil von 19,4 Gew.% auf 17,9 Gew.% abnimmt, während der Eisenanteil auf 10 Gew.% ansteigt. Daraus lässt sich schließen, dass sich Eisen im Gegensatz zu Nickel und Aluminium bei den hier untersuchten Katalysatoren nicht auf Adsorptionsverhalten von CO<sub>2</sub> auf der Katalysatoroberfläche auswirkt.

Mangan hingegen unterstützt die Adsorption von CO<sub>2</sub> auf dem Katalysator. Steigt der Mangananteil eines NiMnAl-Katalysators von 1 Gew.% auf 11 Gew.%, so nimmt die adsorbierte Menge an CO<sub>2</sub> von  $196 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  auf  $282 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  zu, obwohl der Aluminiumanteil erneut mit zunehmender Promotierung absinkt. Während die Wasserstoffchemisorption bei steigendem Mangananteil abnimmt, nimmt die CO<sub>2</sub>-Menge zu. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Steigerung der adsorbierten CO<sub>2</sub>-Menge bei der Zugabe von Mangan auf die Bildung des im XRD beobachteten MnNiAl-Mischoxids zurückführen lässt, welches möglicherweise über eine hohe Adsorptionskapazität verfügt. In der Literatur vermutet man eine Erhöhung der Basizität des Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systems durch den Einbau von Mangan und folglich eine Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Adsorption [180].

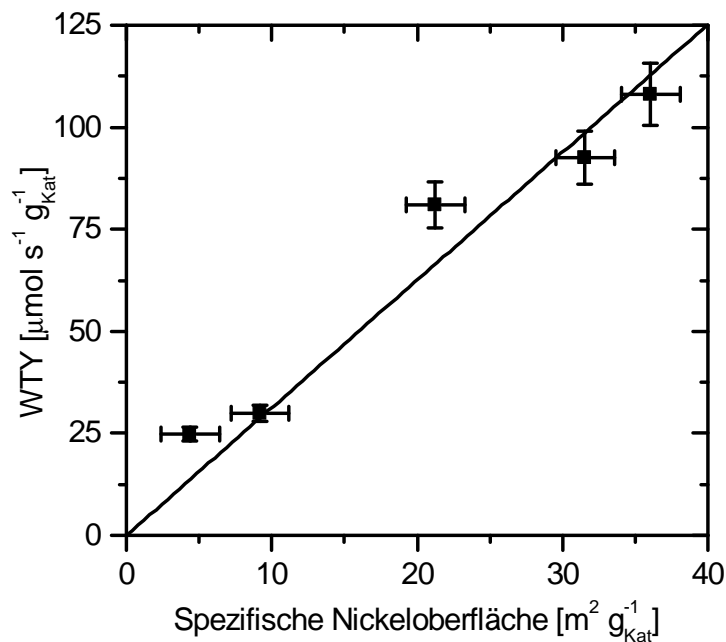
Aus den Ergebnissen zu den quartären Katalysatorsystemen lässt sich ableiten, dass es einen Synergieeffekt zwischen den beiden Promotoren Eisen und Mangan gibt. Dieser Effekt könnte durch die Bildung der modifizierten NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur während der Synthese entstehen. Der Anstieg an adsorbierter CO<sub>2</sub>-Menge mit zunehmendem Mangananteil ist erneut zu erkennen, jedoch stellt sich für das Eisen bei gleichbleibender Manganbeladung kein durchlaufender Trend ein. So besitzt der Katalysator Fe2Mn6 mit  $452 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  eine noch höhere Adsorptionskapazität als reines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe4Mn6 hingegen liegt mit  $277 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  deutlich niedriger, aber immer noch weit höher als der reine NiAl11-Katalysator. Geht man weiter zu Fe6Mn6 steigt die Menge erneut auf  $321,8 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$  an. Möglicherweise gibt es für die kombinierte Promotierung mit Eisen

und Mangan ein noch zu findendes optimales Fe/Mn-Verhältnis, um eine möglichst große Menge an CO<sub>2</sub> adsorbieren zu können.

## 5.6 Struktureigenschaftsbeziehungen der Katalysatoren

### 5.6.1 Undotierte und nicht gealterte Nickel-Aluminiumkatalysatoren

Für die reinen NiAl-Katalysatoren wurden direkt nach der Reduktion die Raum-Zeit-Ausbeuten (WTY) bei 260 °C, bei einem Absolutdruck von  $p_{\text{abs}} = 7$  bar und einem 4/1/5 Feedgasgemisch bestehend aus H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar mit einem Volumenstrom von 150 Nl  $\text{min}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$  bestimmt. Diese wurde mit der durch Wasserstoffchemisorption bestimmten spezifischen Nickeloberfläche in Korrelation gesetzt. Wichtig ist, dass sowohl die Aktivität als auch die spezifische Oberfläche direkt nach der Reduktion bestimmt wurde, um eine auftretende Desaktivierung ausschließen zu können. Der Graph, welcher in Ab-



**Abbildung 5.18:** Zusammenhang zwischen spezifischer Nickeloberfläche und der initialen Katalysatoraktivität.

bildung 5.18 dargestellt ist, zeigt die erhaltene Korrelation. Daraus wird deutlich, dass die initiale CO<sub>2</sub>-Methanisierungsaktivität linear mit der spezifischen Nickeloberfläche ansteigt. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Nickeloberfläche als aktives Zentrum dieser Katalysatoren wirkt. Zusätzlich lässt sich keine Abhängigkeit zwischen der WTY

und der BET-Oberfläche der Katalysatoren ableiten. Obwohl sich die BET-Oberflächen der Systeme deutlich unterscheiden - sie liegen zwischen  $128 - 235 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  - ergibt sich der lineare Zusammenhang zwischen Aktivität und spezifischer Nickeloberfläche. Dies bedeutet aber nicht zwingend, dass der Träger keinen Einfluss auf die aktive Spezies hat. Würde man die WTY von Katalysatoren mit gleicher spezifischer Nickeloberfläche aber verschiedenen Trägermaterialien vergleichen, könnte man vermutlich herausfinden, ob der Träger nur die Dispersion des Nickels beeinflusst oder auch direkt die Aktivität.

In der Literatur wird dazu berichtet, dass die Hydroxylierung des Trägers die Reaktivität und Selektivität des Katalysators in der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung beeinflusst [181]. Ebenso wird in der Literatur darüber diskutiert, ob die Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf oxidischen Trägern möglicherweise die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung fördert. *Aksoylu et al.* [45] beispielsweise stellten fest, dass bei co-gefällten Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit einem Nickelanteil kleiner 25 Gew.% die Methanisierungsgeschwindigkeit pro spezifischer Nickeloberfläche mit abnehmendem Nickelanteil zunimmt. Begründet wurde dies durch auf Aluminiumoxid adsorbiertes  $\text{CO}_2$ , welches durch Spillover-Effekte die Methanisierungsgeschwindigkeit pro Nickelatom erhöht, besonders bei niedrigen Nickelgehalten. Man könnten nun vermuten, dass bei den hier untersuchten Proben dieser Effekt durch den hohen Nickelanteil überdeckt wird.

Die Ableitung des linearen Trends in Abbildung 5.18 ergibt keinen Hinweis darauf, ob die Katalysatoraktivität von der Partikelgröße der aktiven Spezies abhängt. Zwar nimmt die Aktivität von NiAl15 auf NiAl11 hin zu und gleichzeitig die Partikelgröße von 32,1 nm auf 16,1 nm ab, jedoch bleibt mit weiter steigenden Nickelanteil bis NiAl51 die Partikelgröße gleich und die Aktivität nimmt weiter zu. Des Weiteren ist die Partikelgrößen von über 15 nm zu groß und die kleine Anzahl der Proben zu gering, um eine Schlussfolgerung im Hinblick auf Struktursensitivitäten und den Aktivitätsvergleich von Kristallebenen gegenüber Ecken und Kanten zu ziehen. Betrachtet man hierzu Rutheniumkatalysatoren für die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung aus der Literatur [182], so ist eine Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit um eine Größenordnung bei der Zunahme der Partikelgrößen von 2 auf 4 nm zu beobachten. Jedoch schwächt sich dieser Effekt bei größeren Partikeln ab und verschwindet ganz. Ähnliches findet sich zu Ni/ $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren für die CO-Methanisierung [183]. Eine maximale Methanisierungsaktivität pro Nickel Oberflächenatom wird bei einer Partikelgröße von 4 nm erreicht.

Falls die Aktivität linear mit der spezifischen Nickeloberfläche korreliert, würden diese Katalysatoren NiAl11, NiAl31 und NiAl51 die höchste Ausbeute pro Masse an Nickel erreicht werden, da die Dispersion dieser Katalysatoren nahezu gleich ist (vgl. Abschnitt 5.5.1). Da von den drei genannten Katalysatoren NiAl11 eine leicht höhere WTY zeigt, wie der lineare Trend in Abbildung 5.18 zeigt, ergibt sich für diesen Katalysator die

höchste Ausbeute bezogen auf die Nickelmasse ( $140 \mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ). Daher ergibt sich der Schluss, dass sich ein im Bezug auf den Nickelanteil optimal genutzter Katalysator synthetisieren lässt, wenn das Ni/Al-Verhältnis bei 1/1 oder höher liegt. Kleinere Ni/Al-Verhältnisse resultieren in Nickelpartikel mit geringeren Dispersionen und daraus einer geringeren Aktivität bezogen auf die Nickelmasse.

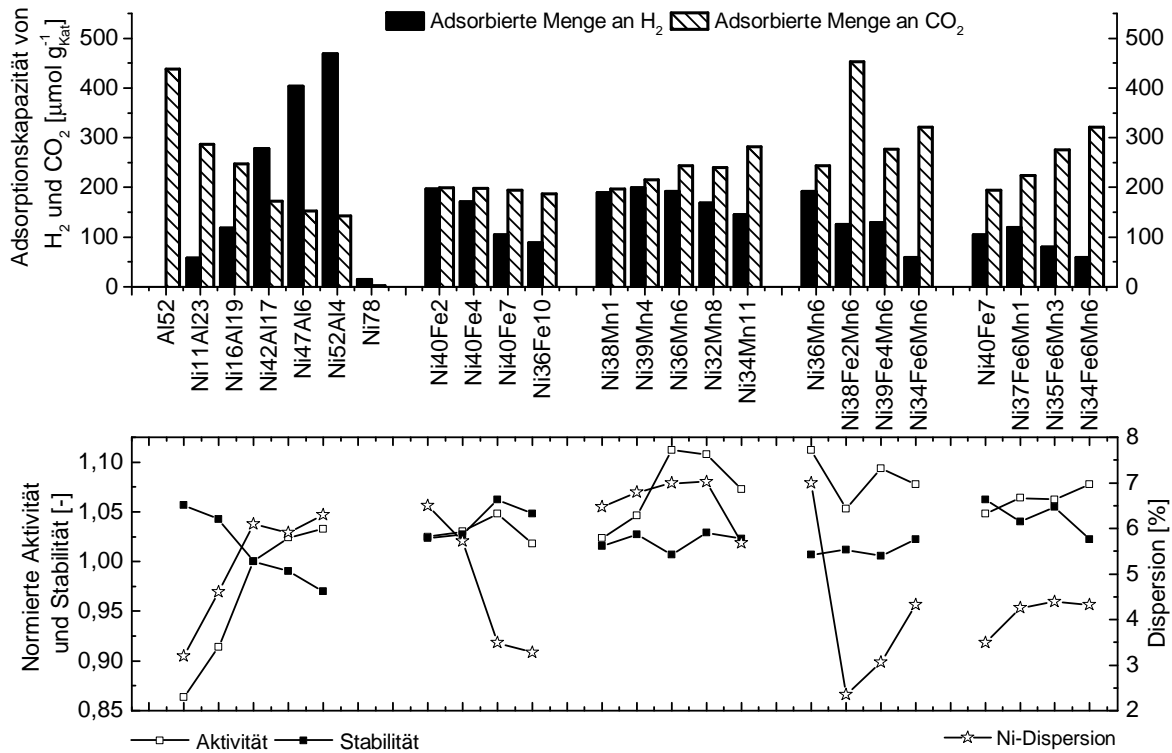
Um ein besseres Verständnis der Struktureigenschaftsbeziehungen zu erhalten und die Synthese verbesserter Katalysatorgenerationen gezielter angehen zu können, ist die Korrelation zwischen Katalysatoraktivität und spezifischer Oberfläche unabdingbar. Jedoch findet sich in der Literatur zur  $\text{CO}_2$ -Methanisierung keine weitere Aussage darüber. Dennoch kann für die hier vorgestellten Katalysatoren diese Beziehung zwischen WTY und spezifischer Nickeloberfläche hergestellt werden.

### 5.6.2 Dotierte Katalysatorsysteme

Um für alle untersuchten Katalysatoren die Zusammenhänge zwischen der Katalysatorstruktur, den charakteristischen Adsorptionseigenschaften, der jeweiligen  $\text{CO}_2$ -Methanisierungsaktivität und der Katalysatorstabilität zu erkennen, wurden in Abbildung 5.19 diese Daten gegenübergestellt. Die verwendeten Daten zur Aktivität und Stabilität sind aus Abbildung 4.9 entnommen und wurden dementsprechend aus den  $T_{50}$ -Temperaturen bestimmt. Zusätzlich ist bei der Benennung der Katalysatoren aus Übersichtsgründen der Gewichtsanteil an Nickel aus Tabelle 4.2 hinzugefügt.

Aus Abbildung 5.19 geht hervor, dass nach 24 h Einlaufphase bei  $260^\circ\text{C}$  der bereits angesprochene lineare Zusammenhang zwischen der, aus der  $\text{H}_2$ -Adsorptionskapazität hervorgehenden, spezifischen Nickeloberfläche und der initialen Katalysatoraktivität bei den reinen NiAl-Katalysatoren nicht mehr vorhanden ist. Bei hohen Nickelbeladungen tritt bereits in dieser kurzen Zeit trotz moderater Temperaturen eine erhebliche Desaktivierung auf. Betrachtet man die Stabilität, so erhöht sich diese für die reinen NiAl-Katalysatoren nahezu linear mit zunehmendem Aluminiumanteil, ebenso wie die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionskapazität.

Für die mit Eisen promotierten NiAl-Katalysatoren erhält man ein anderes Verhalten. Deutlich ist die Abnahme der  $\text{H}_2$ -Adsorptionskapazität mit zunehmendem Eisenanteil und der damit verbundene Rückgang der Dispersion zu erkennen. Trotzdem nimmt die Aktivität bis zu einem Gewichtsanteil an Eisen von 7 Gew.% mit steigendem Eisenanteil zu. Die Menge an adsorbiertem  $\text{CO}_2$  bleibt unabhängig vom Anteil an Eisen gleich. Der promotierende Effekt des Eisens ist somit nicht auf verbesserte Adsorptionseigenschaften der Reaktionsedukte zurückzuführen. Stattdessen scheint die Bildung der Nickel-Eisen-Legierung in reduziertem Zustand, welche durch die in-situ XRD-Analyse erkennbar ist, für die Aktivitätssteigerung verantwortlich zu sein. Das optimale molare Ni/Fe-Verhältnis liegt bei 5,5. Vermutlich führt die Bildung der Legierung auch zur



**Abbildung 5.19:** Gegenüberstellung der Adsorptionskapazitäten an  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  und den jeweiligen Katalysatoraktivitäten und Stabilitäten.

deutlichen Steigerung der Stabilität im Hochtemperaturbereich im Vergleich zum reinen NiAl-Katalysator.

Die Promotierung des NiAl-Katalysators mit Mangan führt bis zu einem Gewichtsanteil an Mangan von 8% zu einer Erhöhung der Nickeldispersion, obwohl die Menge an adsorbiertem Wasserstoff abnimmt. Die Katalysatoraktivität nimmt ebenfalls zu, wobei der stärkste Sprung von NiMn4 auf NiMn6 erzielt wird und dabei der Nickelanteil selbst um 3 Gew.% abnimmt. Zusätzlich wird die Adsorption von  $\text{CO}_2$  durch die Zugabe von Mangan verbessert. Folglich kann man den aktivitätssteigernden Einfluss des Mangans bei der Promotierung eines NiAl-Katalysatorsystem auf Oberflächeneffekte zurückführen. Dies ist zum einen die Stabilisierung der Nickeldispersion und zusätzlich eine Verbesserung der  $\text{CO}_2$ -Adsorptionskapazität. Die Stabilisierung der Dispersion, welche vermutlich auf der Bildung des NiMnAlO<sub>x</sub>-Mischoxids beruht (vgl. Abschnitt 5.3.3), zieht zusätzlich auch eine verbesserte Katalysatorstabilität gegenüber dem reinen NiAl-Katalysators nach sich. Eine Desaktivierung der NiMnAl-Katalysatoren scheint eher durch reversible Verkokung als durch Sintern hervorgerufen zu werden. Auch bei diesen Katalysatoren liegt das optimale molare Nickel/Promotor-Verhältnis bei ca. 5,5.

Eine konkrete Aussage zur Wirkungsweise der Promotoren bei den doppelt promotierten NiMnFeAl-Katalysatoren zu treffen, stellt sich hingegen als weitaus schwieriger

heraus. Lässt man den Mangananteil konstant bei 6 Gew.% und erhöht den Eisenanteil, so führt dies zu einer Abnahme der Katalysatoraktivität. Die Stabilität nimmt dagegen kontinuierlich zu. Die Aktivitätsabnahme könnte man auf die einhergehende Verringerung der Dispersion zurückführen, welche aufgrund der sinkenden Adsorptionskapazität für Wasserstoff entsteht. Die Menge an adsorbiertem  $\text{CO}_2$  steigt dagegen an, obwohl für die reine Eisenpromotierung dieser Trend nicht festgestellt werden konnte. Warum der Katalysator Fe2Mn6 stark aus dem Trend abweicht, wie bereits in Abschnitt 5.5.2 diskutiert, kann auch durch diese Gegenüberstellung nicht geklärt werden.

Die Zunahme des Mangananteils von 1 auf 6 Gew.% bei gleichbleibendem Eisenanteil von ca. 6 Gew.% führt erneut zur einer Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Adsorptionskapazität und einer Steigerung der Katalysatoraktivität. Die Stabilität sinkt dagegen mit zunehmendem Mangananteil ab, liegt aber immer noch höher als das reine Ni/Al-Katalysatorsystem. Die Dispersion bleibt trotz abnehmender Wasserstoffadsorption gleich, was jedoch durch die gleichzeitige Abnahme des Nickelanteils begründet werden kann.

# 6 Ergebnisse und Diskussion:

## Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Methanisierungskinetik

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. David Schlehreth erzielt und in der Fachzeitschrift *Applied Catalysis B: Environmental* unter dem Titel „*On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)<sub>x</sub>*“ [149] veröffentlicht.

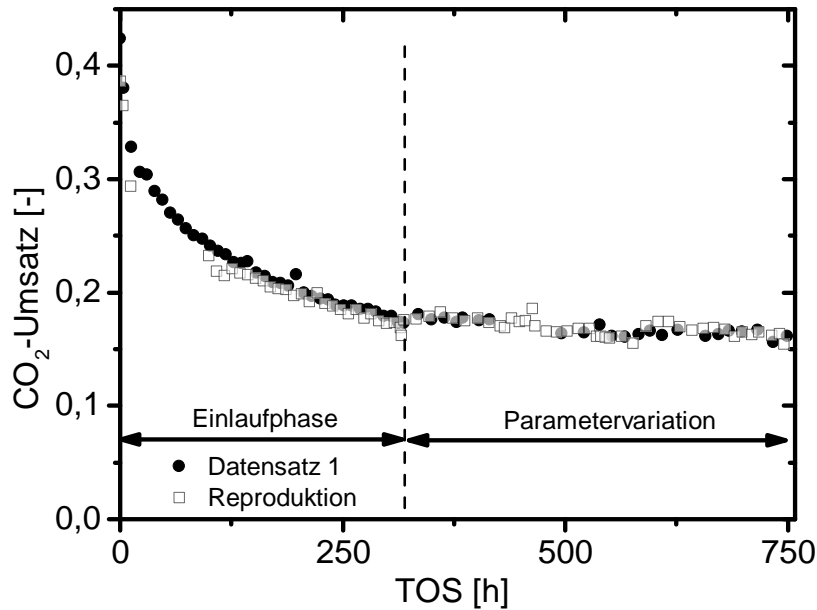
### 6.1 Kinetische Messungen

Die Versuche zur Ermittlung der Mikrokinetik der CO<sub>2</sub>-Methanisierung wurden auf dem NiAl11-System durchgeführt. Dieses Katalysatorsystem wurde gewählt, da es ein hochbeladenes Vollkatalysatorsystem ist, welches einfach herzustellen ist und zusätzlich eine ordentliche Stabilität aufweist.

#### 6.1.1 Messung des kinetischen Datensatzes

In Vorversuchen stellte sich heraus, dass das NiAl11-Katalysatorsystem im Temperaturbereich unter 250 °C kaum Desaktivierung während der Parametervariation zur Bestimmung der kinetischen Datenpunkte erfährt. Im Hochtemperaturbereich über 250 °C zeigte sich jedoch, dass die Aktivität signifikant abnahm, besonders bei Messpunkten mit einer wasserhaltigen Feedgaszusammensetzung. Um diese Desaktivierungsphase bereits vor der Parametervariation zu durchlaufen, wurde der Katalysator, wie in Kapitel 3.2.3 erläutert, einer Einlaufphase unterzogen. Während der 320 h wurde die Katalysatoraktivität mindestens alle 6 h am Referenzpunkt überprüft. Neben der Stabilität während der Parametervariation erwies sich die Einlaufphase auch vorteilhaft für das Erreichen des stabilen Aktivitätslevels. Dies wurde auf diese Art schneller erreicht, als durch Desaktivieren unter H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Feedgas. Das stabile Niveau stellte sich bei ca. 40 % der ursprünglichen Aktivität ein, wie aus Abbildung 6.1 zu entnehmen ist. Bei den Reproduktionsmessungen mit neuer Katalysatoreinwaage konnte das stabile





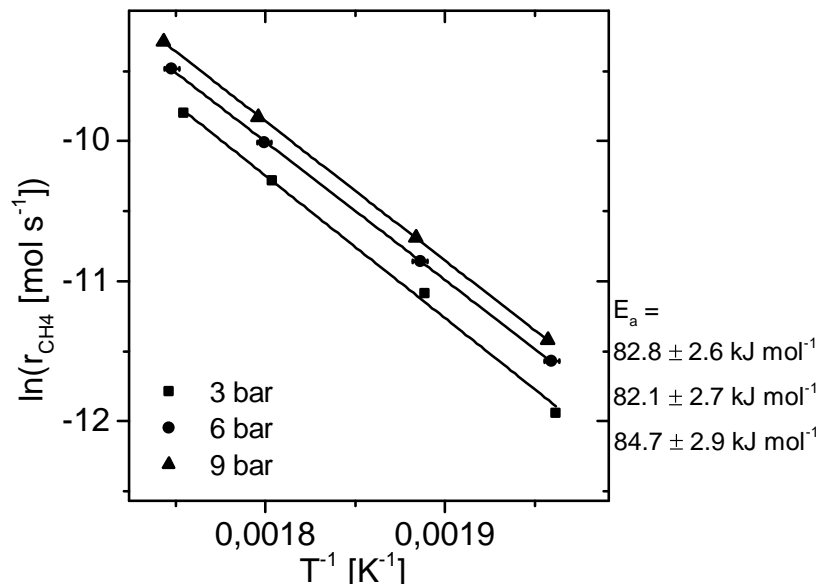
**Abbildung 6.1:** Katalysatordeaktivierung während der Einlaufphase und den kinetischen Messungen für zwei Messreihen unter folgenden Bedingungen:  $p = 7 \text{ bar}$ ,  $T = 260 \text{ °C}$ ,  $\dot{Q} = 150 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 4/1/5$ .

Niveau auf einem ähnlichen Aktivitätslevel wieder erreicht werden. Abbildung 6.1 zeigt zudem die geringe Streuung zwischen den einzelnen Datenpunkten und die hohe Messgenauigkeit die mit der Anlage auch innerhalb eines Zeitraums von über 750 h erreicht werden kann. Das Vorgehen, die Kinetik auf einem desaktivierten aber stabilen Niveau zu messen, wurde auch in der Literatur angewendet. *Xu und Froment* [89] beispielsweise bestimmten ihre Steamreforming-Kinetik auf einem Katalysator, welche nur noch 45 % seiner anfänglichen Aktivität hatte. In der Literatur zur Kinetik der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung wird die Desaktivierung nur spärlich beobachtet. Grund hierfür könnten die oft verwendeten differentiellen Reaktionsbedingungen sein, da die Desaktivierung dort weniger stark auftritt. Nur *Dew et al.* [91] berichten über eine ausführliche, über 2000 h andauernde, Vorbehandlung um ein stabiles Niveau während der kinetischen Messungen zu erreichen. *Abello et al.* [34], die ein co-gefälltes  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System, mit einem  $\text{Ni}/\text{Al}$ -Verhältnis von 5,4 verwendeten, berichten ebenfalls über einen Langzeittest bei  $400 \text{ °C}$ . Während der 490 h nimmt der  $\text{CO}_2$ -Umsatz von 92,4 % auf 83,5 % ab. Jedoch liegt der anfänglich bestimmte  $\text{CO}_2$ -Umsatz mit 92,4 % im Gleichgewicht. Daher spiegelt der Umsatzrückgang über die Alterungszeit nicht den Rückgang der intrinsischen Katalysatoraktivität wieder. Berechnet man den intrinsischen Aktivitätsverlust mit dem hier in Abschnitt 6.2 vorgestellten kinetischen Modell, stellt der Rückgang des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes von 92,4 % auf 83,5 % einen Verlust der

Katalysatoraktivität von über 45 % dar. Daraus ergibt sich der Schluss, dass der eigens erhaltene Aktivitätsverlust von 40 % im Rahmen der Erwartungen liegt.

### 6.1.2 Aktivierungsenergie und Reaktionsordnungen

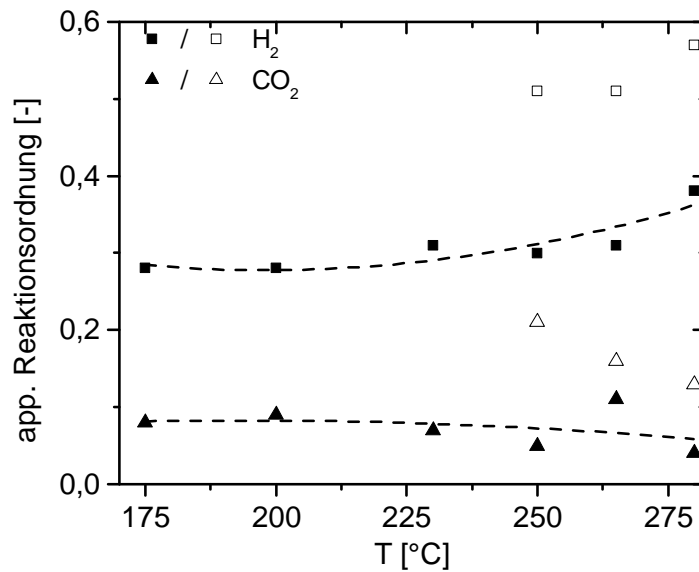
Die gemessene Aktivierungsenergie für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung liegt druckunabhängig bei 83 kJ mol<sup>-1</sup> (siehe Abb. 6.2). Der Wert befindet sich innerhalb der aus der Literatur bekannten Vergleichswerte. Für das Ni/SiO<sub>2</sub>-System werden beispielsweise Werte zwischen 80 und 89 kJ mol<sup>-1</sup> beschrieben [94, 184], 80 - 106 kJ mol<sup>-1</sup> für Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [87, 185] und 89 kJ mol<sup>-1</sup> auf Ni(100) [105]. Die Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Messdaten und den Literaturdaten belegt eine konsistente Validierung der Anlage.



**Abbildung 6.2:** Arrheniusplot bei verschiedenen Drücken zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der CO<sub>2</sub>-Methanisierung:  $\dot{Q} = 2400 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 25 \text{ mg}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1,6/0,4/8$ .

Gemäß Abbildung 6.3 sind die gemessenen apparenten Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Kohlendioxid im untersuchten Temperaturraum nahezu konstant. Unter reinem H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Feedgas ergibt sich für Wasserstoff ein Wert von ungefähr 0,3, für CO<sub>2</sub> geht der Wert nahe gegen Null (gefüllte Symbole).

Die Ordnung von Wasserstoff erhöht sich leicht mit zunehmender Temperatur, was möglicherweise auf erhöhte Umsätze und den dadurch ansteigenden Produktgasanteil zurückzuführen ist. Konsistent dazu ergibt sich für Messungen, welche bereits Wasser und Methan im Feed enthalten, eine erkennbare Erhöhung der Reaktionsordnungen (offene Symbole). Offensichtlich erniedrigt die Anwesenheit von Produktgas bei gleichzeitig geringen Wasserstoff- und Kohlendioxidanteilen die Reaktionsgeschwindigkeit. Der

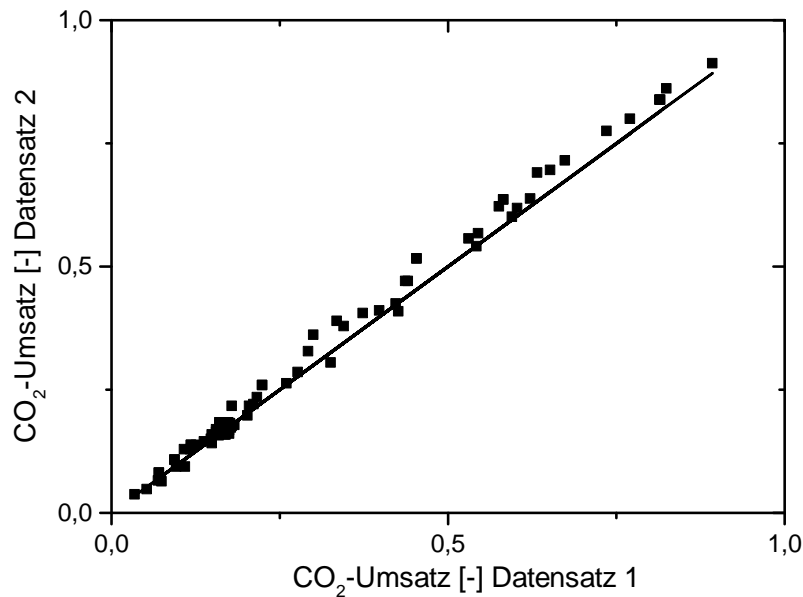


**Abbildung 6.3:** Apparente Reaktionsordnungen von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>: Gefüllte Symbole für H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar-Feed, offene Symbole für H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/Ar-Feed.

Trend der Reaktionsordnungen für das reine Feedgas ist in guter Übereinstimmung mit den Daten von *Weatherbee and Bartholomew* [94]. Dort wird ebenfalls im Temperaturbereich zwischen 227 und 327 °C über sinkenden Reaktionsordnungen mit ansteigender Temperatur für CO<sub>2</sub> (von 0,24 auf 0,07) und steigenden Reaktionsordnungen für H<sub>2</sub> (von 0,35 auf 0,55) bei geringen Partialdrücken berichtet. Bei hohen Partialdrücken gehen jedoch die Ordnungen gegen Null. Ebenso berichtet van *Herwijnen et al.* [87] eine Abhängigkeit nullter Ordnung von CO<sub>2</sub> für Partialdrücke größer 0,015 atm.

### 6.1.3 Reproduktionsmessungen

Zur Verifizierung des kinetischen Datensatzes wurde sowohl für den Hochtemperaturdatensatz als auch für die Niedertemperaturmessungen zur Reproduktion jeweils eine Messung eines reduzierten kinetischen Datensatzes durchgeführt. Das Erreichen des gleichen Aktivitätsniveaus für den HT-Datensatz wurde bereits in Abbildung 6.1 erläutert. Eine Gegenüberstellung aller Datenpunkte der Messungen ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Wie zu entnehmen ist, wurde eine gute Übereinstimmung erreicht. Die mittlere Abweichung liegt bei 6,3%. Da die meisten Datenpunkte oberhalb der Winkelhalbierenden liegen, wurde der Katalysator nicht exakt gleich desaktiviert. Jedoch lässt sich daraus auch schließen, dass der Fehler innerhalb eines Datensatzes kleiner ist als im Vergleich der beiden Datensätze. Insgesamt lässt sich aus der Abbildung 6.4 schließen,



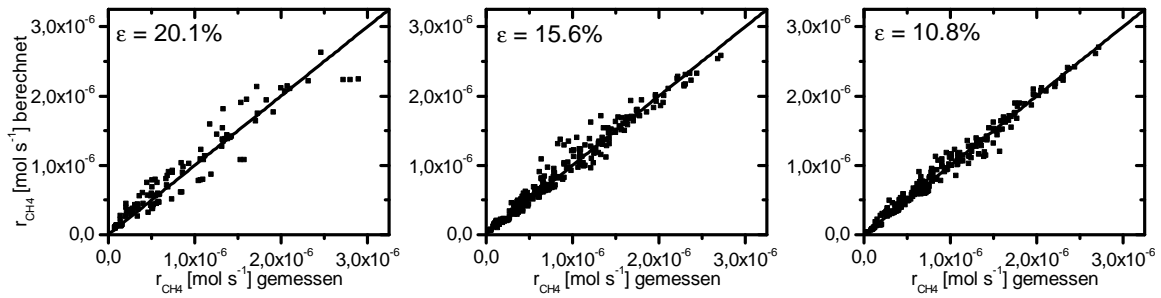
**Abbildung 6.4:** Vergleich experimenteller Ergebnisse der beiden Datensätze zur Darstellung der Reproduzierbarkeit von Messergebnissen.

dass die Datensätze und Messungen untereinander eine hinreichende Genauigkeit zur Bestimmung der Kinetik aufweisen.

## 6.2 Kinetische Modellierung

### 6.2.1 Potenzansätze

Basierend auf dem ausführlichen Datensatz, ermittelt nach 320 h Einlaufphase (vgl. Abb. 6.1) während der Parametervariation (vgl. Abschnitt 3.2.3), wurden verschiedene Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanisierung hergeleitet. In Abbildung 6.5 sind vergleichend die Parityplots für die unterschiedlichen Modellansätze (vgl. Abschnitt 3.4) PL, PL-H<sub>2</sub>O und PL-HI gezeigt. Ein Parityplot dient dazu, Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Modellierung und den zugehörigen Experimenten gegeneinander aufzutragen. Sind beide Ergebnisse identisch, so liegen die Punkte auf der Winkelhalbierenden. Die Ergebnisse von PL-WI erzielen ähnliche Ergebnisse wie PL-HI, jedoch mit leicht erhöhten Residuen  $\epsilon$ . Als Residuum wird die Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten und dem berechneten Messwert bezeichnet. Darum wird der Ansatz hier nicht weiter verfolgt. Der Parityplot von PL zeigt eine große Abweichung zwischen den experimentellen und berechneten Daten und eine mittlere Abweichung von über 20 %, besonders bei höheren Methanisierungsgeschwindigkeiten.



**Abbildung 6.5:** Parityplots für PL (links), PL-H<sub>2</sub>O (mitte) und PL-HI (rechts).

Folglich ist es nicht angebracht damit die Kinetik über den kompletten Temperaturbereich zu bestimmen. Jedoch ermöglicht das Modell die experimentellen Daten im differentiellen Bereich und dadurch unter nur sehr geringen Produktgaskonzentrationen, exzellent über den kompletten Temperatur- und Druckbereich wiederzugeben. Sobald jedoch der Umsatz weiter ansteigt, überschätzt das Modell die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Daraus resultiert ein Fehler in der Beschreibung der experimentell erkennbaren langsamen Annäherung an das Gleichgewicht. Als Schlussfolgerung sollte das kinetische PL-Modell durch ein verbessertes und komplexeres Modell ersetzt werden, um die Annäherung an das Gleichgewicht besser beschreiben zu können.

Die Beschreibung der Annäherung ist grundlegend für eine spätere Verwendung der Kinetik in der Reaktorauslegung [27]. Auf der anderen Seite müssen die kinetischen Messungen ebenso den gleichgewichtsnahen Bereich umfassen. Dies kann durch eine Zugabe von Wasser und Methan im Feedgas geschehen, um den Reaktor im integralen Bereich zu betreiben. Eine Inhibierung durch die Produktgase Wasser und Methan beobachteten bereits *Kai et al.* [88] durch Vergleichen der Reaktionsgeschwindigkeiten des differentiellen und integralen Regimes. Für Ruthenium-Katalysatorsysteme wurde ebenso beschrieben, dass die Zugabe von Wasser die Umsätze zu höheren Temperaturen hin verschiebt, was einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeiten gleichzusetzen ist [182]. Ein Modell für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung welches, basierend auf einem Potenzansatz, die Annäherung an das Gleichgewicht korrekt vorhersagt, wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Der Grund hierfür könnte darin liegen, dass ein Großteil der Studien im differentiellen Bereich mit geringen Produktgasanteilen durchgeführt wurden. Ähnliche empirische Potenzansätze konnten jedoch beispielsweise in der Methanolsynthese erfolgreich angewandt werden [186]. Die Parameteroptimierung für das PL-H<sub>2</sub>O Modell ergab negative Ordnungen, was die erwähnte Inhibierung widerspiegelt. Folglich senken sich dadurch die Residuen, wie in Abbildung 6.5 belegt wird. Der Vergleich zwischen PL-H<sub>2</sub>O und PL-HI jedoch zeigt, dass die Annahme konstanter Reaktionsordnungen von Wasser über den kompletten Temperaturbereich fehlerhaft ist. PL-HI und dadurch auch PL-WI sind genauer als die bisher vorgestellten

Modelle, da die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Annäherung ans Gleichgewicht noch mehr verringert werden. Das geringe mittlere absolute Residuum suggeriert, dass das PL-HI-Modell ein passendes und relativ einfaches Modell für die Wiedergabe der Kinetik im kompletten Druck- und Temperaturbereich ist und die Gleichgewichtslage gut beschreibt. Die Parameter des Modells sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Konfidenzintervalle sind sehr klein und alle Parameter sind signifikant von Null zu unterscheiden.

**Tabelle 6.1:** Parameter für das PL-HI-Modell ( $T_{\text{ref}} = 555 \text{ K}$ ).

$k_{0, 555\text{K}}$	$6,41 \cdot 10^{-5} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$	$\text{mol bar}^{-0,54} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$E_a$	$96,3 \pm 2,5$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$n_{\text{H}_2}$	$0,31 \pm 0,02$	-
$n_{\text{CO}_2}$	$0,16 \pm 0,02$	-
$A_{\text{OH}, 555\text{K}}$	$0,62 \pm 0,09$	$\text{bar}^{-0,5}$
$\Delta H_{\text{OH}}$	$64,3 \pm 6,3$	$\text{kJ mol}^{-1}$

### 6.2.2 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modelle

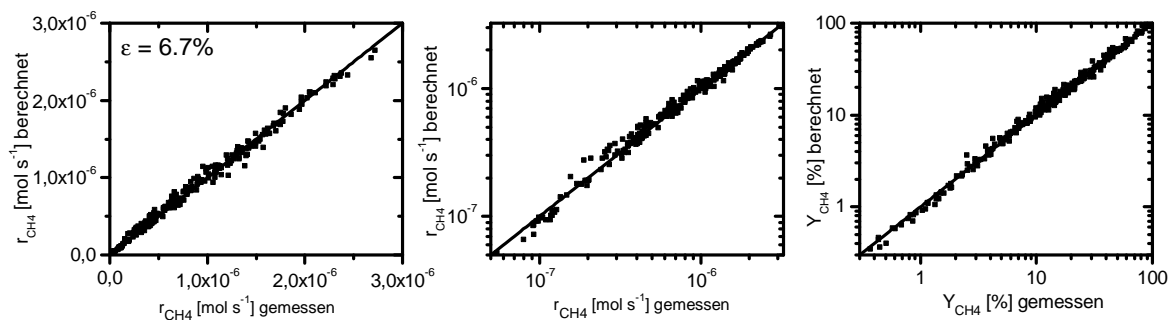
Das in Gleichung 6.1 beschriebene LHHW-Modell wurde aus dem in Tabelle 2.4 (Kapitel 2.4) vorgestellten Formlymechanismus abgeleitet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Formylbildung. Das Modell stellt sich im statistischen Vergleich der kinetischen Modelle, unter Verwendung des Bartlett's  $\chi^2$  Test, als das genaueste heraus. Alle anderen Modelle, auch sämtliche Potenzansätze, konnten auf Basis des verwendeten Datensatzes bestehend aus 258 Datenpunkten verworfen werden.

$$r_1 = \frac{k \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} p_{\text{CO}_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4 K_{\text{eq}}}\right)}{\left(1 + K_{\text{OH}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{0,5}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}^{0,5} + K_{\text{mix}} p_{\text{CO}_2}^{0,5}\right)^2} \quad (6.1)$$

Aus den beiden vorgestellten Mechanismen (Tabelle 2.4) konnten mehrere identische Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet werden. Zusätzlich lässt sich eine zu Gleichung 6.1 identische Geschwindigkeitsgleichung ableiten, wenn, anstatt der Bildung des Formyls (HCO) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Bildung eines Hydroxyls (COH) mit der anschließenden Spaltung zu adsorbiertem Kohlenstoff und OH in Analogie zu der CO Spaltung aus [95] angenommen wird. Dies verdeutlicht die mangelnde Eindeutigkeit bei Rückschlüssen aus den LHHW-Modellen auf den Mechanismus. Eine konkrete Aussage zum tatsächlich ablaufenden Mechanismus ist nicht möglich. Die hier

verwendeten stationären Messungen in einem Festbettreaktor müssten mit weiteren Untersuchungen zur Identifizierung von Oberflächenspezien, DFT-Rechnungen und Messungen im UHV kombiniert werden, um einen tieferen Einblick in den Methanisierungsmechanismus zu bekommen. Trotzdem können zur Beschreibung der Kinetik einiger Reaktionen diese einfachen LHHW-Modelle erfolgreich angewandt werden.

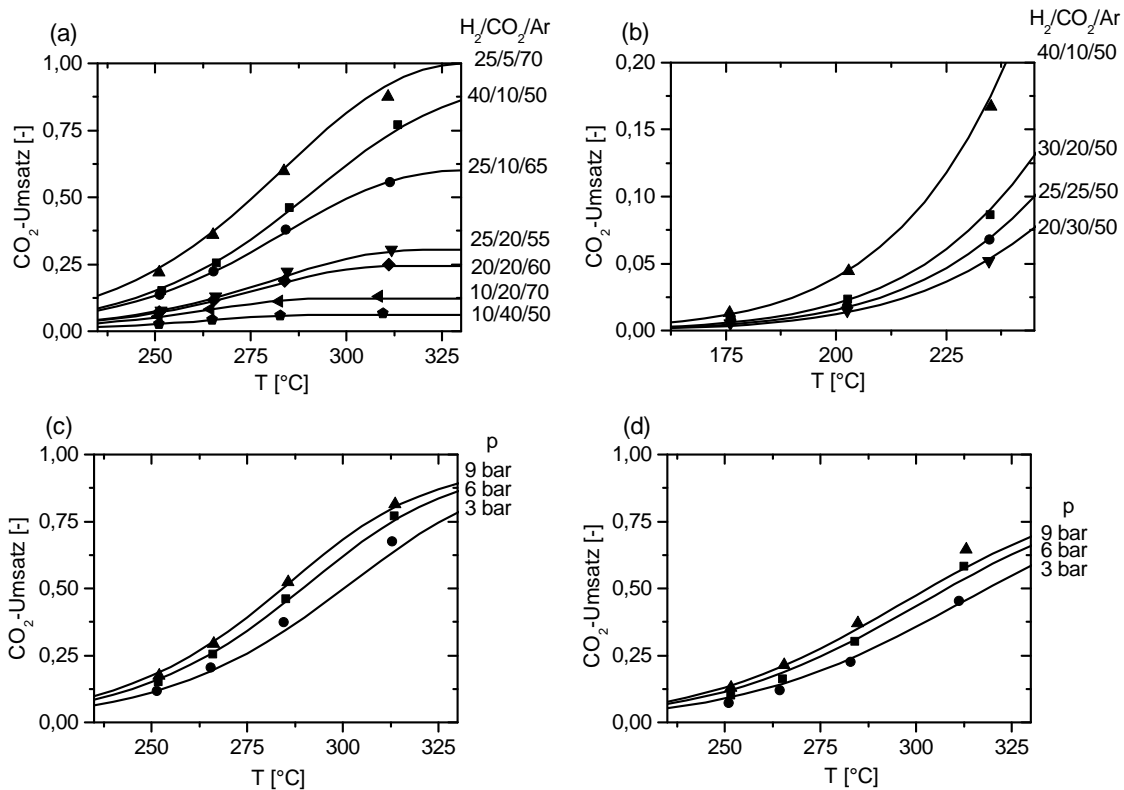
In Abbildung 6.6 sind die Parityplots für das ausgewählte LHHW-Modelle dargestellt. Die Messdaten können sehr gut mit dem Modell wiedergegeben werden, das absolute mittlere Residuum liegt bei 6,7%. Wie aus der mittleren logarithmischen Darstellung hervorgeht, werden kleinste Methanisierungsgeschwindigkeiten im Modell systematisch leicht zu gering bestimmt. Der Molanteil an Methan dieser Messpunkte liegt unter 1%. Dies wirkt sich jedoch aufgrund der geringen Absolutwerte kaum auf die Parameteranpassung aus. Ansonsten ist keine systematische Abweichung in den Parityplots zu erkennen. Zu Vergleichszwecken ist ebenso der Parityplot für die Methanausbeute gezeigt, um die korrekte Darstellung des Modells vom differentiellen bis zum integralen Bereich zu zeigen.



**Abbildung 6.6:** Parityplots der LHHW-Gleichungen für integrale Methanbildungsgeschwindigkeit (links), logarithmische Methanbildungsgeschwindigkeit (mitte) und Methanausbeute (rechts).

Des Weiteren ist in Abbildung 6.7 (a) und (b) ein Vergleich zwischen Modell und Experiment in Abhängigkeit der Feedgaszusammensetzung über den kompletten Temperaturbereich dargestellt. Dies unterstreicht die Stärken des Modells, die verschiedenen  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Verhältnisse über eine Größenordnung hinweg sehr genau abbilden zu können.

In Übereinstimmung zu den in Abschnitt 6.1.2 bestimmten Ordnungen und den im theoretischen Teil 2.1 vorgestellten thermodynamischen Aspekten ist der Einfluss des Drucks in Abbildung 6.7 (c) zwar bemerkbar, hat aber auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen geringeren Einfluss als die Feedgaszusammensetzung. Vergleicht man die Abbildungen 6.7 (c) und (d) so wird die bereits angesprochene inhibierende Wirkung von Produktgas im Feed deutlich. Obwohl in beiden Messungen der Partialdruck der



**Abbildung 6.7:** Vergleich des kinetischen LHHW Modells (Linien) mit den Messwerten (Punkte):

- (a)  $\dot{Q} = 120 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $p = 6 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 25 \text{ mg}$ .
- (b)  $\dot{Q} = 48 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $p = 4 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 75 \text{ mg}$ .
- (c)  $\dot{Q} = 120 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 4/1/5$ ,  $m_{\text{Kat}} = 25 \text{ mg}$ .
- (d)  $\dot{Q} = 150 \text{ Nl g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{Ar} = 40/10/25/12,5/12,5$ ,  $m_{\text{Kat}} = 25 \text{ mg}$ .

Reaktanden im Feed gleich bleibt, verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant. Beispielsweise reduziert sich der CO<sub>2</sub>-Umsatz bei einer Temperatur von 285 °C und einem Druck von 9 bar von 53 % auf 37 %. Auch dies kann von dem Modell richtig wiedergegeben werden. Für eine Anwendung des Modells in einer technischen SNG-Anlage ist dies grundlegend, da im Bereich des Reaktorausgangs ein Wassergehalt von über 50 % zu erwarten ist. Folglich würden alle anderen Modelle, welche die Wasserinhibition nicht darstellen können für die spätere industrielle Anwendung irrelevant werden.

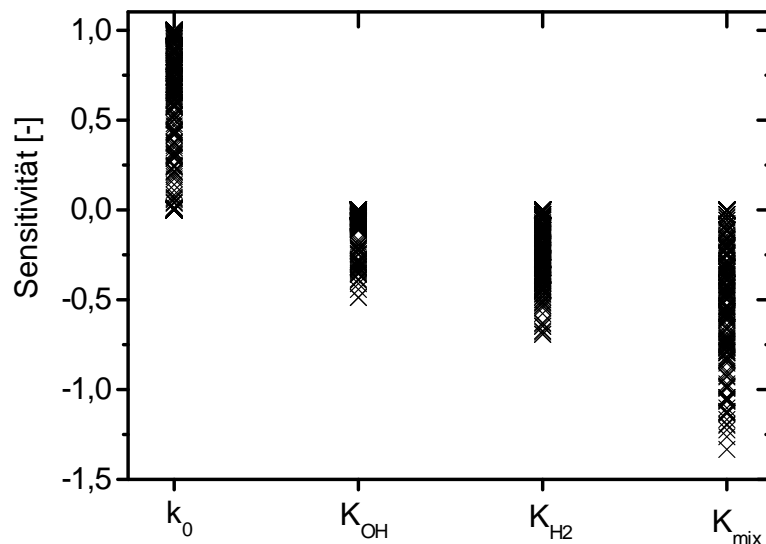
Die berechneten Parameter der LHHW Geschwindigkeitsgleichung (6.1) sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Die angegebenen 95 %-Konfidenzintervalle sind im Allgemeinen eher groß. Blickt man speziell auf die Parameter, so wird zusätzlich deutlich, dass die Adsorptionenthalpie von H<sub>2</sub>,  $\Delta H_{\text{H}_2}$ , nicht signifikant von Null zu unterscheiden ist.



**Tabelle 6.2:** Parameter für das LHHW-Modell ( $T_{\text{ref}} = 555 \text{ K}$ ).

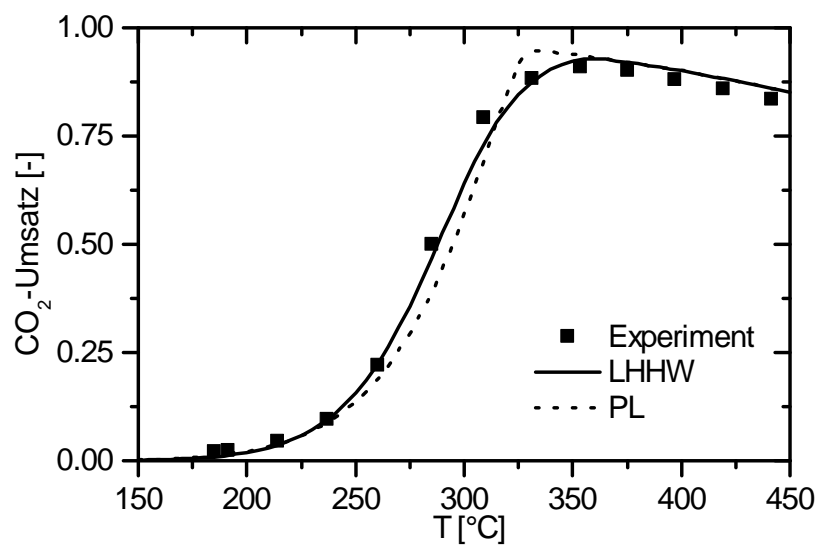
$k_{0, 555\text{K}}$	$3,46 \cdot 10^{-4} \pm 4,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{mol bar}^{-0,54} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$E_a$	$77,5 \pm 6,9$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$A_{\text{OH}, 555\text{K}}$	$0,50 \pm 0,05$	$\text{bar}^{-0,5}$
$\Delta H_{\text{OH}}$	$22,4 \pm 6,4$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$A_{\text{H}_2, 555\text{K}}$	$0,44 \pm 0,08$	$\text{bar}^{-0,5}$
$\Delta H_{\text{H}_2}$	$-6,2 \pm 10$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$A_{\text{mix}, 555\text{K}}$	$0,88 \pm 0,10$	$\text{bar}^{-0,5}$
$\Delta H_{\text{mix}}$	$-10,0 \pm 5,7$	$\text{kJ mol}^{-1}$

Daraus könnte man den Schluss ziehen, dass das Modell zu viele Parameter enthält, um die Messdaten des Datensatzes korrekt zu beschreiben. Jedoch sind, im Vergleich zu den Potenzansätzen, die Vorhersagen des Modells wesentlich besser. Die Verwendung des Bartlett's  $\chi^2$  Tests zeigt auch, dass alle anderen Modelle verworfen werden können, trotz der geringeren Anzahl an Parametern. Die lokalen Sensitivitäten der Parameter, bestimmt in Abbildung 6.8 für alle Datenpunkte, beeinflusst ebenso die Reaktionsgeschwindigkeiten. Die genaue Bestimmung der Sensitivitäten kann in [149] nachvollzogen

**Abbildung 6.8:** Lokale Sensitivitätsanalyse der LHHW-Modelle für alle Messungen des Datensatzes.

werden. Dabei bedeutet eine Sensitivität von 1 für einen Parameter, dass eine Zunahme des Parameters um 1% auch die Reaktionsgeschwindigkeit um 1% steigen lässt. Parameter mit einer Sensitivität von 0 beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeiten

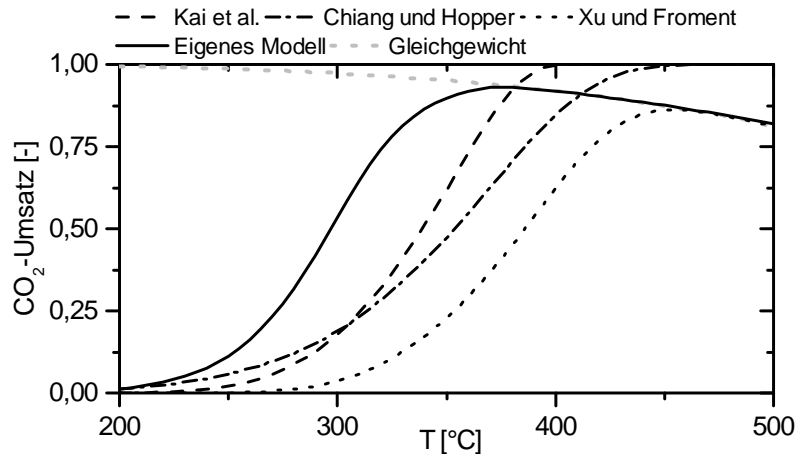
unter den gegebenen Bedingungen nicht, eine negative Sensitivität verringert die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Parameter  $k_0$  zeigt eine Sensitivität zwischen 1 und 0, die Werte welche gegen 0 gehen, spiegeln die Annäherung an das Gleichgewicht wieder.  $K_{OH}$  hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen differentiellen Umsätzen, sondern erst bei hohen Wasseranteilen. Wie bereits diskutiert, kann die apparente Reaktionsordnung für Kohlendioxid mit einer Zunahme bei der Annäherung an das Gleichgewicht als gegen Null angenommen werden. Dies wird im LHHW-Modell durch die Konstante  $K_{mix}$  wiedergegeben. Mit abnehmenden  $CO_2$ -Partialdruck erhöht sich die apparente Reaktionsordnung im Modell auf 0,5, gemäß dem Exponenten von  $p_{CO_2}$  im Zähler der Gleichung 6.1.



**Abbildung 6.9:** Vergleich zwischen dem PL-Modell, dem LHHW-Modell und den experimentellen Daten für eine S-Kurve:  $p = 8 \text{ bar}$ ,  $\dot{Q} = 150 \text{ NI g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $H_2/CO_2/Ar = 4/1/5$ ,  $m_{\text{Kat}} = 25 \text{ mg}$ .

Zur Validierung des Modells werden die Vorhersagen mit einer ausgewählten S-Kurve, dargestellt in Abbildung 6.9, verglichen. Die Umsätze werden über den kompletten Temperaturbereich gut vorhergesagt, auch wird die langsame Annäherung an das Gleichgewicht im Vergleich zum einfachen Potenzansatz durch das LHHW-Modell korrekt wiedergegeben. In Abbildung 6.10 wird das erstellte kinetische Modell mit anderen, bereits in der Literatur beschriebenen Modellen verglichen.

Am deutlichsten fällt auf, dass die Kinetik, gemessen auf dem hier selbst synthetisierten System, deutlich schneller ist, als durch Literaturkinetiken vorhergesagt. Dadurch lässt sich die Schlussfolgerung von *Abello et al.* [34] bestätigen, welche hochbeladene Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsysteme für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung vorgeschlagen haben. Deren Katalysator mit einem molaren Ni/Al-Verhältnis von 5/1 wurde als aktiver im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Katalysatorsysteme beschrieben. Vergleicht man



**Abbildung 6.10:** Vergleich des LHHW-Modells mit Literaturmodellen: *Kai et al.* [88], *Chiang und Hopper* [92] und *Xu und Froment* [89].

die Aktivität mit dem Modell von *Kai et al.* [88] erscheint die hohe Aktivität plausibel, da diese mit 17 % Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein wesentlich geringes beladenes System verwendet haben, als die hier co-gefällten 52 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ebenso zeigt die Übereinstimmung der Steigungen des Temperatur-Umsatz-Verlaufs in Abbildung 6.10, dass die apparente Aktivierungsenergie sehr ähnlich ist. Dies betreffend, weicht der Potenzansatz von *Chiang und Hopper* [92] von den hier erhaltenen Ergebnissen ab. Bei beiden genannten Quellen [88, 92] wird auch die Gleichgewichtslage nicht richtig getroffen. Dies ist aber zwingend notwendig, falls die Modelle zur Beschreibung der SNG-Herstellung in einer industriellen Anwendung verwendet werden sollten.

Der von *Xu und Froment* [89] verwendete und für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung adaptierte Steam-Reforming-Katalysator zeigt in Abbildung 6.10 eine wesentlich geringere Aktivität. Der Temperatur-Umsatz Verlauf wird um 50 °C zu höheren Temperaturen hin verschoben. Von *Schlereth und Hinrichsen* [27] wurde gezeigt, dass das Modell ähnlich zu Messdaten ist, erhalten auf einem 5 Gew.% Ni/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator. Im Vergleich zu den beschriebenen und in Tabelle 2.3 genannten Literaturkinetiken erfasst das hier hergeleitete LHHW-Modell zum ersten Mal die intrinsische Kinetik eines co-gefällten, hochbeladenen Katalysators unter industriell relevanten Bedingungen im Bezug auf Feedzusammensetzung, Temperatur- und Druckbereich. Dies gilt sowohl für den differentiellen und integralen Umsatzbereich als auch für die Annäherung an das Gleichgewicht.

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

## 7.1 Zusammenfassung

Die Methanisierung von  $\text{CO}_2$  (eine stark exotherme Reaktion) rückte durch die 2010 von der Bundesregierung beschlossene Energiewende ins Zentrum der aktuellen Forschungsarbeiten. Als ein wesentlicher Prozessschritt des Power-to-Gas Konzepts, bei welchem durch regenerativ erzeugten Strom Wasserstoff elektrolytisch aus Wasser hergestellt wird, anschließend mit  $\text{CO}_2$  zu Methan umgesetzt wird und dadurch die produzierte Energie leicht gespeichert und transportiert werden kann, wird die Methanisierung einen wesentlichen Beitrag dazu leisten, den Übergang vom fossilen zum regenerativen Zeitalter erfolgreich zu gestalten.

Nach dem aktuellen Stand der Technik wird die heterogen katalysierte Reaktion hauptsächlich mit nickelbasierten Katalysatoren betrieben. Jedoch gibt es auch Ansätze mit edelmetallbasierten Katalysatoren wie Ruthenium oder Rhodium. Als Trägermaterialien kommen vorwiegend die Oxide der Elemente Aluminium und Silizium zum Einsatz. Sowohl für das Aktivmetall als auch bei den Trägermaterialien finden sich in der Literatur jedoch weitere Ansätze in Auswahl und Kombination diverser Elemente. Dies spiegelt das große vorhandene Optimierungspotential bei der Suche nach dem geeignetsten Katalysatorsystem wieder. Des Weiteren sind auch auf Seiten der kinetischen Beschreibung der Reaktion, welche die Basis für die spätere industrielle Anwendung legt, einige Fragen ungeklärt. Daher wurde in dieser Arbeit neben der Synthese, Charakterisierung und Optimierung von NiAl-Katalysatoren durch Promotierung auch die Methanisierungskinetik an einem NiAl-Katalysator behandelt.

Um die Grundlage für die Durchführung sämtlicher kinetischer Messungen zu schaffen, wurde am Anfang dieser Arbeit ein Messstand aufgebaut. Dieser besteht im wesentlichen aus drei Teilen: Gasversorgung, Reaktoreinheit und Analytik. Der Feedstrom kann durch zwei unabhängige Gaslinien, eine Niederflusslinie mit bis maximal  $100 \text{ ml min}^{-1}$  und eine Hochflusslinie mit maximal  $2000 \text{ ml min}^{-1}$ , aus bis zu vier verschiedenen Gasen zusammengemischt werden und anschließend auf jeden der beiden Reaktoren geleitet werden. In der Zuleitung zu Reaktor 1 wurde zusätzlich ein Wasserverdampfer installiert, um im Feedgas Wasserdampf dosiert hinzufügen zu können. Die beiden Reaktoren, welche einen Innendurchmesser von 4 mm besitzen, sind unabhängig bis

750 °C beheizbar und bis 20 bar druckbeständig. Nach dem Austritt der Produktgase aus dem Reaktor werden diese umgehend mit Argon verdünnt, um die Konzentration der einzelnen Reaktionsteilnehmer unter 5 % zu senken. Dies ist aufgrund der Kondensationsproblematik durch Wasser und zum Schutze der Analytik nötig. Zusätzlich sind alle wasserführenden Leitungen beheizt. Zur Analyse der Edukt- und Produktgase steht ein online-Prozessgasanalysator zur Ermittlung der Konzentrationen der Hauptkomponenten H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO und H<sub>2</sub>O im Produktgas zur Verfügung. Die Analyse des Produktgases auf sich bildende organische Nebenprodukte erfolgt über einen Gaschromatographen, welcher mit zwei Flammenionisationsdetektoren ausgestattet ist. Zur Durchführung transienter Messungen steht zusätzlich ein Massenspektrometer zur Verfügung.

Die Inbetriebnahme der Anlage schloss mit der Validierung ab. Das Ziel, Wärme- und Stofftransportwiderstände bei der Messung auszuschließen, konnte durch einen minimalen Volumenstrom von 0,05 m s<sup>-1</sup>, einer Partikelgröße von 150-200 μm und einer Verdünnung des Katalysatorbettes mit der neunfachen Menge an SiC erreicht werden. Diese Bedingungen wurden bei allen Messungen berücksichtigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden NiAl-basierte Katalysatoren durch Co-Fällung bei einem konstanten pH-Wert von 9 hergestellt. Die erhaltene Suspension alterte über Nacht bei 30 °C unter Rühren, das Präzipitat wurde anschließend filtriert, gewaschen, getrocknet und bei 450 °C für 6 h kalziniert. Neben einer Variation des Ni/Al-Verhältnisses konnte der äquimolare NiAl-Katalysator mit Eisen und/oder Mangan, bis zu einem Anteil von 11 Gew.% promotiert werden.

Zum Vergleich der Aktivitäten und Stabilitäten der Katalysatoren wurde eine Prüfprozedur entwickelt, bei welcher, nach einer 24stündigen Einlaufzeit, bei 260 °C die CO<sub>2</sub>-Umsatz-Temperaturkurve unter einem Feedgas mit der Zusammensetzung H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 4/1/5 im Bereich zwischen 170 und 500 °C aufgenommen wurde. Nach einer anschließenden Alterungsphase von 40 h bei 500 °C erfolgte eine erneute Bestimmung der Umsatz-Temperaturkurve. Dadurch war es möglich, Informationen über Aktivität und Stabilität der Katalysatoren zu erhalten.

Die Ergebnisse zeigten, dass sich bei den reinen Ni/Al-Katalysatoren mit zunehmendem Nickelanteil die Aktivität der Katalysatoren linear erhöht. Jedoch nimmt deren Stabilität in gleicher Reihenfolge ab. Zugehörige Charakterisierungsdaten zeigten, dass die initiale Katalysatoraktivität in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung direkt proportional zur spezifischen Nickeloberfläche ist. Weiterhin wurde deutlich, dass sowohl die CO<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität, die Gesamtoberfläche der Katalysatoren als auch die Stabilität der Katalysatoren mit dem Anteil an Aluminiumoxid steigt. Mittels XRD konnte gezeigt werden, dass sich im Precursorstadium eine Takovitstruktur ausbildet. Nach

dem Kalzinieren bei 450 °C erhält man ein NiAlO<sub>x</sub>-Mischoxid. Die Bildung von NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konnte nur bei höheren Kalziniertemperaturen von > 600 °C beobachtet werden.

Die mit bis zu einem Anteil von 11 Gew.% mit Eisen promotierten NiAl-Katalysatoren zeichneten sich durch eine verbesserte Aktivität und Stabilität im Vergleich zum reinen NiAl-Katalysator aus. So konnte die Aktivität um bis zu 5 % und die Stabilität um 6 % gesteigert werden. Diese Verbesserungen sind abhängig vom Gewichtsanteil des Promotors. Das optimale molare Ni/Fe-Verhältnis liegt bei 5,5. Als Grund für die gesteigerte Aktivität und Stabilität wird die Bildung einer NiFe-Legierung im reduzierten Zustand vermutet. Diese konnte durch in-situ-XRD-Messungen belegt werden. Obwohl die Aktivität in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung mit zunehmendem Eisenanteil bis 7 Gew.% steigt, bleibt die Menge an adsorbiertem CO<sub>2</sub> nahezu unbeeinflusst, die Menge an chemisorbiertem Wasserstoff nimmt sogar ab.

Bei den mit Mangan promotierten NiAl-Katalysatoren erhöht sich die Menge an adsorbiertem CO<sub>2</sub> zusammen mit dem Promotorenanteil. Die Menge an chemisorbierten Wasserstoff auf Nickel wird hingegen kaum beeinflusst, jedoch die Dispersion signifikant mit zunehmendem Mangananteil erhöht. Aus den XRD-Daten konnte die Bildung eines NiMnAl-Mischoxides beobachtet werden. Damit wechselwirkt Mangan im Gegensatz zu Eisen eher mit dem Trägermaterial als mit der reduzierten und aktiven Nickelspezies. Mit einem optimalen molaren Ni/Mn-Verhältnis von 5,5 konnte eine Steigerung der Aktivität um bis zu 12 % erreicht werden, die Stabilität hingegen nimmt im Vergleich zum reinen Ni/Al-Katalysator nur um 3 % zu.

Ein vielversprechender Ansatz zur Steigerung von Aktivität und Stabilität gelang mit der Synthese von NiAl-Katalysatoren, welche sowohl mit Eisen als auch Mangan promotiert sind. Dies Katalysatoren, zu welchen nur eine erste Fällungsreihe durchgeführt wurde, konnten im Ansatz die positiven Effekte von Eisen und Mangan vereinen. Der Katalysator, welcher 6 Gew.% Eisen und 3 Gew.% Mangan enthält, erreichte die Stabilität des besten NiFe-Katalysators und zusätzlich eine höhere Aktivität.

Für den Großteil der hergestellten Katalysatoren konnte eine Gesamtoberfläche von > 200 m<sup>2</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> erreicht werden, lediglich ab einem Nickelanteil von über 50 mol% wurden niedrigere Oberflächen erhalten. Somit eignet sich die Co-Fällung nach der hier angewendeten Syntheseroute, im Gegensatz zur Imprägnierung, zur Herstellung von hochporösen Katalysatorstrukturen.

Des Weiteren wurde auf dem äquimolaren Ni/Al-Katalysator die Kinetik der CO<sub>2</sub>-Methanisierung bestimmt. Vor Ermittlung des kinetischen Datensatzes war es nötig den Katalysator durch eine Einlaufphase auf ein stabiles Aktivitätsniveau während der Parametervariation zu deaktivieren. Dies konnte durch eine 320 stündige Einlaufphase bei 380 °C unter einer Feedgaszusammensetzung, welche neben H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Ar auch CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O enthielt und einer Produktgasmischung nach 55 % CO<sub>2</sub>-Umsatz entspricht,

erreicht werden. Somit war es möglich, in der Parametervariation Messpunkte mit Feed anzufahren welches ebenso Wasser enthält und dabei keine Katalysatoraktivität durch den Wasserkontakt einzubüßen. Dieser Schritt war erforderlich, um die Annäherung an das Gleichgewicht im Modell korrekt wiedergeben zu können, da in diesem Bereich hoher Umsätze das Produktgas einen inhibierenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Untersucht wurde der industriell relevante Temperaturbereich zwischen 180 und 340 °C unter variierten Feedzusammensetzungen über einen Druckbereich von 1 bis 15 bar.

Zur Wiedergabe der Messdaten mit einem kinetischen Modell wurden verschiedene Ansätze getestet. Mit einem einfachen Potenzansatz ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit über einen Großteil des untersuchten Temperaturbereichs korrekt vorherzusagen, jedoch versagt das Modell bei der Beschreibung der Annäherung an das Gleichgewicht. Daher wurde der einfache Ansatz durch Inhibierungsfaktoren erweitert und zusätzlich verschiedene Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeit, basierend auf zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen abgeleitet. Im Vergleich konnten schon durch die erweiterten Potenzenansätze die mittleren absoluten Residuen signifikant verringert werden. Die besten Ergebnisse wurden mit den LHHW-Ansätzen erzielt. Mit dem abgeleiteten kinetischen Modell ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit vom differentiellen bis zum integralen Umsatzbereich vorherzusagen.

## 7.2 Ausblick

Trotz der bereits erzielten Fortschritte im Bereich der Kinetikbestimmung und der Optimierung der Katalysatorsysteme sind noch eine große Anzahl an interessanten Fragen offen, welche in zukünftigen Arbeiten adressiert werden könnten. In der Katalysatorsynthese, mit zahlreichen Parametern wie pH-Wert, Temperatur der Fällung und Kalzinierung, Alterungsdauer, etc., würde ein systematischer Optimierungsansatz mit statistischer Versuchsplanung mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer weiteren Verbesserung der Katalysatorsysteme führen. Dabei könnten eventuell zusätzliche Elemente für Träger und Aktivmetall miteinbezogen oder komplett neue Syntheserouten wie z.B. 3D-Druck untersucht werden. Nicht nur Aktivitätssteigerungen sind interessant, sondern auch eine zeitgleiche verbesserte Stabilität. Die Weiterführung der bereits begonnenen NiFeMnAl-Katalysatorreihe scheint ein erfolgsversprechender Ansatz zu sein. Auf Basis der aus der Charakterisierung gezeigten linearen Abhängigkeit zwischen Katalysatoraktivität und spezifischer Nickeloberfläche für die reinen NiAl-Katalysatoren könnte man

versuchen, hohe Oberflächen trotz niedrigerer Nickelbeladung durch kleinere Nickelpartikel herzustellen. Somit sollte eine ähnliche Aktivität bei geringer Beladung erreichbar sein.

Resistenzen gegenüber Verkokung und Katalysatorgiften wie Schwefel, Halogenen oder den Waschmitteln aus der absorptiven  $\text{CO}_2$ -Abtrennung sind weitere interessante Punkte, welche, im Hinblick auf eine spätere industrielle Anwendung der Katalysatoren genauer begutachtet werden sollten. Eine grundlegendes Verständnis der dabei ablaufenden Desaktivierungsmechanismen würde einen wichtigen Beitrag zur gezielten Entwicklung optimierter Katalysatoren liefern.

Zur Aufklärung der Desaktivierungsmechanismen eignen sich transiente Messtechniken wie beispielsweise TPD oder  $\text{N}_2\text{O}$ -Frontalchromatographie, welche in-situ während der Alterungsphase durchgeführt werden könnten. Wie in Abbildung 7.1 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Desorptionsspektren der  $\text{H}_2$ -TPDs der verschiedenen NiAl-Katalysatoren aus ersten Vorversuchen erheblich. Eine weitere detaillierte Untersuchung könnte einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise der Promotoren sowie des Reaktionsmechanismus liefern. Zusätzliche Charakterisierungsmethoden, wie in-situ XPS, IR-Absorption oder EXAFS könnten dazu dienen, adsorbierte Oberflächenspezien während der Reaktion zu detektieren, um ablaufende Mechanismen genauer zu verstehen.

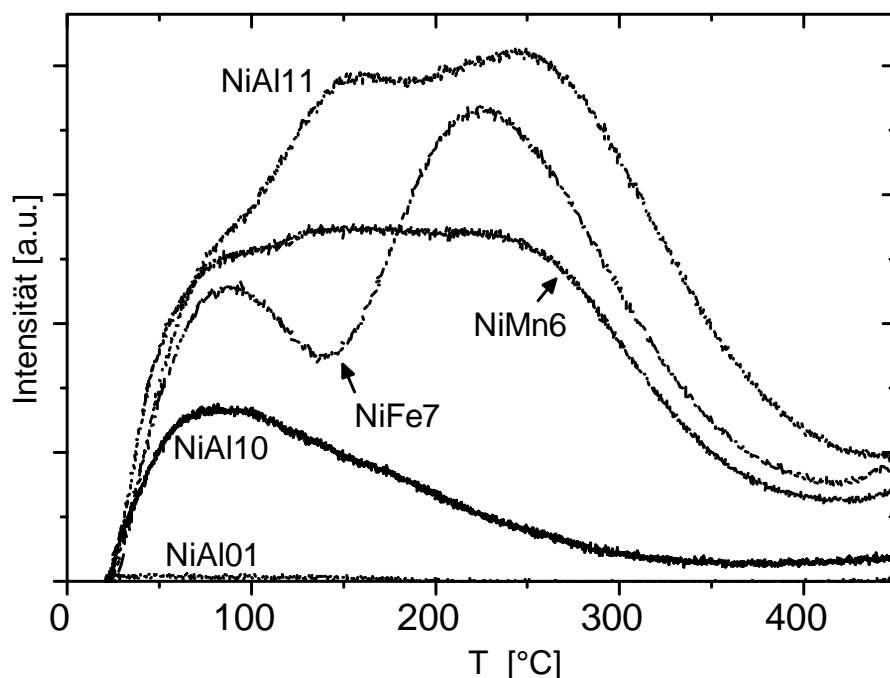


Abbildung 7.1: Ergebnisse der  $\text{H}_2$ -TPDs.



Die hergestellten Katalysatoren könnten des Weiteren auf ihre Eignung in der Methanisierung anderer Feedgase, beispielsweise Synthesegas aus biogenen oder fossilen Quellen für die es bereits industrielle Anwendungen gibt, untersucht und deren Kinetik in der kombinierten CO und CO<sub>2</sub>-Methanisierung bestimmt werden. Eine Vermessung von Katalysatorpellets statt dem hier verwendeten Pulver würde weitere Daten erzeugen, welche im Reaktordesign und Scale-Up der Methanisierung für die industrielle Anwendung hilfreich wären.

# Literaturverzeichnis

- [1] R. B. Howarth, A. Ingraffea, T. Engelder, *Nature* **2013**, *477*, 271–275.
- [2] H. Hüning, L. Leschus, A. Otto, *Konjunktur 2015: Weichenstellung für den globalen Aufschwung*, Bd. 86, HWWI Institute of International Economics, **2014**.
- [3] W. Zittel, J. Zerhusen, M. Zerta, Fossile und Nukleare Brennstoffe - die künftige Versorgungssituation, Techn. Ber., EnergyWatchGroup, **2013**.
- [4] S. Lautenschläger, Kernkraft als Brückentechnologie, Onlineartikel der FAZ, **März 2010**.
- [5] S. Solomon, G.-K. Plattner, R. Knutti, P. Friedlingstein, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2009**, *106*, 1704–1709.
- [6] Adoption of the Paris Agreement, United Nation Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf>, **Dez. 2015**.
- [7] <http://www.roadmap2050.eu/>.
- [8] BMWI, Das Erneuerbare Energien Gesetz, **2014**.
- [9] P. D. B. Burger, Hrsg., *Stromerzeugung aus Solar- und Windenergie im Jahr 2014* (**2014**).
- [10] Sicherheit und Zuverlässigkeit einer Stromversorgung mit hohem Anteil erneuerbarer Energien, Techn. Ber., Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), **Februar 2014**.
- [11] M. Sterner, I. Stadler, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*, Springer Verlag Berlin, **2014**.
- [12] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, L. Zhao, A. Otto, B. Kumar, M. Weber, D. Stolte, *Transition to renewable Energy Systems*, (Hrsg.: D. Stolten, V. Scherer), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [13] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, *Autimobiltechnische Zeitschrift* **2012**, *114*, 430–434.
- [14] K. Bonhoff, *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, *81*, 547–549.

- 
- [15] U. Schulz, Frankfurter Strom zu Gas-Anlage übertrifft Erwartungen, Mainova, **2015**, [https://www.mainova.de/static/de-mainova/downloads/PM\\_Mainova\\_Strom-zu-Gas\\_Belastungstest\\_11022015.pdf](https://www.mainova.de/static/de-mainova/downloads/PM_Mainova_Strom-zu-Gas_Belastungstest_11022015.pdf).
- [16] DVGW, Richtlinie G262: Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung, **2004**.
- [17] M. Sterner, Diss., Universität Kassel, **2009**.
- [18] N. Hartmann, L. Eltrop, N. Bauer, J. Salzer, S. Schwarz, M. Schmidt, Stromspeicherpotenziale für Deutschland, Universität Stuttgart, Zentrum für Energieforschung, **2012**.
- [19] J. Mergel, M. Carmo, D. Fitz, *Transition to renewable Energy Systems*, (Hrsg.: D. Stolten, V. Scherer), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [20] J. Laukenmann, Treibstoff aus dem Treibhausgas, SonntagsZeitung, **Jan. 2014**.
- [21] M. Specht, J. Brellochs, V. Frick, B. Stürmer, U. Zuberbühler, M. Sterner, G. Waldstein, *Erdöl Erdgas Kohle* **2010**, *126*, 342–346.
- [22] H.-M. Groscurht, S. Bode, Power-to-heat oder Power-to-gas, Arrhenius Institut für Energie und Klimapolitik, **2013**, [http://www.arrhenius.de/uploads/media/arrhenius\\_DP\\_9\\_-\\_Power-to-heat.pdf](http://www.arrhenius.de/uploads/media/arrhenius_DP_9_-_Power-to-heat.pdf).
- [23] P. Sabatier, J. Senderens, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1902**, *134*, 689–691.
- [24] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, *RSC Advances* **2012**, *2*, 2358–2368.
- [25] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [26] L. Aparicio, *Journal of Catalysis* **1997**, *165*, 262–274.
- [27] D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, *92*, 702–712.
- [28] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, *Green Chemistry* **2015**, *17*, 2647–2663.
- [29] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3703–3727.
- [30] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, *RSC Advances* **2015**, *5*, 22759–22776.
- [31] F.-W. Chang, M.-S. Kuo, M.-T. Tsay, M.-C. Hsieh, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *247*, 309–320.

- [32] F.-W. Chang, T.-J. Hsiao, S.-W. Chung, J.-J. Lo, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *164*, 225–236.
- [33] C. K. Vance, C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis* **1983**, *7*, 169–177.
- [34] S. Abelló, C. Berruenco, D. Montané, *Fuel* **2013**, *113*, 598–609.
- [35] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 5527–5531.
- [36] J. L. Falconer, A. E. Zağli, *Journal of Catalysis* **1980**, *62*, 280–285.
- [37] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, *Journal of Catalysis* **1981**, *68*, 67–76.
- [38] N. Perkas, G. Amirian, Z. Zhong, J. Teo, Y. Gofer, A. Gedanken, *Catalysis Letters* **2009**, *130*, 455–462.
- [39] M. Yamasaki, M. Komori, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Materials Science and Engineering: A* **1999**, *267*, 220–226.
- [40] C. Schild, A. Wokaun, R. A. Koepfel, A. Baiker, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 6341–6346.
- [41] F. Ocampo, L. Benoit, L. Kiwi-Minsker, A.-C. Roger, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *392*, 36–44.
- [42] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, D. Gao, S. Wang, S. Wang, *Fuel Processing Technology* **2014**, *123*, 166–171.
- [43] J. Liu, C. Li, F. Wang, S. He, H. Chen, Y. Zhao, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 2627–2633.
- [44] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *Journal of Catalysis* **2007**, *249*, 370–379.
- [45] A. E. Aksoylu, A. N. Akin, Z. I. Önsan, D. L. Trimm, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *145*, 185–93.
- [46] H. Takano, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 8171–8176.
- [47] M. Sivaiah, S. Petit, M. Beaufort, D. Eyidi, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, S. Valange, *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *140*, 69–80.
- [48] T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro, T. Sezume, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1* **1979**, *75*, 787–802.
- [49] G. Lee, M. Moon, J. Park, S. Park, S. Hong, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2005**, *22*, 541–546.

- [50] E. Vesselli, M. Rizzi, L. De Rogatis, X. Ding, A. Baraldi, G. Comelli, L. Savio, L. Vattuone, M. Rocca, P. Fornasiero, A. Baldereschi, M. Peressi, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 402–406.
- [51] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 315–321.
- [52] D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *180*, 227–235.
- [53] A. Karelavic, P. Ruiz, *Journal of Catalysis* **2013**, *301*, 141–153.
- [54] K. R. Thampi, J. Kiwi, M. Grätzel, *Nature* **1987**, *327*, 506–508.
- [55] J. M. Rynkowski, T. Paryjczak, A. Lewicki, M. I. Szyrkowska, T. P. Maniecki, W. K. Jóźwiak, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2000**, *71*, 55–64.
- [56] M. Kuśmierz, *Catalysis Today* **2008**, *137*, 429–432.
- [57] S. Eckle, H.-G. Anfang, R. J. Behm, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 1361–1367.
- [58] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, H. Metiu, *Journal of Catalysis* **2011**, *278*, 297–309.
- [59] V. Jiménez, P. Sánchez, P. Panagiotopoulou, J. L. Valverde, A. Romero, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *390*, 35–44.
- [60] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, *Journal of Catalysis* **1984**, *87*, 352–362.
- [61] J.-N. Park, E. W. McFarland, *Journal of Catalysis* **2009**, *266*, 92–97.
- [62] H. Y. Kim, H. M. Lee, J.-N. Park, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 7128–7131.
- [63] A. Erdöhelyi, M. Pásztor, F. Solymosi, *Journal of Catalysis* **1986**, *98*, 166–177.
- [64] H. Kusama, K. K. Bando, K. Okabe, H. Arakawa, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *197*, 255–268.
- [65] E. Novák, K. Fodor, T. Szailer, A. Oszkó, A. Erdöhelyi, *Topics in Catalysis* **2002**, *20*, 107–117.
- [66] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, *8*, 471–474.
- [67] H. Habazaki, M. Yamasaki, B.-P. Zhang, A. Kawashima, S. Kohno, T. Takai, K. Hashimoto, *Applied Catalysis A: General* **1998**, *172*, 131–140.
- [68] A. Goguet, F. C. Meunier, D. Tibiletti, J. P. Breen, R. Burch, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 20240–20246.

- [69] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S.-S. Nam, K.-W. Jun, M.-J. Choi, G. Kishan, K.-W. Lee, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *186*, 201–213.
- [70] A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, M. Hongfang, D. Fang, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2012**, *21*, 170–177.
- [71] X. G. Gao, Y. Z. Wang, H. T. Li, Y. X. Zhao, *Journal of Molecular Catalysis (China)* **2011**, *1*, 49–54.
- [72] W. A. W. A. Bakar, R. Ali, N. S. Mohammad, *Arabian Journal of Chemistry* **2015**, *8*, 632–643.
- [73] S. Hwang, U. G. Hong, J. Lee, J. G. Seo, J. H. Baik, D. J. Koh, H. Lim, I. K. Song, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, *19*, 2016–2021.
- [74] X. Z. Jiang, S. A. Stevenson, J. Dumesic, *Journal of Catalysis* **1985**, *91*, 11–24.
- [75] Q. Liu, F. Gu, X. Lu, Y. Liu, H. Li, Z. Zhong, G. Xu, F. Su, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *488*, 37–47.
- [76] Y. Zeng, H. Ma, H. Zhang, W. Ying, *International Journal of Chemical Nuclear Materials and Metallurgical Engineering* **2014**, *8*, 615–619.
- [77] K. Xavier, R. Sreekala, K. Rashid, K. Yusuff, B. Sen, *Catalysis Today* **1999**, *49*, 17–21.
- [78] H. Knözinger, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Hrsg.: G. Ertl, H. Közinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, **2008**.
- [79] Catalyst containing nickel and manganese and its preparation method and use, CN Patent App. CN 201010533001, **2012**.
- [80] Novel methanation catalyst and preparation method thereof, CN Patent App. CN 201310694388, **2014**.
- [81] Catalyst suitable for complete methanation of middle-low-temperature synthetic gas and preparation method thereof, CN Patent App. CN 102600860, **2014**.
- [82] Method for preparing methanation catalyst by inorganic ammonium salt combustion method, CN Patent App. CN 201310379206, **2013**.
- [83] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 170–175.
- [84] M. B. Fichtl, J. Schumann, I. Kasatkin, N. Jacobsen, M. Behrens, R. Schlögl, M. Muhler, O. Hinrichsen, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 7043–7047.
- [85] S. Kuld, C. Conradsen, P. G. Moses, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 5941–5945.

- [86] H. Inoue, M. Funakoshi, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **1984**, *17*, 602–610.
- [87] T. V. Herwijnen, H. V. Doesburg, W. D. Jong, *Journal of Catalysis* **1973**, *28*, 391–402.
- [88] T. Kai, T. Takahashi, S. Furusaki, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1988**, *66*, 343–347.
- [89] J. Xu, G. F. Froment, *AIChE Journal* **1989**, *35*, 88–96.
- [90] G. Binder, R. White, *Chemical Engineering Progress* **1950**, *46*, 563–574.
- [91] J. N. Dew, R. R. White, C. M. Sliepcevich, *Industrial & Engineering Chemistry* **1955**, *47*, 140–146.
- [92] J. H. Chiang, J. R. Hopper, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1983**, *22*, 225–228.
- [93] M. Solc, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1962**, *27*, 2621–2627.
- [94] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, *Journal of Catalysis* **1982**, *77*, 460–472.
- [95] M. Andersson, F. Abild-Pedersen, I. Remediakis, T. Bligaard, G. Jones, J. Engbæk, O. Lytken, S. Horch, J. Nielsen, J. Sehested, J. Rostrup-Nielsen, J. Nørskov, I. Chorkendorff, *Journal of Catalysis* **2008**, *255*, 6–19.
- [96] M. Vannice, *Journal of Catalysis* **1975**, *37*, 462–473.
- [97] V. Sanchez-Escribano, M. L. Vargas, E. Finocchio, G. Busca, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *316*, 68–74.
- [98] C. Huang, J. Richardson, *Journal of Catalysis* **1978**, *51*, 1–8.
- [99] J. Coenen, P. van Nisselrooy, M. de Croon, P. van Dooren, R. van Meerten, *Applied Catalysis* **1986**, *25*, 1–8.
- [100] S. V. Ho, P. Harriott, *Journal of Catalysis* **1980**, *64*, 272–283.
- [101] M. Araki, V. Ponc, *Journal of Catalysis* **1976**, *44*, 439–448.
- [102] I. Alstrup, *Journal of Catalysis* **1995**, *151*, 216–225.
- [103] S. J. Choe, H. J. Kang, D. H. Park, D. S. Huh, J. Park, *Applied Surface Science* **2001**, *181*, 265–276.
- [104] E. Vesselli, J. Schweicher, A. Bundhoo, A. Frennet, N. Kruse, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 1255–1260.
- [105] D. E. Peebles, D. W. Goodman, J. M. White, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 4378–4387.

- [106] S. Fujita, H. Terunuma, H. Kobayashi, N. Takezawa, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1987**, *33*, 179–184.
- [107] E. Vesselli, L. D. Rogatis, X. Ding, A. Baraldi, L. Savio, L. Vattuone, M. Rocca, P. Fornasiero, M. Peressi, A. Baldereschi, R. Rosei, G. Comelli, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11417–11422.
- [108] A. Lapidus, N. Gaidai, N. Nekrasov, L. Tishkova, Y. Agafonov, T. Myshenkova, *Petroleum Chemistry* **2007**, *47*, 75–82.
- [109] P. Bothra, G. Periyasamy, S. K. Pati, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 5701–5706.
- [110] D. W. Blaylock, T. Ogura, W. H. Green, G. J. O. Beran, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 4898–4908.
- [111] H. Bengaard, J. Nørskov, J. Sehested, B. Clausen, L. Nielsen, A. Molenbroek, J. Rostrup-Nielsen, *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 365–384.
- [112] J. Engbæk, O. Lytken, J. H. Nielsen, I. Chorkendorff, *Surface Science* **2008**, *602*, 733–743.
- [113] ETOGAS, Erste industrielle Power-to-Gas-Anlage mit 6 Megawatt eingeweiht, **Juni 2013**, [http://etogas.com/fileadmin/documents/news/Pressemitteilung\\_DE/pi-2013-ETOGAS-EinweihungWerlte.pdf](http://etogas.com/fileadmin/documents/news/Pressemitteilung_DE/pi-2013-ETOGAS-EinweihungWerlte.pdf).
- [114] Hocheffizientes Verfahren zur katalytischen Methanisierung von Kohlendioxid und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen, DE Patent App. DE200910059310, **Juni 2011**.
- [115] R. Bank, J. Dachs, F. Egner, V. Frick, M. Lehr, M. Specht, B. Stürmer, Rohrbündelreaktor zur Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen, WO Patent App. PCT/EP2011/067761, **März 2012**.
- [116] G. F. Froment, K. B. Bischoff, J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, **2011**.
- [117] J. J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw Hill Book Company New York, **1976**.
- [118] D. M. Melzer, *Kinetische Messungen zur katalytischen CO<sub>2</sub>-Methanisierung*, Masterarbeit, Technische Universität München, **2014**.
- [119] P. Weisz, C. Prater, *Advances in Catalysis* **1954**, *6*, 142–196.
- [120] J. Anderson, *Chemical Engineering Science* **1963**, *18*, 147–148.
- [121] D. Mears, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1971**, *10*, 541–547.



- [122] Y. Goldberg, M. Levinshtein, S. Rumyantsev, *Properties of Advanced Semiconductors Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiGe*, (Hrsg.: M. E. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur), John Wiley & Sons, **2001**.
- [123] J. Pérez-Ramírez, R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Today* **2000**, *60*, 93–109.
- [124] J. Nölte, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2002**.
- [125] E. Lifshin, R. L. Snyder, *X-Ray characterization of materials*, (Hrsg.: E. Lifshin), Wiley-VCH, **1999**.
- [126] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.
- [127] S. Brunauer, L. S. Deming, E. W. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 1723–1732.
- [128] I. Chorkendorff, J. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, **2003**.
- [129] C. H. Bartholomew, R. Pannell, *Journal of Catalysis* **1980**, *65*, 390–401.
- [130] R. B. Pannell, K. S. Chung, C. H. Bartholomew, *Journal of Catalysis* **1977**, *46*, 340–347.
- [131] DIN 66136-1.
- [132] P. Sermon, G. Bond, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **1974**, *8*, 211–239.
- [133] J. McCarty, J. Falconer, R. J. Madix, *Journal of Catalysis* **1973**, *30*, 235–249.
- [134] G. Martin, M. Primet, J. Dalmon, *Journal of Catalysis* **1978**, *53*, 321–330.
- [135] K. Hirota, Y. Kobayashi, J. Kiji, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1961**, *34*, 1213–1218.
- [136] I. E. D. Besten, P. G. Fox, P. W. Selwood, *The Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 450–453.
- [137] F. Solymosi, *Journal of Molecular Catalysis* **1991**, *65*, 337–358.
- [138] H.-J. Freund, M. Roberts, *Surface Science Reports* **1996**, *25*, 225–273.
- [139] H.-J. Freund, R. Messmer, *Surface Science* **1986**, *172*, 1–30.
- [140] S. G. Wang, Y. Cao, D.-B. and Wang, J. Wang, H. Jiao, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 18956–18963.

- [141] T. Matsumoto, J. Kubota, J. N. Kondo, C. Hirose, K. Domen, *Langmuir* **1999**, *15*, 2158–2161.
- [142] A. E. Zağli, J. L. Falconer, *Journal of Catalysis* **1981**, *69*, 1–8.
- [143] K. Lascelles, L. Morgan, D. Nicholls, D. Bayersmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2000**.
- [144] T. Burger, *Experimentelle und Theoretische Untersuchungen zur Methanisierung*, Masterarbeit, Technische Universität München, **2015**.
- [145] M. B. Fichtl, O. Hinrichsen, *Catalysis Letters* **2014**, *144*, 2114–2120.
- [146] V. Y. Young, G. B. Hoflund, *Handbook of Surface and Interface Analysis*, (Hrsg.: J. C. Riviere, S. Myhra), CRC Press, **2009**.
- [147] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, F. Vogel, S. M. Biollaz, A. Wokaun, *Journal of Catalysis* **2010**, *271*, 262–279.
- [148] J. Kopyscinski, Diss., ETH Zürich, **2010**.
- [149] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 504–516.
- [150] G. H. Jonker, J.-W. Veldsink, A. A. C. M. Beenackers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 1567–1579.
- [151] F. J. Dumez, L. H. Hosten, G. F. Froment, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1977**, *16*, 298–301.
- [152] E. C. Kruissink, L. L. van Reijen, J. R. H. Ross, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1981**, *77*, 649–663.
- [153] D. J. Duvenhage, N. J. Coville, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *298*, 211–216.
- [154] M. D. Yu., *Chemical Reaction Technology*, De Gruyter, **2015**.
- [155] M. E. Dry, English, *Catalysis Letters* **1990**, *7*, 241–251.
- [156] C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 17–60.
- [157] J. Sehested, J. A. Gelten, I. N. Remediakis, H. Benggaard, J. K. Nørskov, *Journal of Catalysis* **2004**, *223*, 432–443.
- [158] M. B. Fichtl, D. Schlereth, N. Jacobsen, I. Kasatkin, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl, O. Hinrichsen, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *502*, 262–270.
- [159] S. Smeds, T. Salmi, L. P. Lindfors, O. Krause, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *144*, 177–194.

- [160] J. Konvalinka, P. V. Oeffelt, J. Scholten, *Applied Catalysis* **1981**, *1*, 141–158.
- [161] S. Tada, M. Yokoyama, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 14652–14658.
- [162] O. Hinrichsen, T. Genger, M. Muhler, *Chemical Engineering & Technology* **2000**, *23*, 956–959.
- [163] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (Hrsg.: G. Mullenberg), Perkin-Elmer Corporation, **1979**.
- [164] B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood, *Chemistry of Materials* **1990**, *2*, 186–191.
- [165] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Leipzig, **1989**.
- [166] B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 855–861.
- [167] G. Allen, S. Harris, J. Jutson, J. Dyke, *Applied Surface Science* **1989**, *37*, 111–134.
- [168] F. Meng, P. Zhong, Z. Lu, X. Cui, H. Zheng, *Journal of Chemistry* **2014**, *2014*, 1–7.
- [169] T. Reshetenko, L. Avdeeva, V. Ushakov, E. Moroz, A. Shmakov, V. Kriventsov, D. Kochubey, Y. Pavlyukhin, A. Chuvilin, Z. Ismagilov, *Applied Catalysis A: General* **2004**, *270*, 87–99.
- [170] L. Christel, A. Pierre, D. A.-M. R. Abel, *Thermochimica Acta* **1997**, *306*, 51–59.
- [171] Y. Zhang, Z. Qin, G. Wang, H. Zhu, M. Dong, S. Li, Z. Wu, Z. Li, Z. Wu, J. Zhang, T. Hu, W. Fan, J. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *129*, 172–181.
- [172] M. K. Titulaer, J. B. H. Jansen, J. W. Geus, *Clays and Clay Minerals* **1994**, *42*, 249–258.
- [173] P. H. de Korte, E. B. Doesburg, C. P. de Winter, L. L. van Reijen, *Solid State Ionics* **1985**, *16*, 73–80.
- [174] L. E. Alzamora, J. R. H. Ross, E. C. Kruissink, L. L. van Reijen, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1981**, *77*, 665–681.
- [175] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter-Verlag, **2007**.

- 
- [176] K. Mocala, A. Navrotsky, *Journal of the American Ceramic Society* **1989**, *72*, 826–832.
- [177] Z. Yu, D. Chen, M. Rønning, T. Vrålstad, E. Ochoa-Fernández, A. Holmen, *Applied Catalysis A: General* **2008**, *338*, 136–146.
- [178] C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, *Journal of Catalysis* **2008**, *258*, 334–344.
- [179] C. H. Bartholomew, *Catalysis Letters* **1990**, *7*, 27–51.
- [180] F. Guo, J.-Q. Xu, W. Chu, *Catalysis Today* **2015**, *256*, 124–129.
- [181] Y.-X. Pan, C.-J. Liu, Q. Ge, *Journal of Catalysis* **2010**, *272*, 227–234.
- [182] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88*, 470–478.
- [183] R. Z. C. van Meerten, A. H. G. M. Beaumont, P. F. M. T. van Nesselrooij, J. W. E. Coenen, *Surface Science* **1983**, *135*, 565–579.
- [184] T. Inui, M. Funabiki, *Chemistry Letters* **1978**, *7*, 251–252.
- [185] R. Maatman, S. Hiemstra, *Journal of Catalysis* **1980**, *62*, 349–356.
- [186] M. Peter, M. B. Fichtl, H. Ruland, S. Kaluza, M. Muhler, O. Hinrichsen, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *203*, 480–491.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Wöchentliche Stromerzeugung durch Wind und Photovoltaik über das Jahr 2014 nach [9]. . . . .	2
1.2	Technische Speichermöglichkeiten im Vergleich [11]. . . . .	3
2.1	Druckabhängigkeit des CO <sub>2</sub> -Umsatzes (links), der CH <sub>4</sub> -Ausbeute (mitte) und CH <sub>4</sub> -Selektivität (rechts) für ein stöchiometrisches H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Gemisch. . . . .	8
2.2	Molanteile der Hauptkomponenten im thermodynamischen Gleichgewicht abhängig von der Temperatur bei p = 1 bar und einem Feedgasgemisch von H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4/1. . . . .	9
2.3	Umsatz von CO <sub>2</sub> im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Feedgaszusammensetzung bei p = 1 bar. . . . .	9
2.4	Reaktionsnetzwerk nach <i>Xu und Froment</i> für die Methanisierung von CO und CO <sub>2</sub> sowie die für WGS [89]. . . . .	18
2.5	Schematischer Arrheniusplot . . . . .	25
3.1	Doppelwandige Syntheseapparatur (rechts) mit Titrator (links). . . . .	28
3.2	Einfluss der Belastung während des Pressens auf die Gesamtoberfläche des Katalysators NiAl11: d <sub>Stempel</sub> = 20 mm. . . . .	29
3.3	Fließbild des kinetischen Messstandes. . . . .	31
3.4	Methanbildungsgeschwindigkeit abhängig von der Schüttungsverdünnung mit SiC . . . . .	34
3.5	Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit von der Partikelgröße des Katalysators . . . . .	34
3.6	Methanbildungsrate abhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit . . . . .	35
3.7	Messdaten der Chemisorption des NiAl11-Katalysators. . . . .	42
4.1	Ergebnisse der Trübungstitation zur Ermittlungen des pH-Werts für die Fällung der Katalysatoren. . . . .	49
4.2	BET- und Chemisorptionsergebnisse der Vorversuche. . . . .	50
4.3	XRD-Spektren der kalzinierten Katalysatoren aus der Vorversuchsreihe. . . . .	51
4.4	Umsatz-Temperaturkurven des NiAl11-Katalysators . . . . .	54

---

4.5	S1-Umsatz-Temperaturkurven der reinen NiAl-Katalysatoren . . . . .	56
4.6	S1-Umsatz-Temperaturkurven der NiFeAl-Katalysatoren . . . . .	57
4.7	S1-Umsatz-Temperaturkurven der NiMnAl-Katalysatoren . . . . .	57
4.8	S1-Umsatz-Temperaturkurven der NiFeMnAl-Katalysatoren . . . . .	58
4.9	Aktivität und Stabilität der Katalysatoren, bestimmt durch $T_{50}$ und normiert auf NiAl11. . . . .	59
4.10	S1-Umsatz-Temperaturkurven nach 24 h Einfahren im Vergleich . . . . .	61
4.11	Langezeitbetrachtung der Katalysatordeaktivierung . . . . .	63
4.12	Selektivitäten der Nebenprodukte der verschiedenen Katalysatoren . . . . .	65
5.1	XPS-Spektrum des NiAl11 Katalysators: $E_{pas} = 100$ eV, $U_A = 30$ mA, Signalzuordnung nach [163]. . . . .	67
5.2	Vergleich der XPS-Spektren der NiAl11, NiFe7 und NiMn6-Katalysatoren: $E_{pas} = 100$ eV, $U_A = 30$ mA. . . . .	68
5.3	Detaillierter Vergleich der XPS-Spektren im Bereich von 710 - 790 eV. . . . .	69
5.4	Detaillierter Vergleich der XPS-Spektren im Bereich von 635 - 675 eV. . . . .	69
5.5	Temperaturprogrammierte Reduktion durch Wasserstoff . . . . .	71
5.6	Thermogravimetrische Analyse der Katalysators NiFe7 unter Ar und $H_2/Ar$ . . . . .	73
5.7	XRD-Analyse der NiAl-Katalysator Precusoren mit unterschiedlichen Ni/Al-Verhältnissen. . . . .	74
5.8	XRD-Analyse der kalzinierten NiAl-Katalysatoren mit unterschiedlichen Ni/Al-Verhältnissen. . . . .	75
5.9	XRD-Diffraktogramme von NiAl11 in Abhängigkeit von der Kalzinier-temperatur. . . . .	76
5.10	XRD-Diffraktogramme der mit Eisen und Mangan promotierten NiAl-Katalysatoren im Precursorzustand vor der Kalzinierung. . . . .	77
5.11	XRD-Diffraktogramme der kalzinierten, mit Eisen und Mangan promotierten NiAl-Katalysatoren. . . . .	78
5.12	Veränderung der XRD-Diffraktogramme über die Reduktionsdauer am Beispiel des NiAl11-Katalysators. . . . .	79
5.13	XRD-Diffraktogramme für die Katalysatoren NiAl11, NiFe10, NiMn8 und Fe6Mn6 vor und nach der Reduktion. . . . .	80
5.14	XRD-Diffraktogramme der reduzierten Katalysatoren im Vergleich. . . . .	80
5.15	BET-Gesamtoberfläche der hergestellten Katalysatoren. . . . .	82
5.16	Ergebnisse der Wasserstoffchemisorption. . . . .	84
5.17	Ergebnisse der Kohlendioxidchemisorption bei 35 °C und 10 min Equilibrierzeit. . . . .	86

---

5.18	Zusammenhang zwischen spezifischer Nickeloberfläche und der initialen Katalysatoraktivität. . . . .	87
5.19	Gegenüberstellung der Adsorptionskapazitäten an CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> und den jeweiligen Katalysatoraktivitäten und Stabilitäten. . . . .	90
6.1	Katalysatordeaktivierung während der Einlaufphase und den kinetischen Messungen für zwei Messreihen. . . . .	93
6.2	Arrheniusplot bei verschiedenen Drücken zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der CO <sub>2</sub> -Methanisierung. . . . .	94
6.3	Apparente Reaktionsordnungen von H <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> . . . . .	95
6.4	Vergleich experimenteller Ergebnisse der beiden Datensätze zur Darstellung der Reproduzierbarkeit von Messergebnissen. . . . .	96
6.5	Parityplots für PL (links), PL-H <sub>2</sub> O (mitte) und PL-HI (rechts). . . . .	97
6.6	Parityplots der LHHW-Gleichungen für integrale Methanbildungsgeschwindigkeit . . . . .	99
6.7	Vergleich des kinetischen LHHW Modells (Linien) mit den Messwerten (Punkte). . . . .	100
6.8	Lokale Sensitivitätsanalyse der LHHW-Modelle für alle Messungen des Datensatzes. . . . .	101
6.9	Vergleich zwischen dem PL-Modell, dem LHHW-Modell und den experimentellen Daten für eine S-Kurve. . . . .	102
6.10	Vergleich des LHHW-Modells mit Literaturmodellen. . . . .	103
7.1	Ergebnisse der H <sub>2</sub> -TPDs. . . . .	108

# Tabellenverzeichnis

2.1 Auswahl der in der Literatur behandelten Katalysatorsysteme zur CO <sub>2</sub> -Methanisierung. . . . .	11
2.2 Übersicht der in der Literatur beschriebenen, dotierten Nickel-Aluminium-Katalysatoren. . . . .	13
2.3 Literaturbekannte Kinetiken zur CO <sub>2</sub> -Methanisierung auf nickelbasierten Katalysatorsystemen. . . . .	15
2.4 Potentielle CO <sub>2</sub> -Methanisierungsmechanismen. . . . .	20
3.1 Parameter zur Ermittlung des Aktivitäts- und Stabilitätsprofils. . . . .	36
3.2 Untersuchte Parameterbereiche zur Ermittlung des kinetischen Datensatzes bestehend aus über 250 Messpunkten. . . . .	37
3.3 Temperaturprogramm der TG-Messroutine. . . . .	44
4.1 Bezeichnung und Zusammensetzung der hergestellten Katalysatoren in den Vorversuchen: Ni/Al = 1/1 . . . . .	49
4.2 Bezeichnung und Zusammensetzung der hergestellten Katalysatoren. . . . .	53
4.3 Parameter für das Desaktivierungsmodell . . . . .	63
6.1 Parameter für das PL-HI-Modell . . . . .	98
6.2 Parameter für das LHHW-Modell . . . . .	101



# Publikationen

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated Ni/Al(O)<sub>x</sub>*, Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181, 504-516
- Stefan Ewald, Franz Koschany, Moritz Wolf, David Schlereth, Olaf Hinrichsen, *Katalyse und Reaktionstechnik: Power-to-Gas*, Chemie in unserer Zeit, 2015, 49, 270-278
- Franz Koschany, Thomas Burger, Oliver Thomys, Klaus Köhler, Olaf Hinrichsen, *Synthesis and characterization of highly active catalysts for the CO<sub>2</sub> methanation*, in Vorbereitung

## Konferenzbeiträge

### Vorträge

- F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane: Catalyst Synthesis and Kinetic Measurements*, AIChE Annual Meeting 2014, (Atlanta, USA)
- F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *CO<sub>2</sub> methanation: Catalyst synthesis and kinetics*, 9th International Conference on Chemical Kinetics 2015, (Ghent, Belgien)
- F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *CO<sub>2</sub> methanation: Catalyst synthesis and kinetics*, European Symposium on Chemical Reaction Engineering 2015, (Fürstfeldbruck, Deutschland)

### Poster

- Koschany F., Hinrichsen, O., *Kinetic measurements for the methanation of carbon dioxide with hydrogen* 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 2013

- Koschany F., Melzer, D., Hinrichsen, O., *Kinetic measurements of the hydrogenation of carbon dioxide to methane* 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 2014
- Koschany F., Schlereth, D., Hinrichsen, O., *Carbon dioxide hydrogenation to methane: catalyst synthesis and kinetic measurements* 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 2015