

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Chemie

Lehrstuhl I für Technische Chemie

# Synthese und reaktionstechnische Untersuchungen von Nickelkatalysatoren bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Christian Schüler

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Sevil Weinkauf

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Kai-Olaf Martin Hinrichsen  
2. Prof. Dr. Harald Klein

Die Dissertation wurde am 06.03.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 16.07.2018 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.-Ing. Harald Klein für die Übernahme des Koreferats und Frau Prof. Dr. Sevil Weinkauff für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes meinen herzlichen Dank aussprechen.

Ich möchte mich weiterhin bei allen Studenten bedanken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben und durch ihre Ideen und Anregungen geholfen haben so weit zu kommen. Besonders gilt mein Dank Claudia, Franzi, Diana, Co, Patrick, Fabi und Alex.

Auch gilt mein Dank den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors und der Feinmechanik Werkstatt der Fakultät Chemie, ohne deren Hilfe und Unterstützung diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Für die tolle Zeit während der Promotion sowohl am Lehrstuhl wie auch bei unseren außeruniversitären Veranstaltungen möchte ich mich bei meinen aktuellen sowie ehemaligen Kollegen bedanken! Danke an Moe, Philipp, Sebastian, Tassilo, Flo, Johanna, Franz, Franz, Conny, Heidi, Thomas, Stefan, Matthias, David, Thomas, Daniel, Julia!

Meinen Freunden möchte ich für die Unterstützung und das Verständnis während der Promotion und Studium sehr herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die immer an mich geglaubt haben und mich immer in jeglicher Hinsicht unterstützt haben und es mir so erst ermöglicht haben, soweit zu kommen.

Zum Schluss möchte ich meiner Freundin Manuela danken, für ihre grenzenlose Unterstützung und den Rückhalt, den sie mir während der Promotion gegeben hat. Danke!



# Kurzzusammenfassung

Die Arbeit unterteilt sich in zwei Abschnitte. Der erste Abschnitt behandelt die Verwendung der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) bei der Synthese von geträgerten Ni-Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung. Der zweite Abschnitt zeigt die Anwendung der kontaktlosen Temperaturmessung mittels Thermographie, um die stark exotherme CO<sub>2</sub>-Methanisierung zu untersuchen.

Die chemische Gasphasenabscheidung ist eine lösungsmittelfreie Synthesemethode zur Erzeugung kleiner Metallpartikel oder Filme auf Trägermaterialien. Der verwendete zweistufige CVD-Prozess umfasst die Abscheidung des flüchtigen Metallprecursors auf einem Trägermaterial in einem Wirbelbett mit anschließender Wärmebehandlung, um die adsorbierten Metallprecursoren zu zersetzen. Um den Einfluss der Syntheseparameter bei gleichzeitig reduziertem experimentellem Aufwand zu untersuchen, wurde die statistische Versuchsplanung (DoE) angewendet. Die ursprüngliche Anzahl an Syntheseparametern konnte mithilfe eines Plackett-Burman-Versuchsplans stark reduziert werden. Für die Modellentwicklung und zur Beschreibung der Abhängigkeit der gewählten Zielgröße (spezifische Metalloberfläche) von den Versuchsparametern wurde ein zentral zusammengesetzter, vollfaktorieller Versuchsplan verwendet. Durch diesen Versuchsplan konnte ein quadratisches Modell abgeleitet werden, um den Zusammenhang zwischen Syntheseparameter und spezifischer Metalloberfläche zu beschreiben. Standardcharakterisierungsmethoden wie BET, H<sub>2</sub>-Chemisorption, XRD und TGA-MS gaben weitere Einblicke in die Synthesemethode. So zeigte sich, dass die Abscheidung des NiCp<sub>2</sub> auf dem Trägermaterial ein dissoziativer Prozess ist, bei dem sich die Liganden während der Adsorption teilweise abspalten. Die H<sub>2</sub>-Chemisorption erlaubte weiterhin, die Aktivität des Katalysators mit der spezifischen Metalloberfläche in Relation zu setzen.

Zur Steigerung der Aktivität der CVD-Katalysatoren wurde eine bimetallische Beschichtung im Wirbelbett entwickelt. Hierbei wurde mithilfe von NiCp<sub>2</sub> und FeCp<sub>2</sub> die Abhängigkeit der Beschichtungsgüte von der Metallbeladung sowie der Beschichtungsreihenfolge der verwendeten Metalle untersucht. Es zeigte sich, dass es während der bimetallischen Beschichtung zu einem konkurrierenden Verhalten der Metallprecursoren um die auf der Oberfläche des Trägermaterials vorhandenen Ankerpunkte kommt. Diese Konkurrenz führte schließlich bei ungünstigen Synthesebedingungen zu einer deutlichen Abnahme der Metallbeladung und Reduktion der

---

spezifischen Metalloberfläche. Mit Mn als Dotierungselement konnte eine deutliche Aktivitätssteigerung im Vergleich zum reinen CVD-Ni-Katalysator erzielt werden. Jedoch wirkten sich Beladungen größer als 1 wt% des Dotierungsmetalls negativ auf die Gesamtbladung sowie die spezifische Metalloberfläche aus. Um diese Problematik zu umgehen, wurden die unkalzinierten CVD-Katalysatoren noch mit Ca, Mg, Cr und Mn trocken imprägniert. Hier zeigte vor allem Mn wieder seine positive Wirkung auf die Aktivität des Katalysators bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung. Der für die CVD verwendete Nickelprecursor besteht neben dem Ni-Atom aus Cyclopentadienylringen. Durch die Beschichtung in der Wirbelschicht gelangen diese 5-Ringe auf die Oberfläche des Trägermaterials. Mithilfe einer geeigneten thermischen Behandlung des beschichteten Trägermaterials konnte der Kohlenstoff zur Steigerung der Aktivität und Stabilität gegenüber thermischer Desaktivierung genutzt werden.

Die kontaktlose Temperaturmessung wurde verwendet, um die stark exotherme CO<sub>2</sub>-Methanisierung zu untersuchen. Hierfür wurde ein optisch zugänglicher Reaktor entwickelt. Eine Parameterstudie für ein hoch- sowie niedrig-beladenes NiAl-System wurde durchgeführt, um die Abhängigkeit des Hotspots von den Prozessgrößen Volumenstrom, Feedgasverdünnung und Ofentemperatur zu untersuchen. Es zeigte sich, dass der Hotspot sehr sensitiv auf Änderungen dieser Prozessgrößen reagierte. Eine Erhöhung des Volumenstroms führte zu einem Anstieg der Hotspottemperatur bei gleichzeitig sinkender Verweilzeit im Reaktor. Die Verweilzeitreduktion führt darüber hinaus auch zu einem sinkenden Umsatz. Der Hotspot beim niedrig beladenen System wanderte mit steigendem Volumenstrom durch das Katalysatorbett. Eine sinkende Feedgasverdünnung führte ähnlich wie ein steigender Volumenstrom zu einem deutlichen Anstieg der Hotspottemperatur im Reaktor. Mithilfe der Ofentemperatur konnte die Lage der Reaktion zum thermodynamischen Gleichgewicht beeinflusst werden. Es stellte sich heraus, dass das Gleichgewicht als Dämpfer für die Reaktionswärme dient und hierdurch die Hotspottemperatur begrenzt wurde.

Um die Reaktionswärme besser aus dem Katalysatorbett abführen zu können, wurden zwei zusätzliche Bettgeometrien untersucht. Diese bestanden aus je einem kalten Festbett, welches vor dem eigentlich katalytisch aktiven Bett platziert wurde. Als Materialien kamen SiC und Glasperlen zum Einsatz. Es zeigte sich, dass die kalten Betten die Hotspottemperatur im Vergleich zum Standardbett deutlich reduzieren konnten. Weiterhin konnte das kalte Bett aus Glasperlen das Katalysatorbett besser kühlen als das kalte Bett aus SiC. Aufgrund der höheren Dichte des SiC ist dieses kalte Bett kürzer, wodurch die Austauschfläche im Vergleich zum Glasperlenbett kleiner ist. Somit kann das Glasperlenbett die Wärme besser abführen und der kühlende Effekt ist bei dieser Bettkonfiguration größer.

Um die Ergebnisse der Untersuchung zu bestätigen, wurde ein einfaches 1D homogenes Rohrreaktormodell in Matlab<sup>®</sup> implementiert und die axiale Dispersion wurde nur für den Wärmetransport berücksichtigt. Die Ergebnisse dieses Modells bestätigten die experimentellen Ergebnisse und zeigen, dass die Länge des kalten Betts ein wichtiger Faktor zur Kühlung des Katalysatorbetts ist.

# Abstract

This thesis is divided into two parts. The first part deals with the applicability of the chemical vapor deposition (CVD) for the synthesis of SiO<sub>2</sub> supported Ni catalysts as used for CO<sub>2</sub> methanation. The second part outlines the utilization of a contactless temperature measurement method to investigate the strong exothermicity of the CO<sub>2</sub> methanation reaction.

CVD is a dry synthesis method for the deposition of small metal particles or films on a substrate. The applied two step CVD process consisted of the deposition of a volatile metal organic precursor on the support in a fluidized bed and a downstream heat treatment to decompose the precursor. For a better understanding of the impact of the numerous synthesis parameters and to reduce the experimental effort, a Design of Experiment (DoE) approach was conducted. By conducting a Plackett-Burman-Design the number of the original relevant synthesis parameters could be reduced from six to three. For the final investigation a central composite design was used which resulted in a twenty run experimental design. Through this design, a quadratic model was derived to predict the dependency of the catalyst's active metal surface area of the experiment parameters taken into account. Characterization by standard methods like BET, Chemisorption, XRD and TGA contributed to a deeper understanding of the synthesis method and the catalyst behavior under reactive conditions. It was shown that the deposition of NiCp<sub>2</sub> on the support is a dissociative process in which the ligands are broken up during adsorption. With the aid of the Chemisorption it was also possible to link the catalyst's active metal surface area with its activity during CO<sub>2</sub> methanation.

To increase the activity of catalysts obtained by CVD, several methods and addition of metals were tested. First, a bimetal CVD was conducted with Fe and Mn as dopants. It was found that this bimetal CVD suffers under the competition of both metals for free anchor places on the surface of the support. This competitive behavior results in a limited loading and deposition rate which reduces the efficiency of the synthesis method. To avoid the competition for free anchor places, a sequential dry impregnation with different metals was carried out. The addition of further metals namely Mg, Ca and Cr increased the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the CVD catalysts. Hereby the activity increased although the active metal surface area was decreased by the introduced impregnation step. Under the investigated metals, Mn showed the best impact on the CO<sub>2</sub> methanation activity. For the CVD process, a metal organic Ni precursor was used

---

which contains two five-member rings of carbon beside the Ni atom. By deposition of the precursor, carbon from the used precursor was also adsorbed on the carrier's surface. With the appropriate thermal treatment of the catalysts it was possible to use this carbon as a dopant. Through an increased amount of carbon on the catalyst's surface, it was possible to increase the activity and the tolerance against sintering.

Thermography was used to investigate the exothermicity of the CO<sub>2</sub> methanation. For this purpose an optically accessible reactor was developed. A parameter study was conducted for a high and low active NiAl system to investigate the dependency of the hotspot on volume flow, oven temperature and reactant gas dilution. It turned out that the hotspot reacts very sensitive to modifications of these parameters. An increased volume flow, which reduced the residence time in the catalyst bed, led to an increase of the hotspot temperature while reducing conversion at the same time. Beside this effect, it could be shown that for the low active system the hotspot was pushed through the catalyst bed with increasing volume flow. Similar to before, a reduction of reactant gas dilution also led to a clear rise of the hotspot temperature. Varying the oven temperature gave the possibility to move the reaction into and out of the equilibrium. It was found that the equilibrium could act as a damper for the reaction's exothermicity.

Two additional bed geometries were investigated to reduce the heat of reaction within the reactor during CO<sub>2</sub> methanation. Therefore a cold bed was introduced before the catalyst bed. Two different materials were used for the cold beds, SiC and glass beads keeping mass constant. It was found that cold bed of glass beads was able to dissipate the heat of reaction better than the SiC bed. Due to the higher density of SiC the corresponding cold bed is shorter. Therefore, the exchange area between the cold bed and the reactor wall was smaller leading to reduced heat exchange capacity. Further, it was possible to prolong the bed overheating only for the low active catalyst system. However, at a certain point, all investigated bed geometries tended to an overheated catalyst bed.

To verify the findings of the thermographic investigation a simple 1D pseudo-homogeneous plug flow reactor model was implemented in MatLab<sup>®</sup>. Axial dispersion was only taken into account for heat transfer. Results confirm the cooling effect of cold beds and the dependency of the cooling effect on the length of the cold bed.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Ziel der Arbeit . . . . .	5
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>7</b>
2.1 Die Methanisierung . . . . .	7
2.2 Katalysatorsysteme für die CO <sub>2</sub> -Methanisierung . . . . .	9
2.3 Chemische Gasphasenabscheidung - CVD . . . . .	10
2.3.1 Wachstumsregime der chemischen Gasphasenabscheidung . . . . .	12
2.3.2 Precursoren für die chemische Ghasphasenabscheidung . . . . .	13
2.3.3 Chemische Gasphasenabscheidung in der Wirbelschicht . . . . .	13
2.4 Partikel in einer Wirbelschicht . . . . .	14
2.5 Statistische Versuchsplanung . . . . .	16
2.5.1 Plackett-Burman-Screening-Versuchspläne . . . . .	17
2.5.2 Zentral zusammengesetzter vollständig faktorieller Versuchsplan . . . . .	17
2.5.3 Nichtlineare Regression mehrerer Faktoren . . . . .	19
2.6 Thermographie . . . . .	21
<b>3 Experimentelle Grundlagen</b>	<b>23</b>
3.1 Adsorptionsmethoden . . . . .	23
3.1.1 Physisorptionsmethode BET . . . . .	23
3.1.2 Chemisorption . . . . .	24
3.2 Elementaranalyse . . . . .	25
3.3 Röntgendiffraktometrie . . . . .	25
3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	26
3.5 Infrarotmesstechniken . . . . .	27
3.5.1 Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) . . . . .	27
3.5.2 Thermographie im Nahinfrarotbereich . . . . .	27
3.6 Transmission-Elektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	28
3.7 Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie (TGA-MS) . . . . .	29

3.8	Synthese der NiAlO <sub>x</sub> -Katalysatoren . . . . .	29
3.9	Versuchsanlagen . . . . .	30
3.9.1	Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	30
3.9.2	Katalytischer und thermographischer Teststand . . . . .	30
3.10	Messung und Auswertung kinetischer Daten . . . . .	35
3.11	Kinetik- und Reaktormodellierung . . . . .	36
3.11.1	Kinetik der CO <sub>2</sub> -Methanisierung . . . . .	36
3.11.2	Pseudohomogenes Reaktormodell . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Chemische Gasphasenabscheidung</b>	<b>41</b>
4.1	Charakterisierung der Wirbelschicht . . . . .	41
4.2	Charakterisierung des adsorbierten Precursors . . . . .	45
4.3	Plackman-Burman-Versuchsplan – Identifikation der wichtigsten Versuchspa- rameter . . . . .	47
4.4	Statistische Versuchsplanung . . . . .	49
4.5	Chemophysikalische Charakterisierung und katalytische Aktivität der CVD- Katalysatoren . . . . .	55
4.6	Zusammenfassung . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Dotierte CVD-Katalysatoren</b>	<b>65</b>
5.1	Bimetallische Beschichtung . . . . .	65
5.2	Imprägnieren . . . . .	70
5.3	Kohlenstoffhaltige CVD-Katalysatoren . . . . .	74
5.4	Zusammenfassung . . . . .	85
<b>6</b>	<b><i>In-situ</i> Temperaturmessungen</b>	<b>87</b>
6.1	Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren . . . . .	87
6.2	Bestimmung des Emissionsgrades . . . . .	88
6.3	Plattenreaktor . . . . .	91
6.4	Rohrreaktor . . . . .	93
6.4.1	Variation der Bettgeometrie . . . . .	99
6.4.2	Ergebnis der Modellierung . . . . .	109
6.5	Zusammenfassung . . . . .	112
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	115
7.2	Ausblick . . . . .	119
<b>A</b>	<b>Appendix</b>	<b>123</b>
<b>B</b>	<b>Literatur</b>	<b>127</b>

<b>Nomenklatur</b>	<b>135</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>138</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>C Publikationen</b>	<b>147</b>



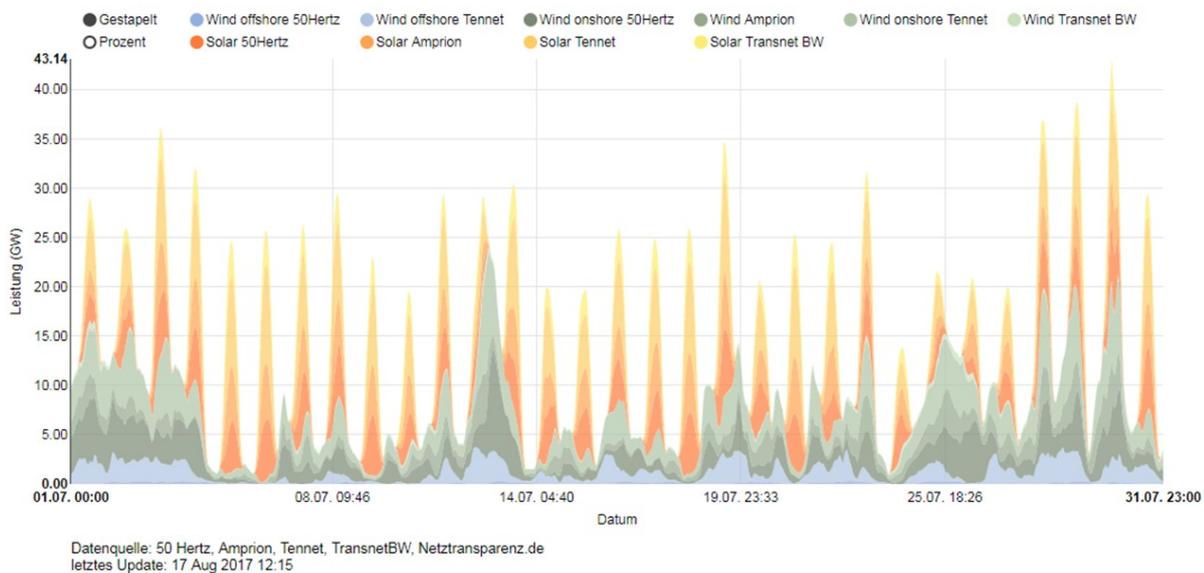
# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Aufgrund der intensivierten Förderung des sogenannten Schieferöls, vor allem in den USA, ist es zu einem Preisverfall des Rohöls gekommen [1]. Trotz diesem Preisverfall durch die Überproduktion scheint es zu keiner Kürzung der Fördermenge zu kommen, wodurch auch in den nächsten Jahren mit billigem Rohöl zu rechnen ist. Eine Trendwende würde sich vor allem durch das Erreichen des sog. Peak Oils ergeben, ab dem die Fördermenge aufgrund der Verknappung kontinuierlich sinken würde. Dieser für die Menschheit kritischer Punkt wird seit langem kontrovers diskutiert. So reicht die vorhergesagte Zeitspanne von 2006 bis 2025 [2]. Neuere Studien legen ihn hingegen auf das Jahr 2020 [3]. Aufgrund fehlender Daten, die vor allem aus wirtschaftlichen und geldpolitischen Gründen von den Staaten und Erdölfirmen nicht zu Verfügung gestellt werden, ist eine wirkliche Vorhersage nicht möglich. Durch die steigende Bevölkerung, die steigende Industrialisierung und den einhergehenden steigenden Energiehunger ist ein Umdenken zwingend notwendig, um die Abhängigkeit von der endlichen Ressource Erdöl zu überwinden. Ein weiterer gravierender Effekt, den der Hunger nach fossilen Brennstoffen mit sich bringt, ist der mittlerweile allgegenwärtige Klimawandel. Um den Wandel der Gesellschaft in einer CO<sub>2</sub>-neutrale zu schaffen, ist es unabdingbar, schon heute die Grundsteine hierfür zu legen.

Ein möglicher Weg wäre die Energieversorgung über regenerative Energiequellen wie Wind, Wasser und Sonne sicher zu stellen. Dies würde zum einen die Abhängigkeit vieler Länder von Energieimporten beenden, wodurch auch ein weiteres Ausbeuten der Erdölreserven verhindert werden könnte. Weiterhin würde dies auch zu einer deutlichen Reduktion von klimaschädlichen Emissionen wie CO<sub>2</sub> führen. Mittlerweile kann ein Umdenken in der Politik erkannt werden, wie das 2015 auf der Klimakonferenz in Paris unterzeichnete Abkommen zeigt, auch wenn die USA mittlerweile wieder aussteigen wollen [4]. Mit diesem Abkommen verpflichteten sich die Unterzeichnerstaaten die globale Erwärmung auf deutlich unter 2 °C zu begrenzen. Dies wird nur noch erreichbar sein, wenn die Nettotreibhausgasemission zwischen 2045 und 2060 einen Wert von Null erreicht [4]. Auch aufgrund ihrer Vorreiterrolle als grüne Industrienationen sind die Pläne der Europäischen Union und vor allem Deutschlands deutlich ehrgeiziger. Hierzu wurde ein Fahrplan herausgegeben, der zum Ziel hat, die Emissionen im Jahr 2050 um 80 % im

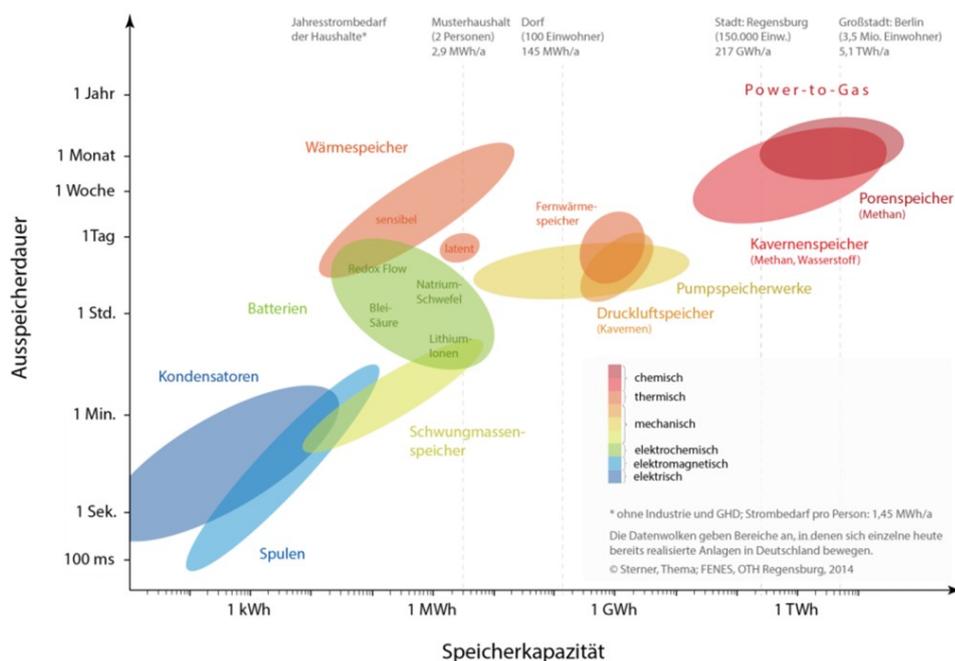
Vergleich zum Jahr 1990 zu verringern [5]. Deutschland verfolgt mit dem „Erneuerbare Energien Gesetz“ (EEG) das Ziel, den Anteil an erneuerbaren Energien bei der Stromversorgung bis in das Jahr 2025 auf 40 bis 45 % und durch eine weitere Steigerung auf 55 bis 60 % bis in das Jahr 2035 zu erhöhen [6]. Darüber hinaus wurde das EEG in diesem Jahr so angepasst, dass die Förderung nicht mehr auf staatlichen Mitteln baut, sondern die Mechanismen der freien Marktwirtschaft greifen. Im Jahr 2016 lag der Anteil an erneuerbarer Energie bei 31,7 % der Bruttostromerzeugung in Deutschland [7]. Dies stellt schon einen großen Schritt in die richtige Richtung dar. Durch den wachsenden Anteil der erneuerbaren Energien am Gesamtstrommix werden auch die zu bewältigenden Herausforderungen, die mit dem Wechsel verbunden sind, immer deutlicher. Durch ihre Natur sind die erneuerbaren Energien nicht nur saisonalen Schwankungen unterworfen, sondern auch innerhalb eines Tages. So kann Photovoltaik nur Strom produzieren, wenn die Sonne scheint. Abbildung 1.1 zeigt die Stromproduktion aus Wind- und Sonnenenergie im Juli 2017. Deutlich sind die Schwankungen zwischen Tag und Nacht zu erkennen, die bis zu 30 GW betragen können. Nicht nur die zeitlichen Schwankungen werfen Probleme auf, sondern auch die Lösung der lokalen Disparität zwischen Erzeugung und Verbrauch des Stroms wird eine der Herausforderungen der kommenden Jahre darstellen.



**Abbildung 1.1:** Übersicht über den Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromproduktion in Deutschland im Juli 2017 [8].

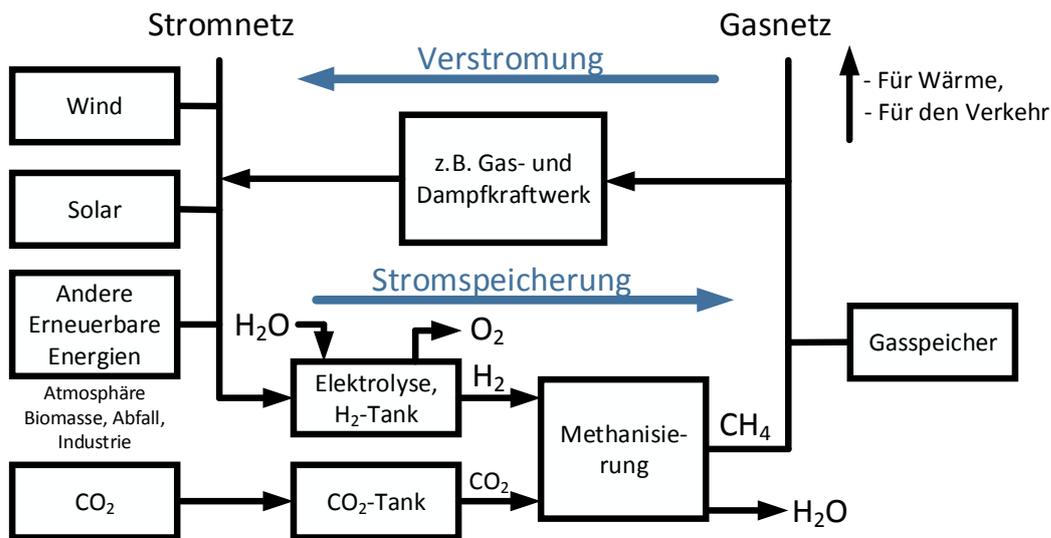
So wird ein Großteil der erneuerbaren Energien im Norden Deutschlands produziert, jedoch befinden sich die größten Abnehmer im Süden. Somit müssen neue Konzepte und Technologien entwickelt werden, um diese Problematiken zu lösen und die Energiewende zum Erfolg zu führen. Ein erster Schritt in diese Richtung ist die Entwicklung neuer Energiespeichermethoden. Diese müssen neben den tageszeitabhängigen Schwankungen auch saisonale Schwankungen abfedern können. Eine Schwierigkeit stellt der erhöhte Energiebedarf im Winter dar, während

die größte Stromproduktion im Sommer stattfindet. Somit müssen diese Speicher nicht nur ein paar Tage überbrücken können, sondern im besten Fall mehrere Jahre. Eine Übersicht hierzu liefert Abbildung 1.2. Deutlich zu sehen ist, dass mechanische oder elektrische Speicher nur eine sehr kurze Ausspeicherzeit besitzen und somit nur für Schwankungen untertags verwendet werden können. Wird die Energie in Form von Wärme gespeichert, so können schon Wochen und Monate überbrückt werden, und erst chemische Speicher erlauben eine verlässliche Speicherung über die Zeitspanne mehrere Monate.



**Abbildung 1.2:** Gegenüberstellung verschiedener Energie- bzw. Stromspeichersysteme anhand ihrer Kapazität und Entladedauer. Chemische Speicherung (Windgas) ist eine der wenigen Optionen zur Langzeitspeicherung von Energie [9].

Ein vielversprechendes Konzept zur chemischen Speicherung stellt das von *Sterner et al.* 2009 weiter entwickelte Power-to-Gas (PtG) dar [10, 11]. Dabei wird die Energie in kleinen chemischen Molekülen wie  $H_2$  oder  $CH_4$  gespeichert. Am Anfang dieses Konzepts steht die Idee, den überschüssigen Strom aus regenerativen Energiequellen zu verwenden, um  $H_2O$  mittels Elektrolyse in  $O_2$  und  $H_2$  aufzuspalten. Prinzipiell könnte man hier aufhören, da  $H_2$  schon ein Energieträger ist, jedoch würde dies zu weiteren Problemen führen, da sich  $H_2$  nur schlecht dauerhaft speichern lässt und aufgrund seiner geringen Dichte einen sehr geringen volumenbezogenen Heizwert hat. Darüber hinaus ist das Verteilernetz nicht auf hohe  $H_2$ -Partialdrücke ausgelegt. Jedoch kann mit dem erzeugten  $H_2$   $CO_2$  in  $CH_4$  umgesetzt werden. Somit stellt die Elektrolyse von  $H_2O$  für *Sterner* nur einen Zwischenschritt dar. Durch die Umsetzung des  $H_2$  zu  $CH_4$  kann man auch die oben angesprochenen Probleme beim Speichern, Rückverstromung und Transport des  $H_2$  umgehen. Abbildung 1.3 zeigt eine mögliche Integration der PtG- $CO_2$ -Methanisierung in das bestehende Energienetzwerk.



**Abbildung 1.3:** Einbindung der CO<sub>2</sub>-Methanisierung in das bestehende Energienetzwerk zur Speicherung erneuerbarer Energien [12].

Hierdurch lässt sich eine Installation eines Parallelnetzes zum Verteilen des H<sub>2</sub> vermeiden und somit die Kosten für dieses Konzept deutlich senken. Ein weiterer Vorteil der CO<sub>2</sub>-Methanisierung des durch Elektrolyse gewonnenen H<sub>2</sub> ist, dass nicht nur das gewonnene CH<sub>4</sub> direkt wieder verstromt werden kann. Es kann auch weiterverwendet werden, um bspw. mittels Fischer-Tropsch-Prozess längerkettige Kohlenwasserstoffe oder Alkohole zu gewinnen, die sowohl für den Straßenverkehr (Benzin und Kerosin) wie auch für die Industrie (Butan) wichtige Produkte darstellen und bei weiterführenden Reaktionen Anwendung finden [13, 14]. Eine Schwierigkeit, die in den nächsten Jahren gelöst werden muss, ist eine günstige CO<sub>2</sub>-Quelle zu finden, um dieses in großen Mengen und möglichst rein zu Verfügung zu stellen. Hier können mehrere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden [15]. Eine Möglichkeit, die auch den Vorteil hätte, dass diese Methode standortunabhängig ist, wäre die Abtrennung aus der Luft. Diese sog. „direct air capture“ (DAC) wird mittlerweile von der Firma *Climeworks* kommerziell eingesetzt [16–18]. Eine weitere Möglichkeit wäre die Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas von Kraftwerken [11]. Hier fällt in einem räumlich sehr begrenzten Bereich eine große Menge des gewünschten CO<sub>2</sub> an, wodurch eine Abtrennung relativ günstig wäre und sich auch bei sehr großen PtG-Anlagen lohnen würde. Nachteilig wirken sich die im Rauchgas enthaltenden Verunreinigungen wie SO<sub>x</sub> oder NO<sub>x</sub> aus, die als Katalysatorgift wirken können und entsprechend die Standzeiten der Katalysatoren deutlich verringern. Weiterhin ist die Konzentration dieser Verunreinigung vom verwendeten fossilen Brennstoff des Kraftwerks abhängig. Kann dieser in naher Zukunft durch regenerative Brennstoffe ersetzt werden, so würde diese Problematik ebenfalls verschwinden. Auch eine Verwendung der Abgasströme großer CO<sub>2</sub>-Emitter aus der Betonherstellung oder der Eisenerzröstung können in Frage kommen. Schließlich würden sich noch biologische Prozesse als CO<sub>2</sub>-Quelle anbieten. Hierbei würde ein Gemisch aus hauptsächlich CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> entstehen mit entsprechenden schwefel- oder stickstoffhaltigen Verunreinigungen, die einer direkten Methanisierung des CO<sub>2</sub> stark behindern würden [19].

Zusammenfassend stellt sich das PtG-Konzept als eine vielversprechende Möglichkeit dar, um den Wandel in der Energieversorgung zu ermöglichen. Auch wenn es im Moment aufgrund vieler Probleme noch nicht voll wirtschaftlich betrieben werden kann, so stellt es doch eine Technologie dar, die es nicht nur ermöglicht, Energie in eine gut handhabbare und transportfähige Form zu überführen, sondern auch als Grundlage für die Versorgung der chemischen Industrie zu fungieren.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die Anwendbarkeit der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition, CVD) bei der Synthese geträgerter Ni-Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung zu zeigen. Die von Paul Sabatier und Senderens beschriebene Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> vor mehr als 100 Jahren stellt den Kern des PtG-Konzepts dar [20]. Vor allem durch den angestrebten Ausstieg aus der Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen erfreut sich diese Reaktion großer Aufmerksamkeit. Da die Sabatier-Reaktion eine sehr stark exotherme Reaktion ist [20], wodurch es leicht zum Ausbilden eines Hotspots kommen kann, wurde zusätzlich im Rahmen dieser Arbeit ein Teststand entwickelt, um die Temperatur im Reaktor während der Reaktion kontaktlos messen zu können. Dies wird abgerundet mit ersten Untersuchungen zur Wärmeentwicklung durch Änderung der Schüttungsgeometrie im Reaktor. Dabei liegt das Augenmerk vor allem auf der Untersuchung der Abhängigkeit der Exothermie von den gewählten Prozessparametern sowie dem verwendeten Schüttungsaufbau. Die Arbeit untergliedert sich somit in folgende Abschnitte

- Kapitel 2: Ein ausführlicher Überblick über den Stand der derzeitigen Forschung zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung wird gegeben.
- Kapitel 3: Dieses Kapitel fasst sowohl die theoretischen wie auch die experimentellen Grundlagen zusammen. Auf der experimentellen Seite werden die Grundlagen der verwendeten Charakterisierungsmethoden, der Aufbau der entwickelten Messstände für die Aktivitätsmessung sowie der *in-situ* Temperaturmessungen und die Grundlagen der statistischen Versuchsplanung beschrieben. Zum Schluss wird das verwendete Reaktormodell mit axialer Wärmedispersion beschrieben.
- Kapitel 4: Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese geträgerter Ni-Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung mithilfe der chemischen Gasphasenabscheidung. Hierzu wird die statistische Versuchsplanung verwendet, um die optimalen Syntheseparameter zu bestimmen. Im Anschluss daran wird die aktive Metalloberfläche der Katalysatoren

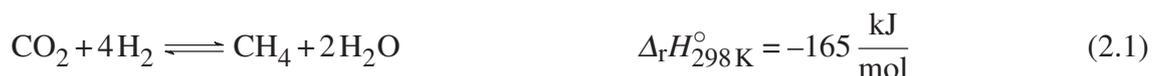
mit der Aktivität für die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung korreliert, um durch die Wahl geeigneter Syntheseparameter eine Steigerung der Aktivität zu erzielen.

- Kapitel 5: Zur Steigerung der Aktivität der CVD-Katalysatoren werden diese mit zusätzlichen Metallen dotiert. Dieses Kapitel zeigt den hierfür entwickelten Prozess der bimetallischen CVD mit Fe und Mn. Weiterhin wird das sequentielle Imprägnieren untersucht. Unter den verwendeten Dotierungsmetallen befinden sich neben Erdalkalimetalle wie Ca, Mg, auch Cr und Mn. Eine systematische Untersuchung zur Optimierung des Dotierungsprozesses wird gezeigt. Zum Schluss dieses Kapitels wird der aktivitäts- sowie stabilitätssteigernde Einfluss der Kohlenstoffrückstände aus dem Beschichtungsprozess gezeigt.
- Kapitel 6: In diesem Kapitel wird die Anwendbarkeit der Thermographie zur Untersuchung des sich ausbildenden Temperaturprofils im Reaktor bei der Methanisierung von  $\text{CO}_2$  gezeigt. Zuerst wird die Vergleichbarkeit des Verhaltens eines Standardmetallreaktors mit den optisch zugänglichen Quarzglasreaktoren demonstriert. Anschließend wird der Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf das sich ausbildende Temperaturprofil untersucht. Hierbei wird besonders auf den Gesamtvolumenstrom, die Ofentemperatur, wodurch die Lage der Reaktion zum thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt wird, und die Partialdrücke der Reaktanten durch Variation der Verdünnung des Reaktionsgases mit Ar eingegangen. Anschließend wird der Einfluss einer kalten Schüttung vor der reaktiven Zone auf das Temperaturprofil unter Reaktionsbedingungen untersucht. Am Ende dieses Kapitels werden die zuvor gezeigten Ergebnisse mit einem pseudohomogenen Reaktormodell mit axialer Wärmedispersion verglichen, um die für das Verhalten verantwortlichen Mechanismen herauszuarbeiten.
- Kapitel 7: Das letzte Kapitel dieser Arbeit fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf mögliche zukünftige Forschungsthemen.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Die Methanisierung

Die Umsetzung von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2$  zu  $\text{CH}_4$  ist eine stark exotherme Reaktion. Die 1902 von *P. Sabatier* und *J.-B. Senderens* [20] entdeckte Reaktion läuft nach Gleichung (2.1) ab:

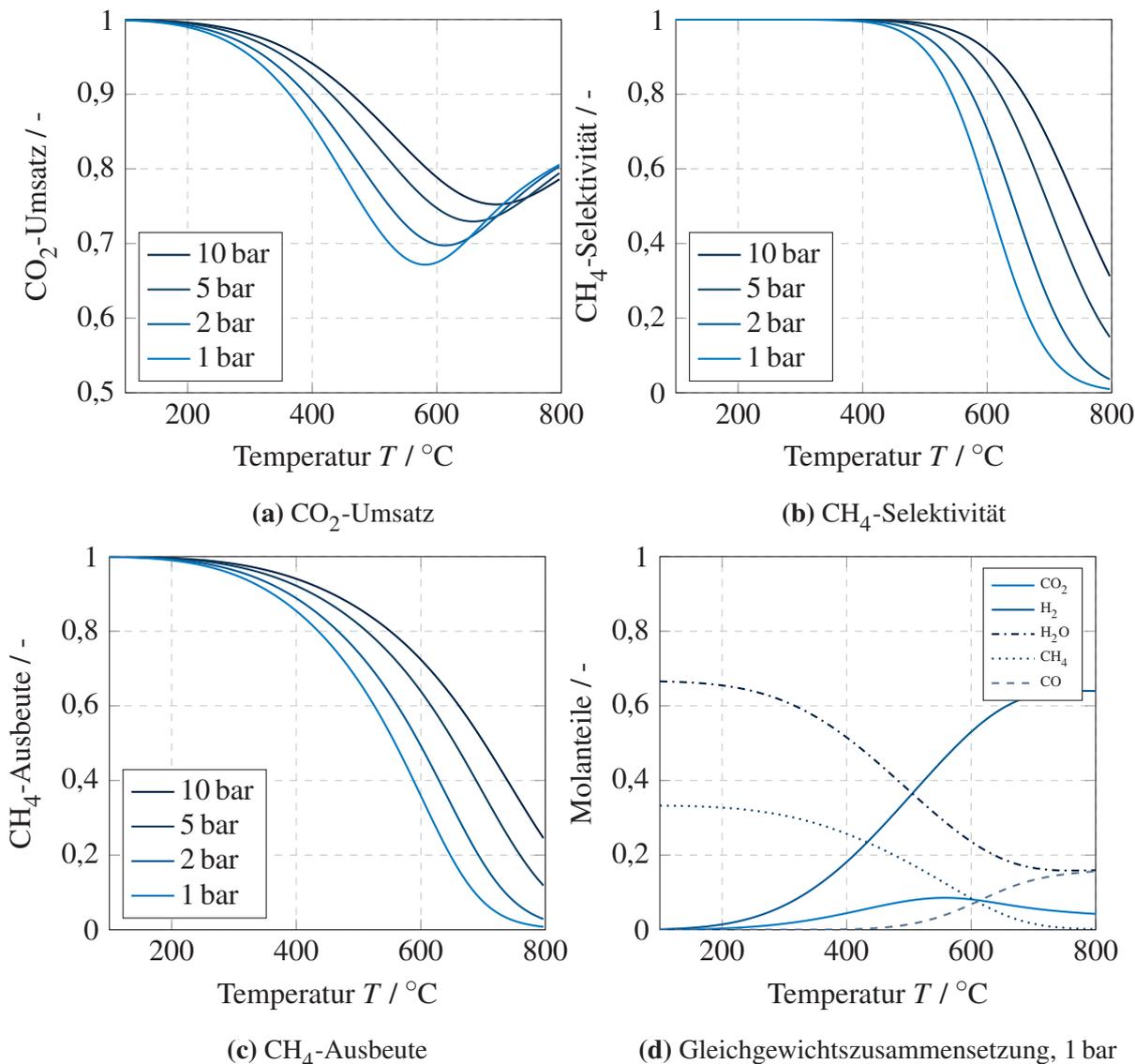


Wie aus der Reaktionsgleichung erkennbar, erfolgt bei der Methanisierung eine Volumenkontraktion. Nach dem Prinzip von Le Chatelier begünstigen niedrige Temperaturen und hohe Drücke die Reaktion auf die Produktseite. Zur Veranschaulichung ist der Zusammenhang für den  $\text{CO}_2$ -Umsatz,  $\text{CH}_4$ -Selektivität,  $\text{CH}_4$ -Ausbeute und die Gleichgewichtsproduktzusammensetzung in Abbildung 2.1 dargestellt. Berechnet wurden diese über die Gleichgewichtskonstanten  $K_{eq}$  unter Berücksichtigung von CO als möglichem Reaktionsprodukt. Hierzu wurden die benötigten  $K_{eq}$  über *Shomate*-Gleichungen nach der NIST-Datenbank berechnet [21]. Abbildung 2.1a zeigt die Abhängigkeit des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes vom Druck und der Reaktionstemperatur. Bei konstantem Druck nimmt der  $\text{CO}_2$ -Umsatz mit steigender Temperatur deutlich ab. Wird die reine  $\text{CO}_2$ -Methanisierung zu  $\text{CH}_4$  betrachtet, so fällt der Gleichgewichtsanteil des  $\text{CH}_4$  mit steigenden Temperaturen, bis er schließlich zwischen 700 bis 800 °C gegen Null geht, wie Abbildung 2.1d zeigt. Somit lässt sich das Ansteigen des  $\text{CO}_2$ -Umsatz ab Temperaturen oberhalb von 600 °C nicht durch diesen Reaktionspfad erklären. Beim Betrachten der Gleichgewichtszusammensetzung erkennt man, dass der CO-Anteil bei Temperaturen oberhalb von 600 °C deutlich zunimmt. Dies wird durch die bei diesen Temperaturen begünstigte endotherme Rückreaktion der Wassergassshiftreaktion (WGS) verursacht (reverse Wassergassshift, RWGS). Diese ist in Gleichung (2.2) gezeigt.



Die reduzierte  $\text{CH}_4$ -Produktion bei hohen Temperaturen spiegelt sich auch in der Selektivität wider. Bis circa 400 °C liegt die Selektivität bei 100 % und es entsteht kein CO. Mit weiter

steigender Temperatur fällt die Selektivität stetig ab, bis sie Null wird. Auch hier zeigt sich der Wechsel der Hauptprodukte von  $\text{CH}_4$  hin zu  $\text{CO}$ .



**Abbildung 2.1:** Einfluss des Drucks und der Temperatur auf die Gleichgewichtslage der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung bei einer stöchiometrischen Mischung von  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$ .

Wie nach dem Prinzip von Le Chatelier zu erwarten ist, lässt sich die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung durch erhöhte Drücke positiv beeinflussen. Hierbei nimmt bei einer Temperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  der Umsatz von  $68\%$  bei  $1\text{ bar}$  auf  $75\%$  bei  $5\text{ bar}$  zu. Wird der Druck auf  $10\text{ bar}$  weiter gesteigert, so nimmt der Umsatz nur noch um drei Prozentpunkte zu. Derselbe Trend lässt sich auch für die Selektivität (Abb. 2.1b) und die Ausbeute (Abb. 2.1c) finden. Eine Variation des Verhältnisses von  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}_2$  hat einen entscheidenden Einfluss auf die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung [22].

Wird das Verhältnis von  $\text{CO}_2:\text{H}_2$  erhöht, so kommt es ähnlich wie bei einer Erhöhung des Drucks, zu einer Steigerung des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes, sowie der Selektivität. Dies wird durch den im Überschuss vorliegenden  $\text{H}_2$  verursacht. Entsprechend negativ wirkt sich hingegen eine

Reduzierung des Verhältnisses auf 2 aus. Hier liegt ein Mangel an H<sub>2</sub> vor, was einen reduzierten Umsatz und entsprechend eine reduzierte Selektivität zur Folge hat. Durch den H<sub>2</sub>-Mangel kommt es auch zur Kohlenstoffablagerung unterhalb von 500 °C [22]. Durch Zugabe von H<sub>2</sub>O wird die CO<sub>2</sub>-Methanisierung leicht gehemmt, jedoch verhindert das zusätzliche H<sub>2</sub>O eine Ablagerung von Kohlenstoff auch bei ungünstigen H<sub>2</sub>- zu CO<sub>2</sub>-Verhältnissen. Auch wenn die CO<sub>2</sub>-Methanisierung thermodynamisch begünstigt ist, so ist der Transfer von acht Elektronen, um CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> zu reduzieren, schwierig zu erreichen. Dies führt zu einer kinetischen Hemmung, wodurch eine CO<sub>2</sub>-Methanisierung bei Abwesenheit eines Katalysators nicht zu beobachten ist [23].

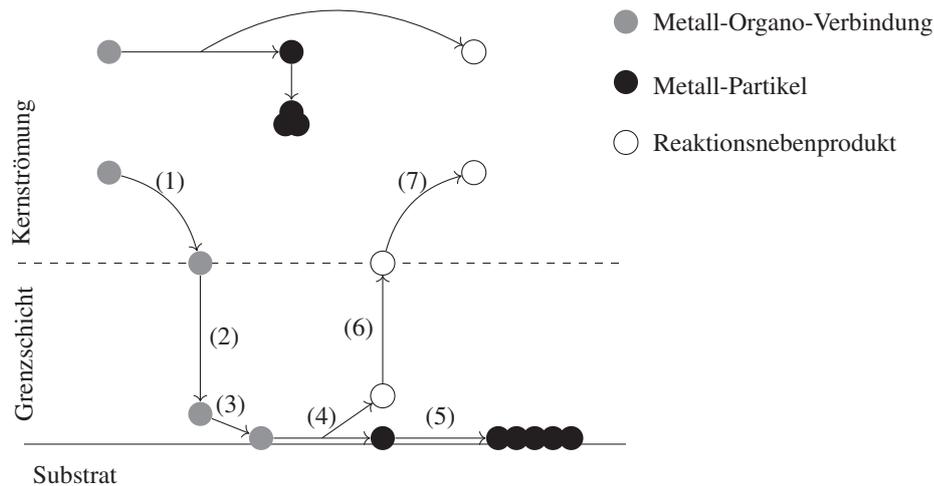
## 2.2 Katalysatorsysteme für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung

Wie die thermodynamische Betrachtung zeigt, werden für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung Katalysatoren benötigt, um eine entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Eine gute Übersicht über den momentanen Stand der Forschung bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung geben mehrere Reviews [24–27]. Für die Methanisierung kommen vor allem Metalle der Gruppe VIII zum Einsatz. *Vannice* untersuchte diese Metalle auf ihre Aktivität bei der Methanisierung von CO [28–32]. Es zeigte sich, dass die untersuchten Metalle Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir und Pt auch für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung aktiv sind [33–41]. Unter diesen Metallen erfreuten sich vor allem Ni, Ru und Rh eines großen Forschungsinteresses, wobei sich im industriellen Maßstab Ni aufgrund seines niedrigen Preises durchgesetzt hat [42, 43]. Neben dem katalytisch aktiven Metall spielt auch das Trägermaterial eine entscheidende Rolle. So ist es nicht verwunderlich, dass auch verschiedenste Trägermaterialien getestet wurden. Hierunter sind SiO<sub>2</sub> [44], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45], ZrO<sub>2</sub> [46], CeO<sub>2</sub> [47], La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [48], MgO [49], TiO [50]. *Pandey et al.* untersuchte den Einfluss von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO und SiO<sub>2</sub> auf die CO<sub>2</sub>-Methanisierung von Ni und Ni-Fe-Katalysatoren [51]. Für die Aktivität, der mit 10 wt% Metall beladenen Katalysatoren, wurde folgender Trend festgestellt: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZrO<sub>2</sub> > TiO > SiO<sub>2</sub>. Die Vermessung der CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit des Trägermaterials mithilfe von CO<sub>2</sub>-TPDs ergab einen ähnlichen Trend wie bei der Aktivität. So zeigt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine, um den Faktor 25 größere CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit gegenüber SiO<sub>2</sub>. Dieser deutliche Unterschied spiegelt sich auch in der Aktivität wider. Die hohe Aufnahmefähigkeit des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird vor allem auf die starke Basizität des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückgeführt. Weiterhin beeinflusst das Trägermaterial auch die Größe der sich bildenden Ni-Kristalle, wodurch die Aktivität direkt beeinflusst wird. Der von *Le et al.* [52] gefundene Trend für die Aktivität unterscheidet sich daher von den zuvor genannten Trends deutlich: CeO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub> > TiO ≈ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. So wird die hohe Aktivität des CeO<sub>2</sub> auf die hohe Dispersion des Ni zurückgeführt, wohingegen die Ni-Dispersion auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht gemessen wurde. Ein direkter Vergleich dieser Studien zum Einfluss des Trägermaterials und Aktivität des Katalysators ist schwierig. Zum einen

wurden verschiedene experimentelle Bedingungen gewählt, zum anderen unterscheiden sich die Katalysatoren neben ihrer Beladung auch in ihrer aktiven spezifischen Metalloberfläche.

### 2.3 Chemische Gasphasenabscheidung - CVD

Die chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition, CVD) bezeichnet das Abscheiden von Gasphasenatomen bzw. -molekülen auf eine Substratoberfläche durch Adsorption und Reaktion zur Bildung einer Feststoffablagerung in Schichten oder Partikeln [53–55]. Die Zersetzung des Precursors auf der Oberfläche des Trägermaterials kann sowohl chemisch wie auch thermisch herbeigeführt werden. Ein entscheidender Punkt hierbei ist, dass die verdampften Precursormoleküle in Kontakt mit dem Trägermaterial kommen. Dies kann durch direktes Mischen des Precursors mit dem Trägermaterial geschehen, aber auch ein Transport durch die Gasphase mittels eines inerten Gasstroms ist möglich. Letzteres kommt vor allem bei der Herstellung von dünnen Schichten auf einem Wafer oder der Abscheidung in einem Wirbelbett zum Einsatz. Entwickelt hat sich dieses Verfahren bereits im 19. Jahrhundert bei der Herstellung von Glühbirnen. Dabei wurden die Glühdrähte durch die Abscheidung von Kohlenstoff bzw. Metallen verbessert [56]. Ausgehend von dieser Anwendung entwickelten sich mehrere Prozesse, die vor allem die Gewinnung hochreiner Metall zum Ziel hatten. So zeigte *Ludwig Mond* mithilfe des Carbonylprozesses die Gewinnung von hochreinem Nickel [57]. Daneben entwickelten sich auch Prozesse zur Gewinnung von Tantal, Titan und Zirkonium. Mit der Entwicklung der integrierten Schaltkreise nach dem zweiten Weltkrieg entwickelte sich die Gasphasenabscheidung als wichtiger Prozess in der Halbleiterindustrie [56]. Heutzutage findet die chemische Gasphasenabscheidung vor allem bei der Synthese von hochreinen Graphenschichten ihren Einsatz [58]. Ein typischer Abscheideprozess lässt sich in acht Teilschritte unterteilen, die in Abbildung 2.2 gezeigt werden.

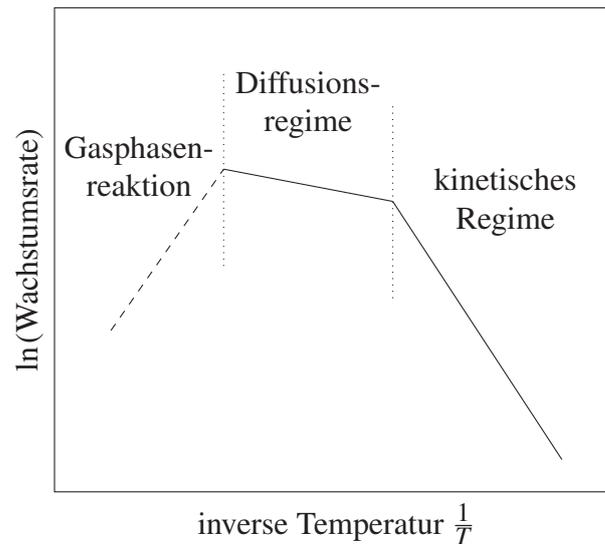


**Abbildung 2.2:** Mechanistische Teilschritte der chemischen Gasphasenabscheidung nach Hitchman und Jensen [59].

Diese acht Schritte lassen sich folgendermaßen beschreiben [60, 61]:

- (0) Sublimation des Precursors.
- (1) Antransport des Reaktanten aus dem Kern der Gasströmung an die Phasengrenze des Substrats.
- (2) Diffusion des metallorganischen Precursors durch die Phasengrenzschicht und der Poren an die Substratoberfläche.
- (3) Adsorption an die Oberfläche.
- (4) Oberflächenreaktion zur Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen Precursor und Substrat unter Freisetzung der organischen Liganden.
- (5) Oberflächendiffusion des chemisorbierten Metalls hin zu Wachstumszentren mit anschließender Keimbildung und -wachstum.
- (6) Diffusion der organischen Liganden durch die Poren und der Grenzschicht hin zur Phasengrenze.
- (7) Konvektiver Abtransport der organischen Zersetzungsprodukte aus der Reaktionszone.

Weiterhin kann es auch zu einer Aktivierung des Precursors in der Gasphase kommen, wodurch sich das inaktive Ausgangsmolekül in ein reaktives Zwischenprodukt umwandelt [55]. Bei zu hohen Reaktionstemperaturen kann es zu homogenen Gasphasenreaktionen kommen, die zu einer Verunreinigung des sich abscheidenden Metalls mit anderen Gasphasenmolekülen führen kann.



**Abbildung 2.3:** Temperaturabhängigkeit der Abscheidungsrate in Anlehnung an die Auftragung nach Arrhenius [55].

### 2.3.1 Wachstumsregime der chemischen Gasphasenabscheidung

Die zuvor gezeigten Teilschritte der Abscheidung können geschwindigkeitsbestimmend wirkend und entsprechend die Abscheidungsrate beeinflussen. In Analogie zu einer heterogen katalysierten Oberflächenreaktion lässt sich der Einfluss der Temperatur auf die Gasphasenabscheidung in einem Arrheniusplot (vgl. Abb. 2.3) darstellen, wobei definierte Reaktionsregime unterschieden werden können, deren Übergang jedoch fließend stattfindet [55, 62]. Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden, bei denen durch die Wachstumsrate, die Diffusion durch die Grenzschicht oder Gasphasenreaktionen, ein Teilschritt limitierend wirkt.

- Niedrige Temperatur: Die Wachstumsrate wird durch die Reaktionskinetik bestimmt. Der Transport des Edukts zur Oberfläche ist schneller als die zeitgleiche Reaktion an der Trägeroberfläche. Es lassen sich sehr gleichmäßige Filme herstellen:

$$r_{\text{Wachstum}} = k_A \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

- Mittlere Temperatur: Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, bis sie bei mittleren Temperaturen in ein Plateau läuft. Hier ist die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Temperatur gering. Durch Ausbildung eines Gradienten in der Grenzschicht bildet sich ein diffusiver Transportwiderstand aus, der in diesem Bereich die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt.
- Hohe Temperaturen: Bei hohen Temperaturen kommt es zu einem deutlichen Abfall der Wachstumsrate. Diese Abnahme wird durch das Einsetzen erster Gasphasenreaktionen und einer verstärkten Desorption der Precursormoleküle von der Oberfläche verursacht.

### 2.3.2 Precursoren für die chemische Gasphasenabscheidung

Die Ausgangsstoffe, die für die Abscheidung von Metallen mithilfe der chemischen Gasphasenabscheidung in Betracht kommen, können in anorganische, metall-organische und organometallische Precursor unterschieden werden [53, 61]. Die Klasse der anorganischen Precursoren umfassen Halide und Metallhydride. Die organischen Precursor nutzen die Flüchtigkeit der organischen Liganden aus, um das Metall in die Gasphase zu überführen. Eine Einteilung dieser Klasse erfolgt anhand der Metall-Ligandenbindung. Ist das Metallatom direkt mit dem Kohlenstoff verbunden, so spricht man von metall-organischen Precursoren. Existiert solch eine Bindung nicht, spricht man von organo-metallischen Precursoren. Generell können die Anforderungen an den zu verwendeten Precursor wie folgt zusammengefasst werden [53, 60, 61]:

- Hohe Flüchtigkeit bei geringen Temperaturen, um einen möglichst einfachen Transport ohne Kondensation oder Resublimation zu gewährleisten.
- Hohe thermische Stabilität, um eine Zersetzung durch die für die Beschichtung benötigten Temperaturen zu vermeiden.
- Hohe Dampfdrücke führen zu einer Anreicherung des Precursors in der Gasphase, wodurch hohe Abscheideraten erhalten werden.
- Gute Zersetzbarkeit, um die Verunreinigung des Produkts durch Kohlenstoffreste zu vermeiden.
- Geringe Toxizität sowie nicht pyrophor, um gute Handhabung zu gewährleisten.
- Hohe Langzeitstabilität

Eine große Anzahl an Studien zeigt, dass vor allem NiCp<sub>2</sub> diese Voraussetzung trifft und entsprechend für die chemische Gasphasenabscheidung von Ni sehr gut geeignet ist [63–66]

### 2.3.3 Chemische Gasphasenabscheidung in der Wirbelschicht

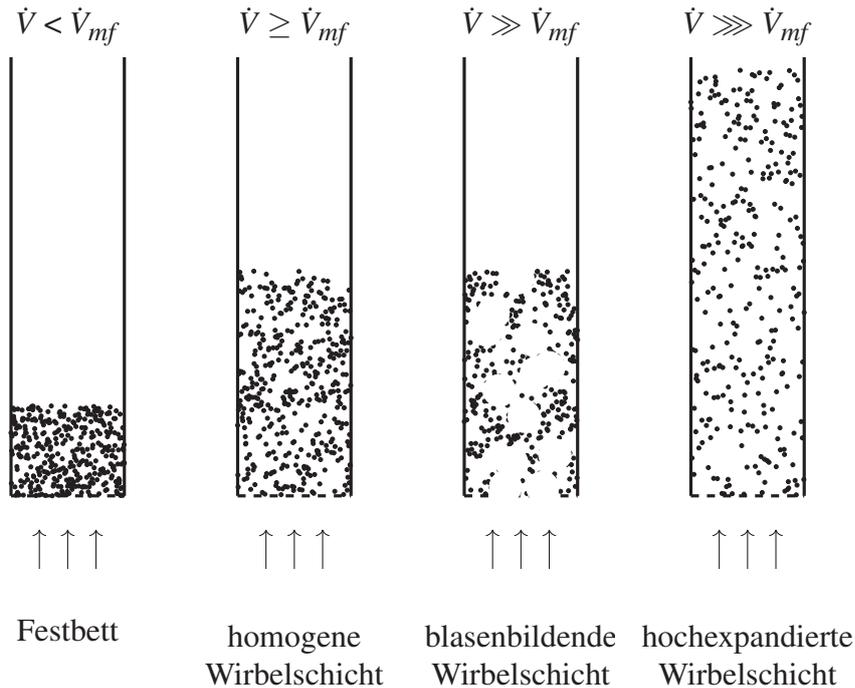
Eine erste Erwähnung der metall-organischen chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) in der Wirbelschicht lässt sich bei *Powell et al.* und *Wurster* finden [56, 67]. Industriell fand die CVD bei der Herstellung von hoch reinem Silizium ihren Einsatz. 1994 berichtete *Hirva* die Synthese von Aluminiumoxid und Kieselgel geträgerten Rutheniumkatalysatoren mithilfe der CVD in der Wirbelschicht [68]. Als Precursor kam Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> zum Einsatz. Es zeigte sich, dass die Beladung der Katalysatoren vor allem eine Funktion der Temperatur im Sättiger sowie im Wirbelbettreaktor war. Eine Variation des Trägergasvolumenstroms oder der Vorbehandlung

des Trägermaterials zeigten hingegen nur einen geringen Einfluss auf die finale Ru-Beladung. Diese Technik verwendeten sie später für die Synthese geträgerter Co-Katalysatoren [69, 70]. Durch die Verwendung von Acetylacetonatliganden gelang es *Köhler et al.* die Abscheidung von Pt, Cr und Pd auf  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [71]. Hierbei wurde ein zweistufiger CVD-Prozess verwendet und die erzielten Metalldispersionen lagen zwischen 40 bis 70 %. Neben den zweistufigen Prozessen, bei denen die Adsorption und die Zersetzung getrennt bzw. hinter einander ablaufen, untersuchte *Serp et al.* die Beschichtung von  $\text{SiO}_2$  mit Rhodiumprecursoren unter der Zugabe kleiner Mengen von  $\text{H}_2$  [72]. Die Zugabe des  $\text{H}_2$  reduzierte die Zersetzungstemperatur des Precursors auf  $100^\circ\text{C}$ , gleichzeitig verhinderte dies auch eine Kontamination der abgeschiedenen Kristallite mit kohlenstoffhaltigen Ligandenresten. Vor allem die Arbeitsgruppe *Muhler* befasste sich mit dem Vergleich von einstufigen und zweistufigen CVD-Prozessen zur Katalysatorsynthese. Dabei zeigte sich, dass durch die Trennung der Adsorption und der Zersetzung eine höhere Dispersion erzielt werden kann, da sich die Precursormoleküle zuerst auf der Trägeroberfläche anordnen und sich dann gleichzeitig zersetzen [73].

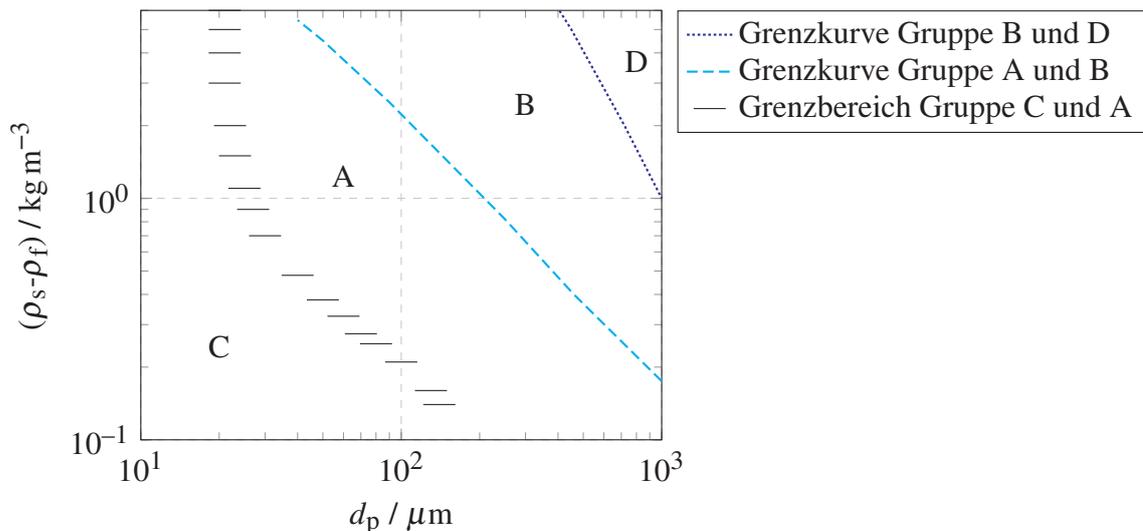
## 2.4 Partikel in einer Wirbelschicht

Wirbelschichten sind dadurch gekennzeichnet, dass eine Schüttung aus Feststoffpartikeln mithilfe eines aufwärts gerichteten Fluidstroms in Bewegung versetzt und diese Bewegung aufrechterhalten wird. Durch diesen hoch dynamischen Zustand während des Fließens der Wirbelschicht besitzen diese auch hervorragende Wärme- sowie Stofftransporteigenschaften. Zu Beginn ruhen die Feststoffpartikel auf einem porösen Boden. Mit steigendem Gasstrom wird diese Schüttung langsam expandiert, bis sie beim Erreichen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  in einen fluid-ähnlichen Zustand überführt wird [53, 74]. An diesem Punkt steht die durch den Volumenstrom erzeugte Auftriebskraft im Gleichgewicht mit der entgegengesetzten Erdschwere und der Widerstandskraft. Wird der Volumenstrom kontinuierlich gesteigert, so werden unterschiedliche Betriebszustände durchschritten. Abbildung 2.4 zeigt die unterschiedlichen Wirbelschichtzustände in Abhängigkeit des Gasstroms  $\dot{V}_{mf}$  am Wirbelpunkt.

Die Ausbildung einer fließenden Wirbelschicht ist neben dem Fluidvolumenstrom auch von diversen weiteren Parametern abhängig. Hierzu zählen neben der Korngröße, Korngrößenverteilung und der Partikelform und Größe des Feststoffs, auch der Dichteunterschied zwischen Fluid und Feststoff sowie die Viskosität des Fluids. *Geldart* untersuchte diesen Zusammenhang auf Grundlage von Literaturdaten sowie eigenen Messungen [76]. Hierbei wurden die Feststoffpartikel in Abhängigkeit ihrer Größe und des Dichteunterschieds in 4 Gruppen (A-D) eingeteilt und das charakteristische Fluidisierungsverhalten beschrieben (siehe Abb. 2.5)



**Abbildung 2.4:** Wirbelschichtzustände in Abhängigkeit des Fluidvolumenstroms  $\dot{V}$  [75].



**Abbildung 2.5:** Diagramm zur Einteilung der Schüttgüter nach Geldart [76].

Gruppe A umfasst gut fluidisierbare Partikel mit Partikeldurchmessern  $d_p < 130 \mu\text{m}$  und geringen Partikeldichten  $\rho_s (< 1400 \text{ kg m}^{-3})$ . Besondere Charakteristik ist die merkliche Ausdehnung der Wirbelschicht, bevor es zur Blasenbildung kommt. Partikel der Gruppe B zeichnen sich durch höhere Partikeldichten (1400 bis  $4000 \text{ kg m}^{-3}$ ) und größere Partikeldurchmesser (140 bis  $500 \mu\text{m}$ ) im Vergleich zur Gruppe A aus. Darüber hinaus ist bei dieser Gruppe eine Blasenbildung ab dem Erreichen des Wirbelpunkts zu beobachten. Gruppe C beinhaltet sehr kleine Partikel mit Durchmessern zwischen 10 bis  $30 \mu\text{m}$ . Durch die sehr kleinen Abmessungen der Partikel sind die intrapartikulären Kräfte (van-der-Waals-Kräfte) sehr groß. Daher neigen

diese Partikel zur Agglomeration, wodurch diese sehr schlecht zu fluidisieren sind. Nur durch Zugabe von Inertmaterial oder durch mechanisches Rühren ist eine Fluidisierung möglich. Partikel mit sehr großen Partikel ( $>600\ \mu\text{m}$ ) und hohen Feststoffdichten werden in der Gruppe D zusammengefasst. Eine Fluidisierung ist nur mit sehr hohen Gasströmen möglich, wodurch der Abrieb der Partikel gefördert und Blasenbildung begünstigt wird.

## 2.5 Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung (engl. Design of Experiments, DoE) geht auf den Statistiker *R. A. Fisher* zurück, der diese Methodik 1935 vorstellte [77]. Die statistische Versuchsplanung zeichnet sich dadurch aus, dass trotz einer reduzierten Anzahl an benötigten Versuchen ein gesteigerter Informationsgehalt erlangt werden kann. Somit zeigt diese Methode einen systematischen, ausgewogenen und kostensparenden Ansatz auf, um mit geringem Aufwand zum Ziel zu kommen. Nachfolgend sind ein paar der Vorteile dieser Methode detailliert aufgezählt [75, 78, 79]:

- Mit minimalen Aufwand kann größtmögliche Genauigkeit der Parameterwerte erhalten werden.
- Eine Verfälschung der Versuchsergebnisse durch zeitliche Trends oder statistische Schwankungen stetiger Größen kann verhindert werden.
- Der Rechenaufwand kann im Vergleich zu klassischen Methoden stark reduziert werden.
- Irrtümliche Interpretation hinsichtlich optimaler Faktoreinstellungen lassen sich verhindern.
- Möglichkeit der simultanen Variation mehrerer Parameter sowie separater Betrachtung ihrer Einflüsse.
- Verbesserte Vergleichbarkeit der Ergebnisse durch Normierung statistischer Verfahren.

Ein wichtiger Parameter bei der Auswahl des verwendeten Versuchsplans stellt die Auflösung dar. Durch die Reduktion der Versuche werden die Effekte mehrerer Faktoren miteinander vermengt, wodurch die Haupteffekte (HE) durch Zweifachwechselwirkungen (2FWW) verfälscht werden. Ist die Auflösung eines Versuchsplans zu gering, so ist es nicht möglich, die Effekte voneinander getrennt zu betrachten, bzw. man erhält auch keinen Hinweis darauf, dass es zu diesem Einfluss gekommen ist. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die Auflösung der Versuchspläne und ihren Einfluss.

**Tabelle 2.1:** Auflösung von Versuchsplänen [80].

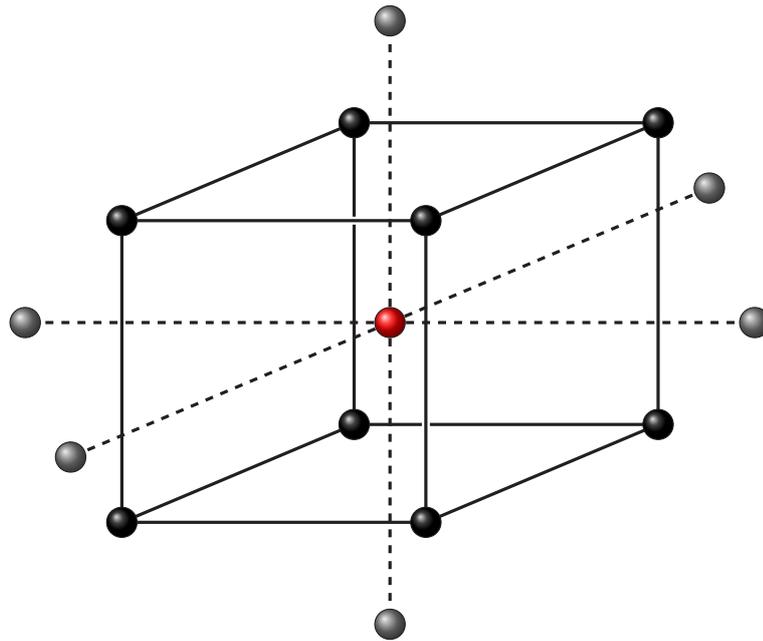
Auflösung	getrennt berechenbar	Vernachlässigung	Vermengung	Bewertung
III	HE	2 FWW und höhere	HE mit 2 FWW	kritisch
IV	HE	3 FWW und höhere	HE mit 3 FWW, 2 FWW mit 2 FWW	weniger kritisch
V	HE, 2 FWW	3 FWW und höhere	HE mit 4 FWW, 2 FWW mit 3 FWW	meist unkritisch

### 2.5.1 Plackett-Burman-Screening-Versuchspläne

Um die Anzahl der möglichen Faktoren zu reduzieren, bietet es sich an, diese mithilfe sog. Screening-Versuchspläne zu untersuchen. Hierbei wird eine möglichst große Anzahl an Faktoren mit möglichst wenigen Versuchen untersucht, um im Anschluss die Faktoren zu identifizieren, die die größte Signifikanz aufweisen. *Plackett und Burman* beschrieben 1946 solche Versuchspläne, die als Plackett-Burman-Designs bekannt sind [81]. Plackett-Burman-Versuchspläne gibt es in sehr feinen Abstufungen für 8–96 Läufe mit einem Inkrement von 4. Der wesentliche Unterschied zu den teilfaktoriellen Plänen besteht darin, dass die Zweifach-Wechselwirkungen auf die Haupteffekte von mehreren Faktoren verteilt sind, sie sind „verschmiert“. Trotz dieser Vermengung können in der Regel die Haupteffekte gut identifiziert werden. Sollte dies nicht möglich sein, lässt sich durch ein „Foldover“ nach *Box et al.* die Auflösung des Versuchsplan auf IV erhöhen, um die Haupteffekte nachträglich zu bestimmen [82].

### 2.5.2 Zentral zusammengesetzter vollständig faktorieller Versuchsplan

Für eine detaillierte Untersuchung der quantitativen Zusammenhänge zwischen einer oder mehrerer Zielgrößen mit einzelnen Faktoren bieten sich zentral zusammengesetzte Versuchspläne an [80]. Diese bestehen aus einem vollständigen oder fraktionierten faktoriellen  $2^k$ -Versuchsplan, der um einen Zentralpunkt und sechs Sternpunkte erweitert ist. Abbildung 2.6 zeigt schematisch einen Versuchsraum mit drei unterschiedlichen Faktoren.



**Abbildung 2.6:** Sternpunkte und Zentrumspunkt des zentral zusammengesetzten, vollständigen faktoriellen Versuchsplans [80].

Um die Wirkung eines Faktors  $k$  auf die Zielgröße beurteilen zu können, wird dieser auf mindestens zwei normierten Faktorstufen, „-1“ und „+1“, realisiert. Für zweistufige Versuchspläne ergibt sich somit die Anzahl an möglichen Faktorstufenkombinationen:

$$m = 2^k = 2^3 = 8 \quad (2.4)$$

Werden alle Kombinationen im Versuchsplan realisiert, so spricht man von einem vollständig faktoriellen Versuchsplan. Diese acht Faktorkombinationen bilden das Grundgerüst des Würfels, befinden sich in den jeweiligen Ecken und sind äquidistant vom Mittelpunkt entfernt. Mithilfe des Mittelpunkts können Abweichungen vom linearen Verhalten identifiziert werden. Wird der Zentrumspunkt in regelmäßigen Abständen im Versuchsplan wiederholt, so bietet er die Möglichkeit, aus einer systematischen Veränderung der Ergebnisse auf einen Trend zu schließen und entsprechend die Daten anzupassen. Im Fall, dass eine mehrmalige Realisierung des gesamten Versuchsplans nicht möglich ist, aufgrund von zu hohem experimentellen Aufwand, kann die Versuchsstreuung durch mehrmaliges Ausführen des Zentrumspunkts abgeschätzt werden. Um die Nichtlinearität einzelner Faktoren zuweisen zu können, wird der Versuchsplan um die Sternpunkte erweitert. Die Sternpunkte befinden ebenfalls äquidistant, in einem Abstand von  $\alpha_{VP}$  vom Mittelpunkt entfernt, außerhalb der Würfelseiten. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über die systematische Reihenfolge des in dieser Arbeit verwendeten Versuchsplans [80].

**Tabelle 2.2:** Systematische Reihenfolge der normierten, singulären Faktorstufenkombinationen eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans für drei Faktoren A-C mit mehrfacher Zentrumspunktrealisierung, nach *Kleppmann* [80].

Nr.	Faktor A	Faktor B	Faktor C	Erläuterung
1	-1	-1	-1	“Würfel “ vollständig faktoriell
2	1	-1	-1	
3	-1	1	-1	
4	1	1	-1	
5	-1	-1	1	
6	1	-1	1	
7	-1	1	1	
8	1	1	1	
9	$-\alpha_{VP}$	0	0	“Stern “ jeder Faktor getrennt
10	$\alpha_{VP}$	0	0	
11	0	$-\alpha_{VP}$	0	
12	0	$\alpha_{VP}$	0	
13	0	0	$-\alpha_{VP}$	
14	0	0	$\alpha_{VP}$	
15	0	0	0	“Zentrum “ $m_0$ mal (hier sechsmal)
16	0	0	0	
17	0	0	0	
18	0	0	0	
19	0	0	0	
20	0	0	0	

### 2.5.3 Nichtlineare Regression mehrerer Faktoren

Für die mathematische Darstellung der Ergebnisse der statistischen Versuchspläne werden Parametermodelle verwendet. Diese werden zur Beschreibung der Abhängigkeit der Zielgröße  $y_i$ , für jeden Datenpunkt  $i$ , von den  $j$  Einflussfaktoren  $x_{ij}$  mittels Regressionsanalyse an die Messergebnisse angepasst. Um nichtlineares Verhalten mit dem Modell abbilden zu können, wird ein quadratisches Modell mit den drei Faktoren  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  gewählt.

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_{1i} + \beta_2 \cdot x_{2i} + \beta_3 \cdot x_{3i} + \beta_{11} \cdot x_{1i}^2 + \beta_{22} \cdot x_{2i}^2 + \beta_{33} \cdot x_{3i}^2 + \beta_{12} \cdot x_{1i} \cdot x_{2i} + \beta_{13} \cdot x_{1i} \cdot x_{3i} + \beta_{23} \cdot x_{2i} \cdot x_{3i} + e_i \quad (2.5)$$

Hier ergeben sich zehn Modellkoeffizienten  $\beta$  zur Berücksichtigung der Haupteffekte  $\beta_{1,2,3}$ , deren quadratische Anteile  $\beta_{11,22,33}$ , die gegenseitigen Wechselwirkungen  $\beta_{12,13,23}$  und die Verschiebung  $\beta_0$ . Mit  $e_i$  wird der Fehler des mathematischen Modells von der experimentellen Zielgröße  $y_i$  bezeichnet.

Die Koeffizienten der Modellgleichung 2.5 werden durch Regression so angepasst, dass die Summe der Fehlerquadrate minimal wird [75]:

$$\sum_{i=1}^N e_i^2 \rightarrow \text{Minimum} \quad (2.6)$$

Das resultierende Modell bildet somit einen Schätzwert  $y_{i,\text{modell}}$  der Zielgröße in Abhängigkeit der Faktoreinstellungen ab.

Die Bewertung der Güte des Modells wird durch das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  beschrieben. Dabei wird die quadratische Abweichung des Modells  $Q_{\text{modell}}$  zur entsprechenden statistischen Abweichung  $Q_{\text{Exp}}$ , der experimentellen Daten ins Verhältnis gesetzt [75, 80]:

$$R^2 = 1 - \frac{Q_{\text{modell}}}{Q_{\text{exp}}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{modell}})^2}{\sum_{i=1}^N (y_{i,\text{exp}} - \bar{y})^2} \quad (2.7)$$

Dabei ist  $\bar{y}$  der Mittelwert aus allen experimentellen Zielgrößen  $y_{i,\text{exp}}$ .

Zur Beurteilung des mathematischen Modells wird die Abweichung der Messwerte von der Regressionskurve herangezogen. Die Residuen,  $r_i = (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{modell}})$ , werden dazu in vier verschiedenen Formen graphisch dargestellt [80]:

- 1.) Die Normalverteilung der Residuen lässt sich durch ihre Auftragung im Wahrscheinlichkeitsnetz überprüfen. Normalverteilte Werte liegen näherungsweise auf einer Geraden, Ausreißer dagegen im deutlichen Abstand zu dieser Geraden. Gleichermäßen ist die Normalverteilung der Residuen im Histogramm durch eine Gauß'sche Verteilungskurve beschreibbar. Hier können zudem die Größen der Residuen und deren Streuung abgebildet werden.
- 2.) Eine Auftragung der Residuen über die angepassten Zielwerte  $y_{i,\text{modell}}$  lässt auf eine unzureichende Modellanpassung schließen, falls die Residuen nicht willkürlich um den Mittelwert verteilt sind.
- 3.) Systematische Trends der Ergebnisse können durch Auftragung gemäß der Versuchsabfolge identifiziert werden. Im Idealfall sind die Residuen zufällig um die Mittellinie orientiert. Eine an- oder absteigende Tendenz beziehungsweise sprunghafte Änderungen können auf Korrelationen zwischen aufeinanderfolgenden Versuchen hinweisen.

- 4.) Weiterhin kann durch Auftragung der Residuen über den einzelnen Faktoren untersucht werden, ob das mathematische Modell die gemessenen Daten ausreichend genau beschreibt. Ist das zutreffend, sind die Residuenwerte in Form eines waagrechten Bandes oder einer Punktwolke über der Mittellinie verteilt. Ist ein Muster erkennbar, so wird die funktionale Abhängigkeit durch die Koeffizienten nicht richtig abgebildet.

## 2.6 Thermographie

Ein wichtiges Merkmal chemischer Reaktoren ist die während der Reaktion entstehende Wärme und das sich daraus entwickelnde Temperaturprofil. Aus diesem Grund ist es nicht verwunderlich, dass der Messung der Temperatur im Inneren des Reaktors große Aufmerksamkeit geschenkt wird. Vor allem bei Reaktoren, deren Durchmesser deutlich größer sind als der der verwendeten Thermocouples, können über Seitenwände oder geschützt durch Schutzrohre in der Katalysatorschüttung diese platziert werden [83–86]. Werden die Thermocouples darüber hinaus mit einem Schrittmotor kombiniert, so sind auch axiale Temperaturprofile messbar. *Horn et al.* entwickelte einen Glasrohrreaktor mit diesem Messprinzip für die katalytische partielle Oxidation (CPO) von  $\text{CH}_4$  über Rh-Katalysatoren [87, 88]. Als Trägermaterial kam ein keramischer Schwamm ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) zum Einsatz, auf dem sich das Rh befand. Für die räumlich aufgelösten Konzentration- sowie Temperaturprofile befand sich eine offene Probenkapillare mit Thermocouple in der Mitte des Schwammes, die mithilfe eines Schrittmotors bewegt werden konnte. Hierdurch konnte in 0,3175 mm-Schritten die Profile aufgenommen werden. Um den verfälschenden Einfluss der Gasphase auf die Temperaturmessung mit Thermocouples zu umgehen, kann auf kontaktlose Messmethoden zurückgegriffen werden. *Korup et al.* entwickelten daher diesen Messstand weiter und erweiterten diesen um eine geschlossene Probenkapillare mit seitlicher Probenöffnung, um eine Verfälschung des Strömungsprofils zu reduzieren [89–91]. Das Thermocouple wurde durch eine Glasfaser mit angeschlossenem Pyrometer ersetzt. Hierdurch konnte die Oberflächentemperatur des Katalysators direkt an der Probenöffnung gemessen werden, wodurch der verfälschende Einfluss der Gasphase auf die Temperaturmessung vermieden werden konnte. *Korup et al.* nutze diese Daten zur mikrokinetischen Modellierung der CPO [92]. Die kontaktlose Temperaturmessung mittels Thermographie benutzen neben *Horn* und *Korup* auch weitere Gruppen, um stark exotherme Reaktion zu untersuchen. So befasste sich *Basile et al.* mit dem Einfluss der Reaktionsparameter und der Katalysatorzusammensetzung auf das thermische Profil und die Wärmeverteilung bei der partiellen Oxidation von  $\text{CH}_4$  über Rh- und Ni-Katalysatoren [93]. *Simeone et al.* befasste sich mit dem autothermes Reformieren von  $\text{CH}_4$  über geträgerten Rh Katalysatoren [94]. Hierbei wurde neben dem Einfluss der Eduktgaszusammensetzung auch der Einfluss von Wasser im Feedgas untersucht. Über die Position des Hotspots während der Messungen konnten auch Rückschlüsse auf etwaige Stofftransportlimitierungen gezogen werden [95–97]. *Shakir et al.* nutzten die Thermographie,

um die Wärmeentwicklung bei der Oxidation von Propen in mit Pt gecoateten Monolithen zu untersuchen [98, 99]. Der Wärmetransport von Ni beschichteten, offenzelligen Metallschäumen während der CO<sub>2</sub>-Methanisierung wurde von *Frey et al.* untersucht [100]. Für die kinetischen Messungen an einem Plattenreaktor für die CO-Methanisierung verwendete *Kopyscinski et al.* ebenfalls eine Infrarotkamera. Durch die so gewonnenen Daten konnte ein Kinetikmodell für die CO-Methanisierung aufgestellt werden [101].

# 3 Experimentelle Grundlagen

## 3.1 Adsorptionsmethoden

Fundierte Kenntnisse über die Oberfläche und die Porenstruktur wie Porengröße, -verteilung und -geometrie sind essenziell, um die Transportvorgänge in einem Katalysatorkorn zu verstehen und beeinflussen zu können. Um diese Eigenschaften eines Katalysators analysieren zu können, sind Adsorptionsmethoden erforderlich, bei denen Adsorbate mit der Oberfläche des Katalysators interagieren und unterschiedliche Bindungen ausbilden können. Je nach Art der Bindung wird zwischen der schwachen Physisorption und der starken Chemisorption unterschieden [102]. Die Kräfte, die bei der Physisorption wirken, sind von der Natur her ähnlich den der van-der-Waals Kräfte. Hierdurch ergibt sich, dass die Physisorption ein reversibler Prozess ist und sich die Orbitalstruktur des Adsorbats nicht verändert. Im Gegensatz dazu sind bei der Chemisorption Valenzkräfte involviert, die vergleichbar mit den Bindungskräften in einem Molekül sind. Durch die Ausbildung dieser Bindungen wird das Adsorbat irreversibel am Katalysator gebunden.

### 3.1.1 Physisorptionsmethode BET

Zur Analyse der spezifischen Oberfläche eines porösen Festkörpers wird die Adsorption von unpolaren Gasen wie Ar, N<sub>2</sub>, Kr oder CO<sub>2</sub> verwendet. Durch die starke Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens von der inneren Struktur des Festkörpers kann durch die Aufnahme der Adsorptionsisothermen auf diese geschlossen werden. In der Literatur werden sechs unterschiedliche Adsorptionsisothermen beschrieben [103–105].

Adsorptionsisothermen werden bei -196 °C mithilfe von N<sub>2</sub> aufgenommen. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Festkörpers wurde die nach Brunauer, Emmett und Teller

benannte Methode (BET) verwendet [106]. Nachfolgend ist die BET-Gleichung in ihrer linearisierten Form angegeben.

$$\frac{p}{V_{\text{ads}} \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_M \cdot c} + \frac{(c-1)}{V_M \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $V_{\text{ads}}$  das gesamte adsorbierte Gasvolumen bei einem relativen Druck von  $\frac{p}{p_0}$ ,  $V_M$  ist das Volumen der Monolage und  $c$  eine isothermenspezifische Proportionalitätskonstante. Der für die Berechnung benötigte Teil der Isothermen lag zwischen  $0,1 \leq \frac{p}{p_0} \leq 0,33$ . Im zweiten Schritt wurde die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  aus der Monolagenbedeckung, der Avogadrokonstante  $N_A$  und dem Molekülquerschnitt  $A_m$  bestimmt.

$$S_{\text{BET}} = V_M \cdot N_A \cdot A_m \quad (3.2)$$

Die  $N_2$ -Physisorption wurde an einer NOVA4000e Surface Area and Pore Analyzer der Firma *Quantachrome Instruments* durchgeführt. Die Messung unterteilte sich in mehrere Schritte. Zuerst wurden 100 mg der Probe eingewogen. Dies entspricht einer zu Verfügung stehenden Oberfläche von 25 bis 50  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$ . Im Anschluss an die Einwaage wurde jede Probe im Hochvakuum bei 120 °C für 3 h ausgeheizt, um sicherzustellen, dass die Oberfläche der Probe frei von physisorbierten Verunreinigungen wie  $H_2O$  war. Nach dem Ausheizen wurde die Messung durchgeführt. Zur Berechnung der Porenverteilung und Porengröße wurde die DFT-Methode (Methodenname: *Stickstoff bei 77 K auf silikatischen Materialien mit zylindrischen Poren*) verwendet.

### 3.1.2 Chemisorption

Im Gegensatz zur Physisorption beruht die Chemisorption auf der Ausbildung chemischer Bindungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbat. Hierdurch ist die Wahl des Probenmoleküls durch das verwendete Katalysatorsystem eingeschränkt. Zum einen muss die ausgebildete Bindung stark sein, es sollte zu keiner Multilagen-Adsorption kommen und die Probenmoleküle sollten sich auch nicht im Bulk des Metalls lösen. Darüber hinaus sollte es auch zu keiner Interaktion zwischen dem Trägermaterial und den Probenmolekülen kommen. Zur Bestimmung der spezifischen Metalloberfläche von Ni bietet sich  $H_2$  an, der dissoziativ mit einer Stöchiometrie von 1:1 bindet [107]. Zur Aufnahme der Isotherme wurde die statische Volumenmethode verwendet und diese mithilfe der Extrapolationsmethode ausgewertet. Bei der Adsorption des  $H_2$  kommt es neben der Chemisorption auch zu Physisorption, die linear mit dem Druck zunimmt. Somit werden bei den Messungen beide Arten gemessen. Durch die Extrapolationsmethode wird der lineare Teil der kombinierten Kurve auf einen Druck von 0 mmHg extrapoliert und der so erhaltene y-Achsenabschnitt entspricht dem chemisorbierten Volumen des  $H_2$ . Dieses

Volumen entspricht dann der aktiven spezifischen Metalloberfläche  $S_{AM}$ , die nach folgender Gleichung bestimmt werden kann.

$$S_{AM} = n_{ads} \cdot v \cdot A_m \quad (3.3)$$

$n_{ads}$  entspricht der Molmenge der adsorbierten Moleküle,  $v$  ist der stöchiometrische Faktor (2 für  $H_2$ ) und  $A_m$  ist die Querschnittsfläche der aktiven Spezies ( $A_{Ni} = 6,49 \text{ \AA}^2$ ). Die Metalldispersion  $D$  kann wie folgt berechnet werden:

$$D = \frac{n_{ads} \cdot v \cdot M}{w} \quad (3.4)$$

$M$  ist die molare Masse und  $w$  entspricht der Massenfraktion des Metalls auf dem Katalysator. Zum Schluss kann auch noch die Kristallitgröße des Metalls  $d_{kris}$  berechnet werden.

$$d_{kris} = \frac{w \cdot f}{S_{AM} \cdot \rho} \quad (3.5)$$

$f$  ist der Formkorrekturfaktor (6 für sphärische Partikel) und  $\rho$  ist die Dichte von Ni ( $8,9 \text{ kg/m}^3$ ).

Die Messungen wurden an einer Autosorb-1 der Firma *Quantachrome Instruments* durchgeführt. Für eine Messung wurden 100 mg des Katalysators in ein Quarzglasmesszelle eingewogen. Der Katalysator wurde mit einer Heizrate von 2 K/min in einem 5 %  $H_2/N_2$ -Strom auf  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt und für 5 h aktiviert. Danach wurde die Probe bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  für 2 h evakuiert und unter Vakuum auf  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Im Anschluss begann die  $H_2$ -Chemisorption.

## 3.2 Elementaranalyse

Die quantitative Bestimmung der Proben wurde vom Mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München durchgeführt. Der Nickelgehalt wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Analyse auf Kohlenstoff und Wasserstoff fand durch Verbrennung statt. Die entstehende Gasmischung wurde gaschromatografisch untersucht und mithilfe einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle detektiert.

## 3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Standardmethode zur Analyse der Kristallstruktur von pulverförmigen Proben ist die Röntgenbeugung bzw. Röntgendiffraktometrie, kurz XRD. Diese Methode geht auf die Arbeiten

von *Max von Laue*, *Sir William Henry Bragg* und *William Lawrence Bragg* zurück [108–110]. Aufgrund der ähnlichen Größe der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und der Atomabstände in der Probe werden diese elastisch am Kristallgitter gestreut. Durch die elastischen Stöße werden Elektronen der Atome in Schwingung versetzt, wodurch diese Röntgenstrahlen emittieren, welche substanzspezifisch sind. Durch die Streuung am Kristallgitter kommt es zu konstruktiver sowie destruktiver Interferenz. Die Bragg-Gleichung beschreibt, wann es zu einer konstruktiven Interferenz kommt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (3.6)$$

dabei ist  $n$  die Ordnung der Reflexion,  $d$  entspricht dem Netzebenenabstand,  $\Theta$  ist der Einfallswinkel bzw. Austrittswinkel des Strahls mit der Netzebene und  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Strahlung.

Zur Charakterisierung der Kristallstruktur der Katalysatoren wurden zwei unterschiedliche Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Philips verwendet. Für die *in-situ* Messungen wurde ein X'Pert Typ 3040/60 MPD Pro Dy 1467 mit einer HTK 1200N Messzelle der Firma Anton Paar verwendet. Für die Pulverdiffraktogramme wurde ein Empyrean verwendet. Beide XRD-Geräte arbeiten mit Cu-K $\alpha$  Strahlung mit Monochromator in einem Winkelbereich von 5 bis 90°. Zur Auswertung wurde die Software *HighscorePro* verwendet.

## 3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Der äußere photoelektrische Effekt ist die Grundlage für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie [111]. Hierbei treffen Röntgenstrahlen im Ultrahochvakuum (UHV) auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe und schlagen Elektronen aus den Orbitalen. Die herausgeschlagenen Elektronen besitzen eine spezifische kinetische Energie, die von der Bindungsstärke des jeweiligen Elektrons in der abhängt. Dadurch können diese den einzelnen Elementen und Orbitalen zugeordnet werden.

In dieser Arbeit wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie verwendet, um die Natur der auf der Oberfläche der Katalysatoren befindlichen Kohlenstoffreste zu analysieren. Durchgeführt wurden diese Messungen am Fachgebiet für Physikalische Chemie Schwerpunkt Katalyse.

## 3.5 Infrarotmesstechniken

### 3.5.1 Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR)

Mithilfe der infraroten Strahlung können Schwingungen und Rotationen von Molekülen induziert werden. Diese Molekülbewegungen besitzen spezifische Anregungsenergien, die durch infrarote Strahlung bestimmter Wellenlänge angeregt werden können [112]. Hierdurch entstehen Adsorptionsbanden im infraroten Spektrum, die molekülspezifisch sind. Dies ermöglicht eine genaue Zuordnung dieser Banden zur vorliegenden Substanz. Vor allem ist der Wellenzahlbereich von 400 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  für die Substanzanalyse interessant. Durch die Verwendung der Fourier-Transformation (FT) können heutige Infrarotspektroskope (IR) deutlich schneller und sensitiver arbeiten [113, 114]. Hierbei wird während der Messung ein Interferogramm aufgenommen, welches mittels Fourier-Transformation in das Spektrum umgerechnet wird.

Die FTIR wurde sowohl für die Gasanalyse der Teststände wie auch die *in-situ*  $\text{CO}_2$ -Adsorption auf den Katalysatoren verwendet. Letzteres wurde am Lehrstuhl II für Technische Chemie der TU München durchgeführt.

### 3.5.2 Thermographie im Nahinfrarotbereich

Wie in Kapitel 2.6 gezeigt, findet die Thermographie immer weiter Verbreitung bei der Untersuchung von Reaktionen. Neben der nicht-invasiven Messung bietet die Thermographie eine sehr schnelle Datenaufzeichnungsrate sowie ein hohes räumliches Auflösungsvermögen. Jeder Körper emittiert abhängig von seiner Temperatur elektromagnetische Strahlung. Dieser Zusammenhang wird vom Planck'schen Gesetz beschrieben. Die IR-Thermographie macht sich dies zu Nutzen, um die Temperatur eines Objekts zu messen. Üblicherweise liegt die verwendete Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich von  $0,7$  bis  $20\text{ cm}^{-1}$  des elektromagnetischen Spektrums [115]. Zu diesem Zweck werden zwei Merkmale der Strahlung aufgezeichnet: Zum einen ist dies die Intensität der emittierten Strahlung, die mit steigender Temperatur zunimmt (vgl. Stefan-Boltzmann Gesetz [116]), zum anderen die Wellenlänge bei der die höchste Strahlungsintensität abgegeben wird (Wien'sches Verschiebungsgesetz). Während das Planck'sche Wirkungsspektrum sich auf einen Schwarzkörper bezieht, der entsprechend seiner Temperatur Strahlung abgibt, so gilt dies selten für natürliche Objekte. Dieser Einfluss wird durch die Emissivität  $\epsilon$  beschrieben [115]. Eine Schwierigkeit bei der Emissivität ist, dass diese sowohl von der gemessenen Wellenlänge, der Temperatur des Objekts und dem Material des Objekts

abhängig ist [117]. Daher ist es bei Thermographiemessungen unumgänglich, die Messapparatur vor der Messung auf den entsprechenden Temperaturbereich und das verwendete Material zu kalibrieren, um eine verlässliche Temperaturmessung garantieren zu können.

## 3.6 Transmission-Elektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmission-Elektronenmikroskopie (TEM) ähnelt der Funktionsweise eines Lichtmikroskops. Jedoch wird anstatt einer elektromagnetischen Welle (Licht) ein Elektronenstrahl verwendet. Eine Fokussierung dieses Elektronenstrahls erfolgt über elektromagnetische Linsen, deren Genauigkeit die Auflösung des Elektronenmikroskops begrenzt. Die zu untersuchende Probe wird mit dem Elektronenstrahl beaufschlagt. Dabei durchdringt der Elektronenstrahl die Probe und interagiert mit dessen Atomen. Hierdurch werden die Elektronen elastisch bzw. unelastisch an den Atomen der Probe gestreut. Dies führt zu minimalen Richtungsänderungen der Elektronen und einem Energieverlust dieser. Der Kontrast einer Probe wird über das Streuvermögen der Probe bestimmt und ist somit von der Massendicke der Probe abhängig. In Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung des Mikroskops sind Probendicken zwischen 100 bis 1000 nm möglich.

Die in dieser Arbeit gezeigten elektronenmikroskopischen Bilder wurden am Fachgebiet für Elektronenmikroskopie der TU München mit einem Elektronenmikroskop vom Typ JEOL JEM 100CX mit Wolfram-Kathode (max. Beschleunigungsspannung 100 kV kV) und konventioneller Abbildung (Dunkelfeldabbildung) aufgenommen. Bei der Präparation der TEM-Proben wurden einige Partikel des Katalysatorpulvers für drei Minuten im Ultraschallbad in Ethanol dispergiert und wenige  $\mu\text{L}$  dieser Dispersion auf einen TEM-Probenträger aufgetragen. Der Probenträger bestand aus einer dünnen mit einem Kupfernetz verstärkten Lochfolie aus Kohlenstoff. Die Aufnahmen erlaubten die Morphologie des beschichteten Katalysators zu untersuchen. Hierdurch konnte die Größe der Kristallite abgeschätzt werden, um diese mit den Ergebnissen der  $\text{H}_2$ -Chemisorption zu vergleichen. Darüber hinaus erlaubte die Transmission-Elektronenmikroskopie die Verteilung der Kristallite auf der Oberfläche des Katalysators zu erfassen.

### 3.7 Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie (TGA-MS)

Durch diese Methode kann die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur und der umgebenden Atmosphäre (inert, oxidierend, reduzierend) untersucht werden. Hierzu befindet sich die Probe in einem Ofen und der Massenverlust wird beim Aufheizen mittels Mikrofeinwaage gemessen. Die Massenänderung wird durch freiwerdende Verbindungen verursacht, die durch ein nachgeschaltetes Massenspektrometer (MS) analysiert werden können. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf die ablaufenden Prozesse während der Massenänderung zu ziehen. Die Messungen wurden an einer Thermowaage des Typs STA-409-C der Firma *Netzsch* durchgeführt. Die Abgasleitung der Apparatur war mit einem Massenspektrometer des Typs Omnistar GSD 301 O3 der Firma *Pfeiffer Vacuum* verbunden.

### 3.8 Synthese der NiAlO<sub>x</sub>-Katalysatoren

Im Gegensatz zu den mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestellten Katalysatoren, wurden für die thermographischen Untersuchungen der CO<sub>2</sub>-Methanisierung gefällte NiAlO<sub>x</sub> verwendet. Die Fällungsvorschrift geht auf eine in der Literatur beschriebene Syntheseroute [118] zurück, die am Lehrstuhl weiterentwickelt wurde [119]. Die Katalysatoren wurden mittels Kofällung mithilfe der pH-Methode in einem Rührkessel hergestellt. Für die Synthese wurden Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O, NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit der Reinheit *p.a.* ohne zusätzlichen Aufreinigungsschritt verwendet (alle Merk). Das verwendete H<sub>2</sub>O wurde mittels einer Milli-Q Filteranlage (Millipore) aufgereinigt. Für die Fällung wurde ein 3-L-Doppelwand-Glasreaktor (Büchi) verwendet und zunächst mit 1 L H<sub>2</sub>O befüllt. Anschließend wurde dieser auf 30 °C temperiert und mithilfe eines KPG-Rührers bei 150 min<sup>-1</sup> gerührt. Um die Durchmischung zu verbessern und eine Trombenbildung zu verhindern, wurden zwei Glasströmungsbrecher in den Reaktor integriert. Mittels einer Schlauchpumpe (Medorex) wurden 200 mL der wässrigen Metallnitratlösung mit maximal 2 mL min<sup>-1</sup> in den Reaktor gefördert. Als Fällungsreagenz wurde eine 1 M Lösung einer 1:1-Mischung aus NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet. Ein Titrimo Autotitrator 716DMS (Metronom) dosierte das Fällungsreagenz, um während der Fällung einen konstanten pH-Wert von 9±0,1 zu garantieren.

Nach der Fällung wurde der Niederschlag im Reaktor für 18 h bei konstantem pH-Wert gealtert. Danach wurde dieser über eine Nutsche abfiltriert und gewaschen, bis die Mutterlauge einen pH-Wert von 6 aufwies. So konnte sichergestellt werden, dass sich keine weiteren Na<sup>+</sup>-Ionen im Niederschlag befanden, die sich während der Reaktion negativ auf die Aktivität ausgewirkt hätten. Der so erhaltene Niederschlag wurde über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank

getrocknet, anschließend gemörsert und bei 450 °C mit einer Heizrampe von 4 K min<sup>-1</sup> für 4 h in synthetischer Luft kalziniert. Die Zusammensetzung des fertigen Katalysators wurde über das Ni/Al-Verhältnis der wässrigen Lösung eingestellt.

## 3.9 Versuchsanlagen

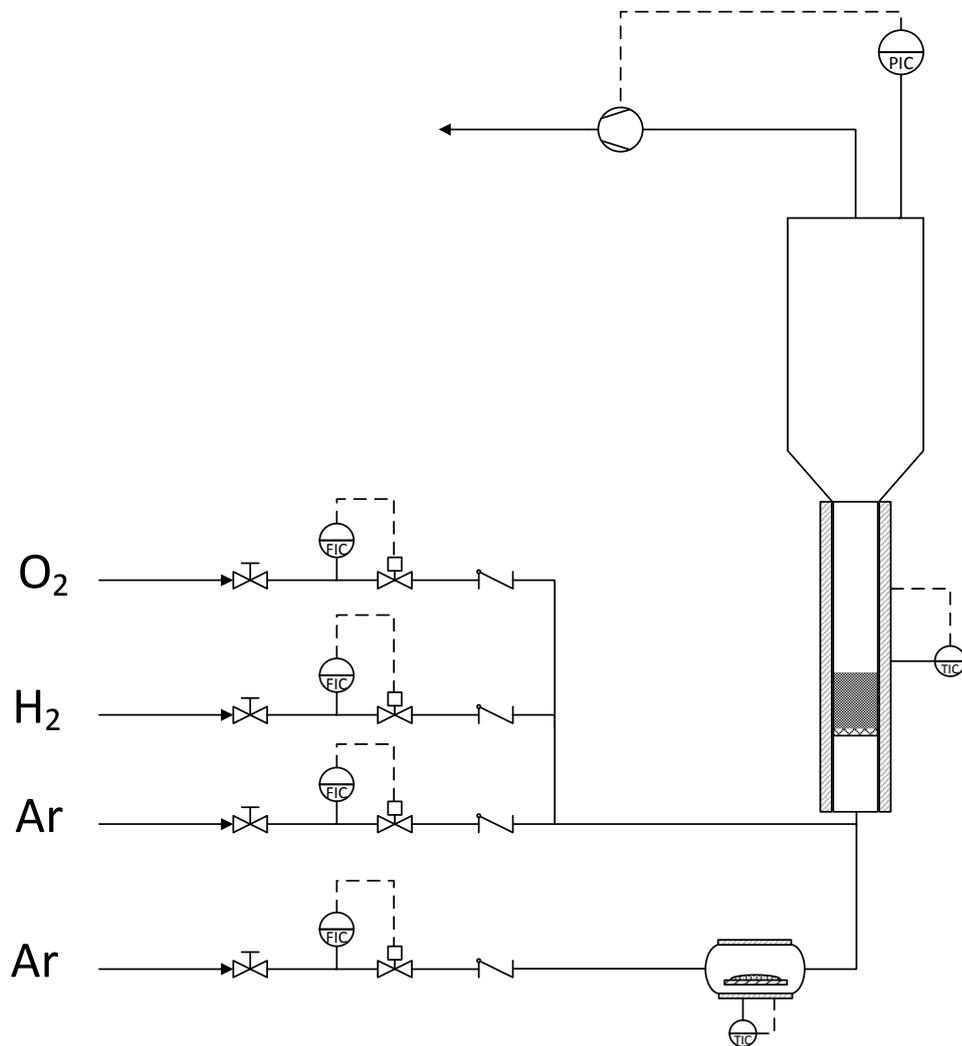
### 3.9.1 Chemische Gasphasenabscheidung

Die in Abbildung 3.1 dargestellte CVD-Anlage wurde für die Beschichtung von SiO<sub>2</sub> (Merk KGaA) mit unterschiedlichen Ni-Beladungen verwendet. Die Anlage unterteilt sich in drei Bereiche: die Gasversorgung, den Reaktionsbereich und den Analytikbereich. Die Gase Ar, H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> werden über Massendurchflussregler (MFC) (Fa. Bronkhorst) bereitgestellt. Der Reaktionsbereich enthält den Sättiger und den Wirbelschichtreaktor und befindet sich in einem Umluftofen (UT6P, Heraeus), der bis auf 220 °C geheizt werden kann.

Der Analytikbereich besteht aus einem Zyklon, zum Schutz vor Austrag sowie einer Vakuummembranpumpe (MZ2C/1.7, vacuubrand) um die Beschichtung im Vakuum durchführen zu können. Für die Beschichtung wurden 1,5 g des Trägermaterials in den Wirbelschichtreaktor eingebaut und dieser im Umluftofen mit allen Leitungen verbunden. Anschließend wurde der Druck auf 800 mbar reduziert und die Apparatur auf Undichtigkeit geprüft. Nach erfolgreichem Bestehen der Druckprüfung wurde der Ofen geschlossen und das Trägermaterial bei 120 °C und 800 mbar im Ar-Fluß für 90 min ausgeheizt. Nach dem Ausheizen wurde der Sättiger geöffnet und die benötigte Menge an NiCp<sub>2</sub> (ABCR GmbH) im Gegenstrom unter Ar eingefüllt. Nach Verschließen der Anlage wurden die für den Versuch benötigten Parameter (Beschichtungsdauer, Beschichtungstemperatur und Beschichtungsdruck) eingestellt und die Beschichtung durchgeführt.

### 3.9.2 Katalytischer und thermographischer Teststand

Für die katalytische und thermographische Untersuchung wurden zwei Messapparaturen, die in Abbildung 3.2 und 3.3 dargestellt sind, entworfen und aufgebaut. Die Anlagen lassen sich in vier unterschiedliche Bereiche einteilen. Gasversorgung, Reaktoreinheit, Analytik und Steuerung. Die Gasversorgung wurde mittels Flaschengasen sichergestellt. Ar, H<sub>2</sub>, sowie die stöchiometrische Mischung von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (4:1) wurden von Westfalen AG bezogen und entsprachen der

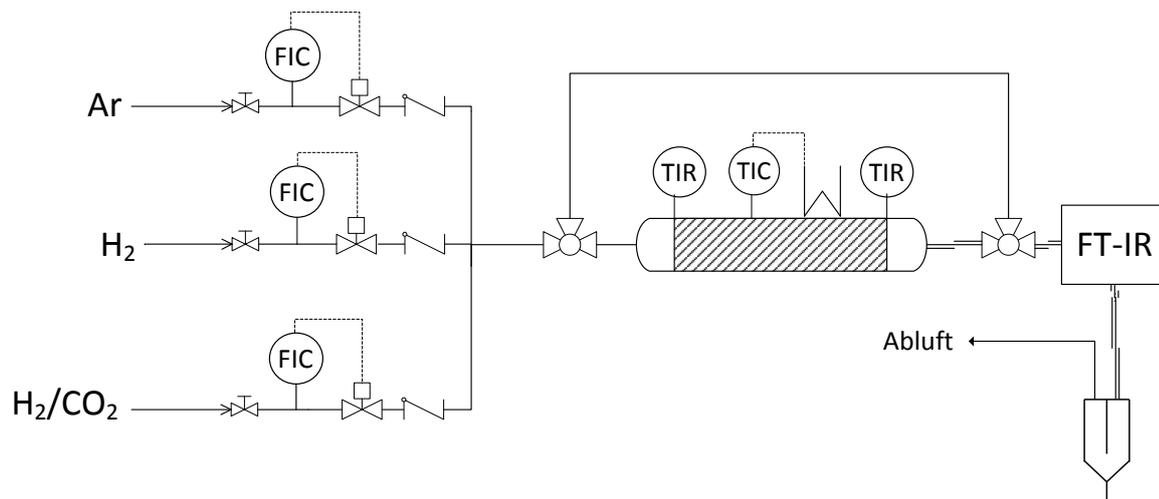


**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau der zur Beschichtung verwendeten CVD-Anlage.

Reinheit 5.0. Die MFCs können in Abhängigkeit des angeschlossenen Gases diese in einem Volumenstrombereich von 10 bis 1000 mL min<sup>-1</sup> in die Messapparatur dosieren. Zur Kalibrierung der MFCs wurde ein BIOS DryCal verwendet.

Für die unterschiedlichen Messungen stehen drei unabhängige Reaktorblöcke zu Verfügung. Der Reaktor für die katalytische Untersuchung besteht aus einem innen mit Quarzglas beschichtetem Metallrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Für jeden Versuch wurden 25 mg des Katalysators mit einem Partikeldurchmesser von 150 bis 200 µm verwendet. Weiterhin wurde der Katalysator mit 225 mg SiC (Partikeldurchmesser von 100 bis 250 µm) im Verhältnis 1:9 verdünnt, um der starken Exothermie der CO<sub>2</sub>-Methanisierung entgegen zu wirken. Der Reaktorblock konnte auf maximal 750 °C aufgeheizt werden. Vor jeder Messung musste der Katalysator aktiviert werden. Hierzu wurde dieser in einer 10 %igen H<sub>2</sub> in Ar Mischung mit 3 K min<sup>-1</sup>

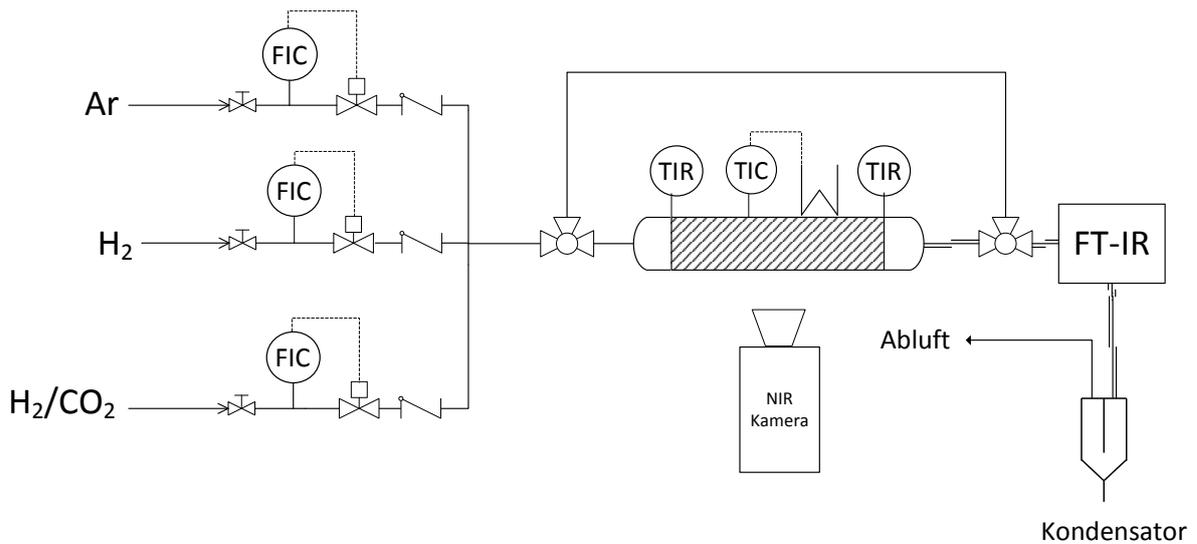
von Raumtemperatur auf 450 °C aufgeheizt. Die Aktivierung dauerte 4 h, bevor der Katalysator unter Ar auf 175 °C abgekühlt wurde. Nach der Feedmessung wurde ein Temperaturbereich von 175 bis 500 °C in 25 °C-Schritten abgefahren. Hierbei wurde jede Stufe für 90 min gehalten, um sicherzustellen, dass sich der Reaktor äquilibriert hatte. Am Ende des Versuchs wurde der Reaktor im Argonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt.



**Abbildung 3.2:** Schematischer Aufbau der zur katalytischen Aktivitätsmessung verwendeten Anlage.

Für die thermographischen Untersuchungen wurden zwei Reaktoren entwickelt. Der Plattenreaktor selbst besteht aus einem Reaktorblock, der aus hochtemperaturbeständigem massiven Stahl (Qualität 1.4923) gefertigt wurde und über sechs Heizpatronen entlang der Reaktorlänge beheizt werden kann, um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung im Reaktor zu gewährleisten. In diesen Reaktorblock kann ein Stahleinsatz eingebracht werden, der die zu untersuchende Geometrie enthält. Nach oben ist der Reaktionsraum durch eine 1 cm dicke Quarzglasscheibe begrenzt, die auf Graphitdichtungen der Firma Frenzelit GmbH ruht. Eine schematische Darstellung des Reaktors ist in Abbildung 3.4 gegeben. Im Metalleinsatz des Reaktors befindet sich einen 4x4 mm Kanal, der die aktive Schüttung aufnimmt. Aufgrund der Geometrie des Plattenreaktors besitzt dieser einige Nachteile. Um diese zu überwinden, wurde ein weiterer Reaktor für die Thermographieuntersuchungen entwickelt. Dieser ist von der Geometrie dem Metallreaktor der katalytischen Untersuchungen nachempfunden und besteht aus einem Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einem Außendurchmesser von 6 mm. Für die Thermographieuntersuchungen wurden 25 mg des Katalysators mit einem Partikeldurchmesser von 150 bis 200 µm verwendet. Je nach Versuch wurden diese mit bis zu 225 mg SiC mit einem Partikeldurchmesser von 100 bis 250 µm verdünnt.

Um die Gaszusammensetzung messen zu können, steht ein FTIR-Spektrometer (SpectrumTwo, PerkinElmer) zu Verfügung. Aufgrund dieser Messtechnik können keine homonukleare Spezies



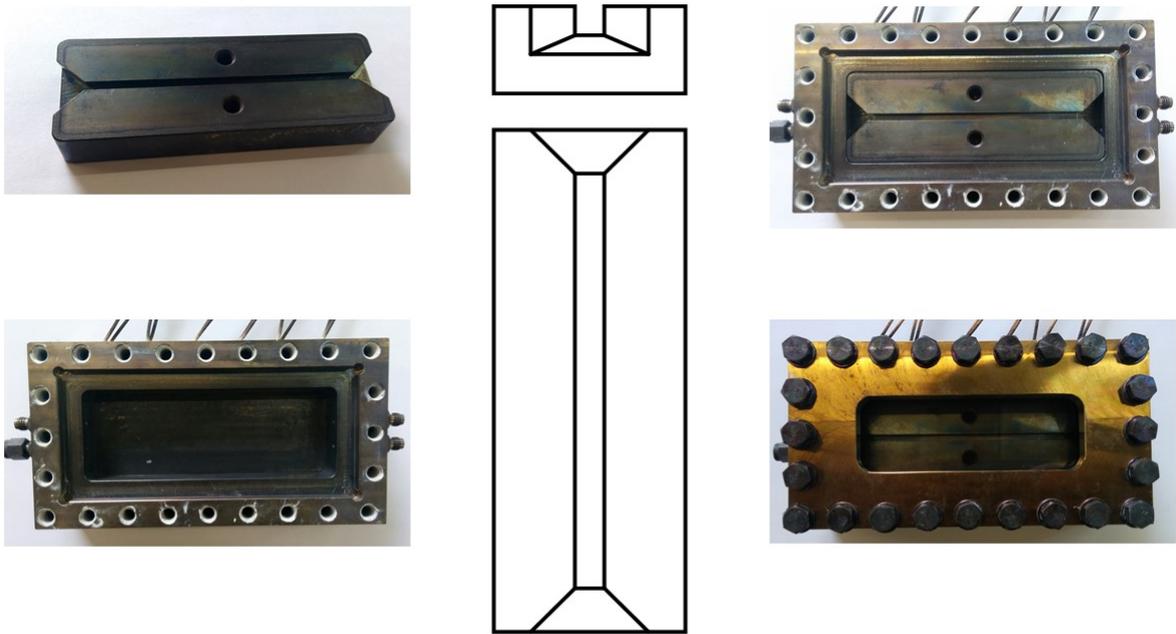
**Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau der zur Thermographie-Messung verwendeten Anlage.

wie Ar und H<sub>2</sub> detektiert werden, da diese IR-inaktiv sind. Daher beschränkte sich die Analyse auf die Hauptkomponenten CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO. Hierzu wurden die Hauptkomponenten außer H<sub>2</sub>O im relevanten Konzentrationsbereich kalibriert. Die Volumenkontraktion bei der CO<sub>2</sub>-Methanisierung muss bei der Berechnung der Molströme berücksichtigt werden. Da kein interner Standard, der IR-aktiv wäre, zu Verfügung stand, wurde die Volumenkontraktion mit Gleichung (3.7) berücksichtigt:

$$\dot{V}_{\text{out}} = \dot{V}_{\text{in}} \cdot \frac{1 - 2 \cdot \chi_{\text{CO}_2, \text{in}}}{1 - 2 \cdot \chi_{\text{CO}_2, \text{out}}} \quad (3.7)$$

Hier ist  $\dot{V}_{\text{ein}}$  der eintretende Volumenstrom in den Reaktor,  $\dot{V}_{\text{out}}$  der aus dem Reaktor austretende Volumenstrom,  $\chi_{\text{CO}_2, \text{in}}$  der Volumenanteil des CO<sub>2</sub> im Feedgas und  $\chi_{\text{CO}_2, \text{out}}$  der Volumenanteil des austretenden CO<sub>2</sub>. Mit den Messwerten des FTIRs wurde ein erster CO<sub>2</sub>-Umsatz geschätzt und dieser mit obigen Gleichung entsprechend der Volumenkontraktion korrigiert. Hierbei ist zu sagen, dass nach dem ersten Iterationsschritt es zu keiner weiteren Veränderung des Umsatzes kommt und auf weitere Iterationen entsprechend verzichtet wurde.

Für die Thermographiemessungen stand eine Nahinfrarotkamera (SC-2500, *FLIR*) zu Verfügung. Diese besitzt einen IndiumGalliumArsenid (InGaAs)-Detektor, der in einem Wellenlängenbereich zwischen 0,9 μm and 1,7 μm arbeitet. In diesem Wellenlängenbereich kommt es zu keiner Interaktion der Wärmestrahlung mit der umgebenden Atmosphäre (atmosphärisches Fenster) und die Messung wird nicht verfälscht. Nachteil ist jedoch, dass die Kamera erst Temperaturen ab circa 380 °C detektieren kann.



**Abbildung 3.4:** Schematische Zeichnung des Reaktoreinsatzes sowie Bilder der einzelnen Bestandteile des Plattenreaktors im nicht zusammengebauten und im zusammengebauten Zustand.

Die Steuerung der Anlagen lief über die Steuersoftware *Labvision* der Firma *HiTec Zang*. Die Messung folgte einem selbst programmierten Skript, welches mithilfe des Programmierers *HiText* erstellt wurde.

### 3.10 Messung und Auswertung kinetischer Daten

Um die Aktivität unterschiedlicher Katalysatoren vergleichen zu können, bietet es sich an, dies über den Umsatz zu tun. Der Umsatz ist dabei als Verhältnis zwischen verbrauchtem und eingespeistem Reaktanten definiert. Gleichung (3.8) gibt den Umsatz für  $\text{CO}_2$  als Reaktanten in einem Rohrreaktor an:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad (3.8)$$

$\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}}$  stellt den Molenstrom an  $\text{CO}_2$  in den Reaktor dar und  $\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{out}}$  den Molenstrom an  $\text{CO}_2$ , der den Reaktor wieder verlässt. Ein weiteres wichtiges Maß zur Abschätzung der Performance eines Katalysators stellt die Selektivität dar. Diese gibt an, welcher Anteil des umgesetzten Edukts zum gewünschten Produkt reagiert hat. Dementsprechend ist eine Selektivität von 100 % immer gewünscht. Ist diese niedriger, was häufig der Fall ist, so deutet dies darauf hin, dass neben dem gewünschten Produkt noch weitere Nebenprodukte gebildet wurden. Nachfolgend ist die Selektivität von  $\text{CH}_4$  bezogen auf  $\text{CO}_2$  angegeben (Gl. (3.9)):

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{\nu_{\text{CO}_2}}{\nu_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}} - \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{in}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{out}}} \quad (3.9)$$

$\nu_{\text{CO}_2}$  und  $\nu_{\text{CH}_4}$  sind die Stöchiometriekoeffizienten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ .  $\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{in}}$  bzw.  $\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}}$  stellen den eintretenden und den austretenden Molenstrom an  $\text{CH}_4$  dar. Die Ausbeute entspricht hier dem Verhältnis des gebildeten Produkts zur eingesetzten Menge des Edukts. Weiterhin kann die Ausbeute als Funktion aus Umsatz und Selektivität geschrieben werden. Die Definition für die Ausbeute ist in Gleichung (3.10) gegeben:

$$Y_{\text{CH}_4} = X_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{CH}_4} = \frac{\nu_{\text{CO}_2}}{\nu_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}} - \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{in}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad (3.10)$$

Um die Produktleistung des Katalysators besser vergleichen zu können, wurde in dieser Arbeit die Raum-Zeit-Ausbeute (WTY, engl. weight-time-yield) verwendet. Für deren Bestimmung wird als erstes die Produktbildungsgeschwindigkeit von  $\text{CH}_4$  benötigt. Diese lässt sich wie folgt berechnen:

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{1}{\nu_{\text{CH}_4}} \cdot (\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}} - \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{in}}) \quad (3.11)$$

Die so erhaltene Produktgeschwindigkeit an Methan wird anschließend durch das Gewicht des eingesetzten Katalysators geteilt um die spezifische Methanproduktionsgeschwindigkeit oder Raum-Zeit-Ausbeute an Methan zu erhalten:

$$WTY = \frac{r_{\text{CH}_4}}{m_{\text{kat}}} \quad (3.12)$$

## 3.11 Kinetik- und Reaktormodellierung

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

Für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung im IR-Reaktor wird die Kinetik nach *Koschany et al.* implementiert [120]. Hierzu wurde ein Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modell (LHHW-Modell) verwendet, welches als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Formylbildung auf der Oberfläche des Katalysators annimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Gleichung (3.13) dargestellt:

$$r = \frac{k \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} p_{\text{CO}_2}^{0,5} \cdot \left( 1 - \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4 K_{eq}} \right)}{\left( 1 + K_{OH} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{0,5}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}^{0,5} + K_{mix} p_{\text{CO}_2}^{0,5} \right)^2} \quad (3.13)$$

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit werden neben der Geschwindigkeitskonstante  $k$  auch die Adsorptionskonstanten  $K$  und die Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}$  benötigt, die wie folgt bestimmt werden:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.14)$$

$$K_i = K_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{R \cdot T}\right) \quad (3.15)$$

$$K_{eq} = 137 \cdot 10^{-10} \cdot T^{-3,998} \cdot \exp\left(\frac{158,7 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{R \cdot T}\right) \quad (3.16)$$

Die für die Bestimmung der Parameter benötigten Werte sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen. Um das Gleichungssystem des Reaktormodells zu lösen, wurde der BVP5C Solver in MatLab<sup>®</sup> verwendet.

**Tabelle 3.1:** Parameter zur Reaktionsgeschwindigkeitsberechnung [120].

$k_0$	0,0681	mol/(Pa s g <sub>Kat</sub> )
$K_{0,\text{OH}}$	0,2029	1/Pa <sup>0.5</sup>
$K_{0,\text{H}_2}$	$3,63 \cdot 10^{-4}$	1/Pa <sup>0.5</sup>
$K_{0,\text{mix}}$	$3,186 \cdot 10^{-4}$	1/Pa <sup>0.5</sup>
$\Delta H_{\text{OH}}$	$22,4 \cdot 10^3$	J/mol
$\Delta H_{\text{H}_2}$	$-6,2 \cdot 10^3$	J/mol
$\Delta H_{\text{mix}}$	$-10,0 \cdot 10^3$	J/mol

### 3.11.2 Pseudohomogenes Reaktormodell

Um durchströmte Festbettreaktoren mathematisch erfassen und beschreiben zu können, bedient man sich als Ausgangspunkt der allgemeinen Stoff- und Wärmebilanz [121, 122]. Wird zwischen der Feststoff- und Fluidphase nicht unterschieden, so erhält man ein Kontinuumsmodell, bei dem der Transport in beiden Phasen über effektive Größen beschrieben wird. Für dieses lassen sich die Bilanzgleichungen wie folgt definieren:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial c_i u}{\partial z} + D_{r,\text{eff}} \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + D_{z,\text{eff}} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \sum_j v_{ij} r_j \quad (3.17)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial \rho c_p u T}{\partial z} + \lambda_{r,\text{eff}} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_{z,\text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \sum_j r_j (-\Delta_r H_j^\circ) \quad (3.18)$$

Durch die Verwendung der stöchiometrischen Mischung läuft im Reaktor nur die CO<sub>2</sub>-Methanisierung ab. Daher wird im Modell nur diese Reaktion berücksichtigt und lässt sich als  $R_{\text{CO}_2}$  schreiben. Der effektive Transport von Stoff und Wärme wird über die effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  und Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda_{\text{eff}}$  abgebildet. Wird der Reaktor als stationäres System betrachtet, können alle zeitabhängigen Speicherterme vernachlässigt werden ( $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ ). Dieses zweidimensionale Modell lässt sich weiter reduzieren durch die Annahme, dass die Stoff- und Temperaturprofile über den Querschnitt konstant sind. Hierdurch treten Temperatur- und Stoffänderungen nur in axialer Richtung auf, wodurch alle Änderungen in radialer Richtung entfallen ( $\frac{\partial}{\partial r} = 0$ ). Dies reduziert darüber hinaus die Leerohrgeschwindigkeit auf einen axialen Anteil  $u_z$ . Hierdurch lässt sich die vereinfachte Stoffbilanz (3.19) und Wärmebilanz (3.20) für einen pseudohomogenen Reaktor mit axialer Wärmedispersion aufstellen:

$$\frac{\partial u_z c_i}{\partial z} = \rho_s \cdot R_{\text{CO}_2} \quad (3.19)$$

$$u_s \rho_f c_{p,f} \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{z,\text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (-\Delta_r H^\circ) R_{\text{CO}_2} - k_w \frac{4}{d_r} (T - T_k) \quad (3.20)$$

Der letzte Term in Gleichung (3.20) stellt den Wärmeaustausch über die Reaktorwand dar. Aufgrund der Wärmebilanzgleichung führt dieses Reaktormodell zu einem Randwertproblem, wodurch zu dessen Lösung Randbedingungen vorgegeben müssen. Für die Stoffbilanz wird angenommen, dass die Konzentration im Feed ( $c_{i,0}$ ) gleich der Konzentration am Reaktoreingang ist ( $c_i$ ):

$$\text{Reaktoreintritt } z = 0, \quad c_i = c_{i,0} \quad (3.21)$$

Für die Randbedingung der Wärmebilanz wird die Danckwert-Randbedingung [123] verwendet. Bei dieser Randbedingung entspricht der in den Reaktor eintretender konvektiver Wärmestrom ( $^0$ ) unmittelbar dem am Beginn des Reaktionsraumes ( $^{+0}$ ) vorliegenden konvektive Wärmestrom sowie der effektiven axialen Wärmeleitung. Weiterhin befindet sich am Reaktoreingang ein Thermocouple, dessen Wärmeleitung ebenfalls abgeschätzt wird. Zu diesem Zweck werden die anteiligen Beiträge des Wärmetransport durch Konvektion und Leitung im Thermocouple anhand des Flächenbeitrages des Thermocouples  $\varphi_{\text{thermo}}$  berücksichtigt:

$$\text{Reaktoreintritt } z = 0$$

$$u_s \rho c_p T^0 = u_s \rho c_p T^{+0} - (1 - \varphi_{\text{thermo}}) \cdot \lambda_{z, \text{eff}} \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right) \Big|^{+0} + \varphi_{\text{thermo}} \cdot F \quad (3.22)$$

$$\text{Wärmeleitung des Thermocouples } F = - \frac{(T_{\text{thermo}} - T^{+0})}{s} \cdot \lambda_{\text{thermo}} \quad (3.23)$$

$$\text{Reaktoraustritt } z = L$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (3.24)$$

Der Druckverlust über die Katalysatorschüttung wird vernachlässigt und die Partialdrücke  $p_i$  der einzelnen Komponenten wurde mithilfe des idealen Gasgesetzes berechnet. Die Stoffwerte der Gasmischung sowie der Katalysatormischung wurden in Abhängigkeit der Position und der Temperatur im Reaktor berechnet. Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  der einzelnen Komponenten  $i$  wurde mithilfe des Polynomansatzes nach *Shomate* und Stoffdaten aus der NIST-Datenbank bestimmt [21].  $k_w$  beschreibt den effektiven Wärmedurchgangskoeffizienten aus dem Kern der Katalysatorschüttung im Reaktor in den Kern der umgebenden Luft [121]. Dieser setzt sich aus mehreren in Reihe geschalteten Widerständen zusammen. Der äußere Wärmetransportwiderstand setzt sich in dieser Arbeit aus der Leitung in der Reaktorwand und dem Wärmeübergang durch freie Konvektion zwischen Reaktorausßenwand und umgebende Luft zusammen [124].

$$\frac{1}{k_w} = \frac{1}{\alpha_{\text{eff}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{out}}} + \frac{s_r}{\lambda_{\text{Wand}}} \quad (3.25)$$

Hierbei stellt  $s$  Dicke und  $\lambda_{Wand}$  die Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand dar. Nach *de Wasch und Froment* [125] setzt sich der innere effektive Wärmeübergang  $\alpha_{eff}$  aus einer Reihe von Transportwiderständen zusammen:

$$\frac{1}{\alpha_{eff}} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{d_r}{8\Lambda_{r,eff}} \quad (3.26)$$

Hierbei beschreibt  $\alpha_w$  den Wärmeübergang aufgrund der Strömung auf der Innenseite des Rohres und  $\Lambda_{r,eff}$  die Wärmedispersion im Katalysatorbett in radialer Richtung. Nach *Tsotsas et al.* [126–128] setzen sich diese Widerstände aus je einem stagnanten und einem dynamischen Anteil zusammen und lassen sich ebenfalls für die axiale Wärmedispersion  $\lambda_{z,eff}$  formulieren

$$\frac{\lambda_{z,eff}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} + \frac{Pe}{2} \quad (3.27)$$

$$\frac{\Lambda_{r,eff}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} + \frac{Pe}{8} \quad (3.28)$$

$$Pe = \frac{u_z \rho_g c_p d_p}{\lambda_g} \quad (3.29)$$

Hierbei stellt der Quotient mit  $Pe$  den dynamischen Anteil dar und der stagnante Anteil  $\lambda_{bed}$  lässt sich aus der Leitfähigkeit der Schüttung  $\lambda_{bed}$ , des Partikels  $\lambda_p$  und der Gasphase  $\lambda_g$  sowie der Porosität  $\psi$  der Schüttung berechnen [127]:

$$\frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} = 1 - \sqrt{1 - \psi} + \sqrt{1 - \psi} k_c \quad (3.30)$$

$$k_c = \frac{2}{N} \left[ \frac{B}{N^2} \frac{k_p - 1}{k_p} \ln \left( \frac{k_p}{B} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right] \quad (3.31)$$

$$N = 1 - \frac{B}{k_p}, \quad k_p = \frac{\lambda_p}{\lambda_g}, \quad B = 1,25 \left( \frac{1 - \psi}{\psi} \right)^{\frac{10}{9}} \quad (3.32)$$

Um den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten an der Wand zu bestimmen wird die Korrelation nach *Martin und Nilles* [128] verwendet:

$$Nu = \left( 1,3 + \frac{5d_p}{d_r} \right) \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} + 0,19 \cdot Re^{0,75} Pr^{0,33}$$

$$Re = \frac{u_s \rho d_p}{\eta}$$

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda_g}$$

Mithilfe der Nusseltzahl ( $Nu$ ) lässt sich der gesuchte Wärmeübergangskoeffizienten an der Innenseite des Rohrs nach Gleichung (3.33) berechnen:

$$Nu = \frac{\alpha_w d_p}{\lambda_g} \quad (3.33)$$

# 4 Chemische Gasphasenabscheidung

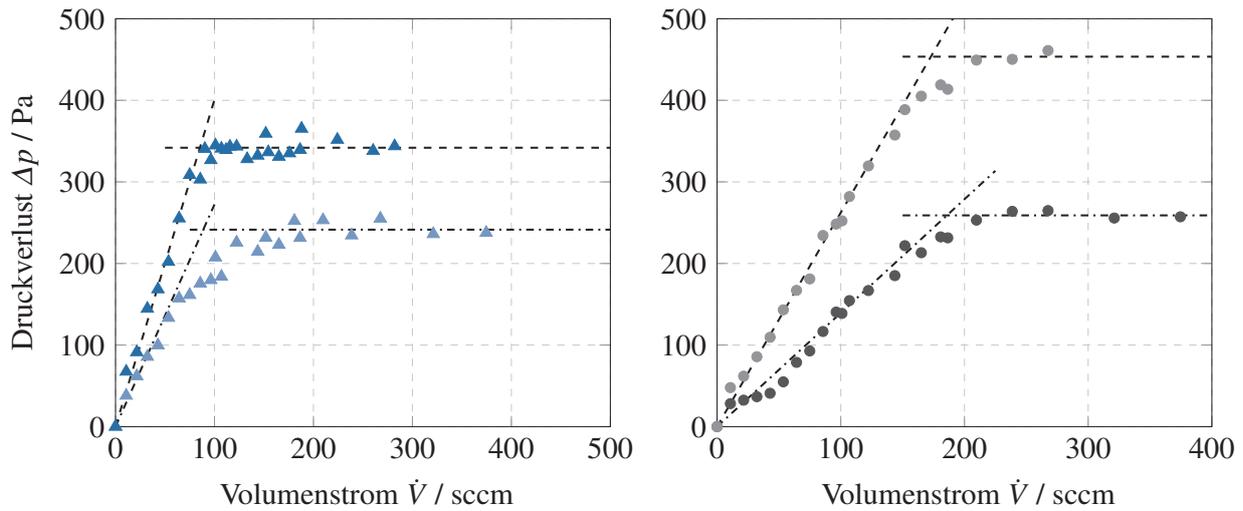
Dieses Kapitel wurde in Auszügen in englischer Sprache eingereicht:

- C. Schüler, F. Betzenbichler, C. Drescher, O. Hinrichsen, *The preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts via chemical vapor deposition in a fluidized-bed reactor*, Chemical Engineering Research and Design, 2018, 132, 303-312

## 4.1 Charakterisierung der Wirbelschicht

Um eine Wirbelschicht richtig betreiben zu können, müssen zuerst die Partikel, die verwendet werden sollen, charakterisiert werden. Eine wichtige Charakterisierung ist die Zuordnung der Partikel in die entsprechenden Geldart-Klassen [76]. Anschließend muss der Fluidisierungspunkt bestimmt werden, um mit seiner Hilfe den Betriebspunkt während der Beschichtung bestimmen zu können. Neben SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden auch MgO und TiO auf ihre Verwendbarkeit hin untersucht. Von den untersuchten Trägermaterialien konnten alle bis auf MgO der Gruppe A zugeordnet werden, die gute Fluidisierungseigenschaften aufweisen. Lediglich MgO liegt im Grenzgebiet zwischen der „Gruppe“ A und C (vgl. Kapitel. 2.4). MgO und TiO wiesen sehr hohe minimale Fluidisierungsgeschwindigkeiten auf, wodurch ihr Einsatz in der CVD-Anlage nicht möglich war. In Abbildung 4.1 werden die Druckverlustkurven von SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Befüllmengen dargestellt.

Hier zeigt sich, dass sich sowohl SiO<sub>2</sub> als auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sehr gut fluidisieren lassen. Durch die Verdoppelung der Füllmenge des Reaktors nimmt auch der Druckverlust proportional zu. Deutlich zu erkennen ist, dass der grafisch bestimmte Fluidisierungspunkt bei SiO<sub>2</sub> für beide Füllmengen identisch ist. Bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterscheiden sich diese leicht. Dies lässt sich auf fehlende Messungen bei hohen Volumenströme zurückführen, die aufgrund des beschränkten Differenzdruckmessbereichs nicht durchgeführt werden konnten. In Tabelle 4.1 sind die grafisch bestimmten minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeiten aus Abbildung 4.1 zusammengefasst und theoretisch berechneten Geschwindigkeiten gegenübergestellt. Wie man hier sehr gut erkennen



(a) Druckverlustkurve von SiO<sub>2</sub> im Wirbelbettreaktor bei unterschiedlichen Massen, 6 g (▲) und 12 g (▲).

(b) Druckverlustkurve von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Wirbelbettreaktor bei unterschiedlichen Massen, 6 g (●) und 12 g (●).

**Abbildung 4.1:** Vergleich der Druckverlustcharakteristiken von SiO<sub>2</sub> (a) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) beim Ausbilden der Wirbelschicht in der CVD-Anlage.

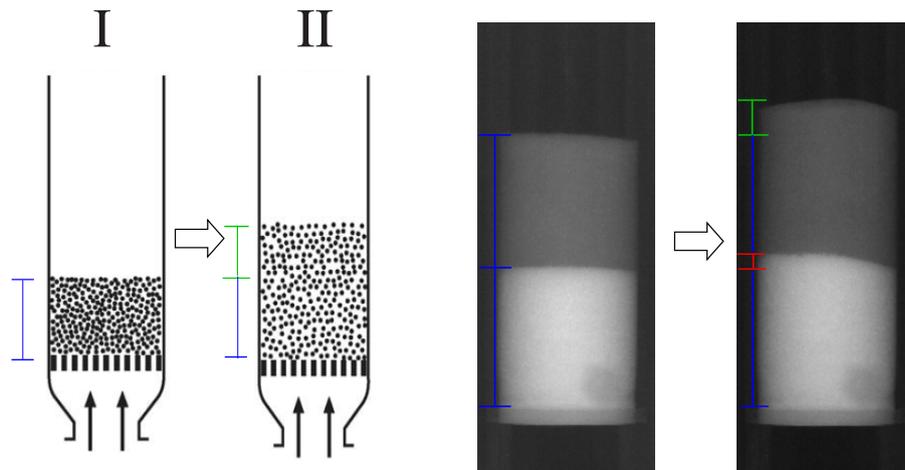
kann, sagen die Modelle von Wen [129] und Llop [130] die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit von SiO<sub>2</sub> sehr gut voraus. Das Modell von Adanez überschätzt diese jedoch [131].

**Tabelle 4.1:** Vergleich der experimentell gemessenen minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit mit theoretisch bestimmten minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeiten von Wen [129], Llop [130] und Adáneez [131].

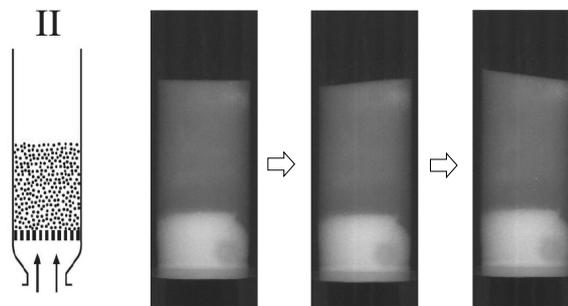
Fluidisierungsgas	Trägermaterial	$\bar{d}_p$ µm	Einwaage g	$\dot{V}_{mf,exp}$ sccm	$\dot{V}_{mf,theo}$ sccm		
					Wen [129]	Llop [130]	Adáneez [131]
Ar	SiO <sub>2</sub>	125	6	88,6	86,4	86,7	105,6
Ar	SiO <sub>2</sub>	125	12	85,3	86,4	86,7	105,6
Ar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150–200	6	185,8	148,8	149,3	181,9
Ar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150–200	12	172,8	148,8	149,3	181,9

Die in Abbildung 4.1b bestimmten Fluidisierungsgeschwindigkeiten weichen leicht voneinander ab. Dies kann durch eventuell unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen in der Füllmenge für den Reaktor herrühren.

Für eine genauere Untersuchung des Verhaltens der Wirbelschicht wurde diese mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera untersucht. Zur Erhöhung des Kontrastes wurde ein Teil des SiO<sub>2</sub> mit Kristallviolett eingefärbt.



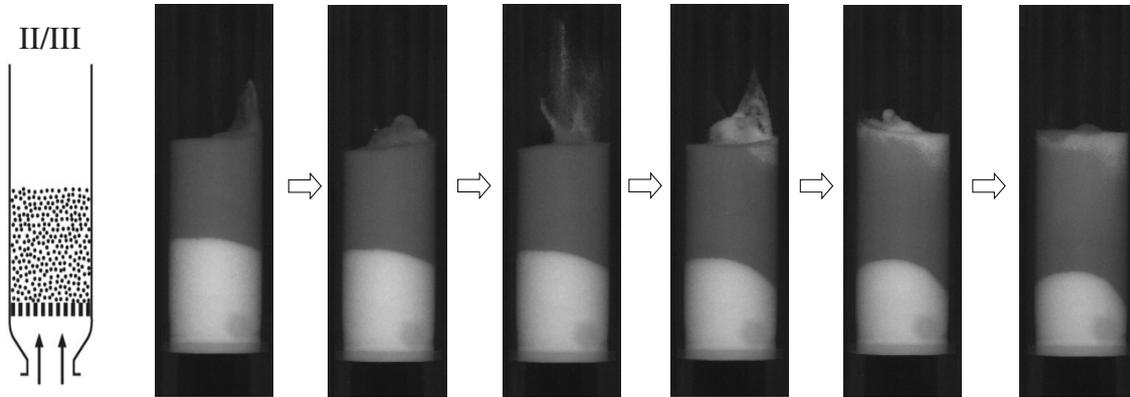
**Abbildung 4.2:** Ausdehnung des Festbetts und Übergang in ein Fließbett durch Erhöhung des Volumenstroms von ca. 40 auf 150 sccm [132].



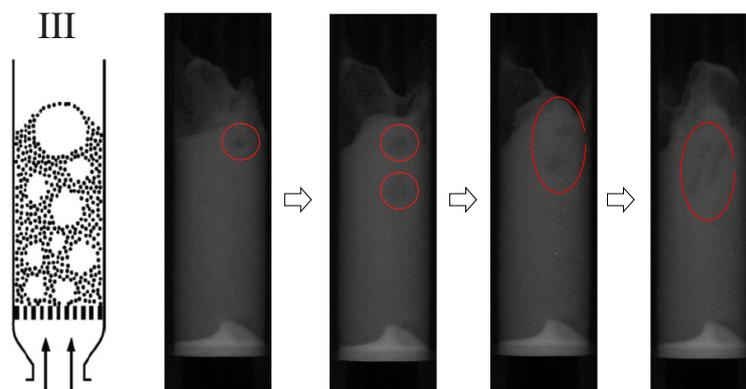
**Abbildung 4.3:** Ausbildung einer homogenen Wirbelschicht bei Erhöhung des Volumenstroms von 150 auf 350 sccm [132].

In Abbildung 4.2 ist das für Geldart-A-Pulver typische Ausdehnungsverhalten beim Übergang vom Festbett in ein Fließbett anhand von High-Speed-Kamera-Aufnahmen dargestellt. Zur besseren Darstellung ist auch das Verhalten schematisch abgebildet. Deutlich zu erkennen ist die Ausdehnung des Festbetts, die durch den zunehmenden Volumenstrom verursacht wird. Weiterhin ist eine deutliche Trennung beider Schichten zu erkennen, ohne dass sie sich vermischen. Durch einen weiteren Anstieg des Volumenstroms (siehe Abb. 4.3) beginnt das Bett zu fließen. Die Durchmischung beider Schichten lässt sich an der leichten Veränderung der Farbe am Kopf der Wirbelschicht erkennen. Hierbei fließt das Bett im Zentrum des Reaktors nach oben und am Rand wieder nach unten.

Durch eine weitere Erhöhung des Volumenstroms wird die Wirbelschicht weiter expandiert und es kommt zu ersten Blasenbildungen, die in Abbildung 4.4 anhand des Spritzens der Partikel am oberen Ende der Wirbelschicht erkennbar sind. Durch weiteres Erhöhen des Volumenstroms geht die blasenbildende Wirbelschicht in eine brodelnde Wirbelschicht über. Die Blasen sind in Abbildung 4.4 als dunkle Flecken zu erkennen und die Wirbelschicht wird stark durch die Blasen durchmischt.



**Abbildung 4.4:** Verschiedene Zustände des Fließbettes bei weiterer Erhöhung des Volumenstroms 350 auf 450 sccm [132].



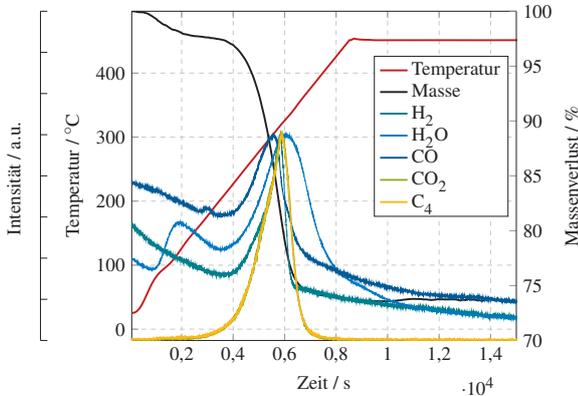
**Abbildung 4.5:** Ausbildung einer blasenbildende Wirbelschicht durch weitere Erhöhung des Volumenstroms von 450 auf 700 sccm [132].

Durch die Aufnahmen zeigt sich deutlich, dass eine homogene Wirbelschicht für die Beschichtung des Trägermaterials zu favorisieren ist. Eine blasenbildende Wirbelschicht hat den deutlichen Nachteil, dass durch die Blasen Precursormoleküle die Wirbelschicht passieren können, ohne mit dem Trägermaterial in Kontakt zu kommen.

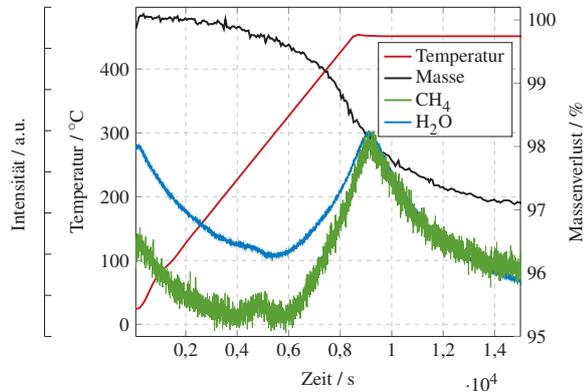
## 4.2 Charakterisierung des adsorbierten Precursors

Um die Beschichtung des Trägermaterials mit dem Nickelprecursor besser zu verstehen, wurde an mit NiCp<sub>2</sub> beschichtetem SiO<sub>2</sub> mehrere temperaturprogrammierte Versuche durchgeführt. Der erste Versuch ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Hier wurde das beschichtete SiO<sub>2</sub> zuerst unter O<sub>2</sub>-Atmosphäre (Abb. 4.6a) kalziniert und anschließend in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre reduziert (Abb. 4.6b). Beim Kalzinieren kommt es während des Aufheizen der Probe zu einem ersten Massenverlust bei 100 °C durch physisorbiertes H<sub>2</sub>O. Der zweite deutliche Massenverlust erfolgt ungefähr bei 300 °C. Hier beginnen die kohlenstoffhaltige Bestandteile des Precursors (Cyclopentadienylringe) mit dem O<sub>2</sub> zu reagieren und es entstehen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O als Verbrennungsprodukte. Daneben desorbieren auch noch länger-kettige Kohlenstoff Spezies (C<sub>4</sub>, CO/C<sub>3</sub>). Das H<sub>2</sub>-Signal lässt sich durch die Oxidation des Ni durch H<sub>2</sub>O erklären, da das H<sub>2</sub>-Signal etwas zeitverzögert zum H<sub>2</sub>O-Signal durchbricht. Jedoch konnten keine C<sub>5</sub>-Moleküle erkannt werden, die für eine Desorption des Cyclopentadienyls sprechen würde. Anschließend an das TPO-Experiment wurde die Probe in H<sub>2</sub> reduziert. Wie man gut in Abbildung 4.6b sehen kann, kommt es nur zu einem deutlichen Massenverlust bei circa 380 °C. Dieser wird durch die Reduktion des NiO verursacht, welches durch das entstandene H<sub>2</sub>O erkennbar ist. Gleichzeitig kann auch CH<sub>4</sub> detektiert werden. Das Auftreten von CH<sub>4</sub> lässt sich dadurch erklären, dass beim Kalzinieren Teile des kohlenstoffhaltigen Precursors in die Kristallstruktur eingebaut wurden. Durch das Reduzieren wird der eingebaute Kohlenstoff wieder freigesetzt und reagiert an den Nickeloberflächen zusammen mit dem H<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub>. *Brissonneau et al.* konnte bei der Untersuchung der Zersetzung von NiCp<sub>2</sub> zeigen, dass das CH<sub>4</sub> durch Kohlenstoff hervorgerufen wird, welches beim Zersetzen des Precursors ins NiO eingebaut wurde [65, 66]. In Abbildung 4.7 ist die temperaturprogrammierte Desorption mit anschließender Reduktion dargestellt. Ähnlich wie bei der temperaturprogrammierten Oxidation in Abbildung 4.6a kommt es auch bei der Desorption zu einer ersten Gewichtsabnahme durch freiwerdendes physisorbiertes H<sub>2</sub>O bei 100 °C. Im Anschluss daran beginnt bei 300 °C die Desorption der kohlenstoffhaltigen Bestandteile des Nickelprecursors (C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Moleküle). Das CO<sub>2</sub>-Signal kommt wahrscheinlich durch den geringen O<sub>2</sub>-Gehalt im verwendeten Ar. Hierbei entsteht wie in Abbildung 4.6a neben CO<sub>2</sub> auch H<sub>2</sub>O, welches das Ni zu NiO oxidieren kann, und das dabei freigesetzte H<sub>2</sub> reagierte am nicht-oxidierten Ni mit CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub>. Jedoch konnten auch hier keine C<sub>5</sub>-Moleküle beobachtet werden. Die Reduktion (Abbildung 4.7b) zeigt zwei H<sub>2</sub>-Signale. Das erste H<sub>2</sub>O-Signal ist bei 150 °C erkennbar. Simultan entsteht dabei auch eine kleine Menge

CH<sub>4</sub>. Das zweite deutliche Reduktionssignal entsteht um 450 °C. Gleichzeitig zum H<sub>2</sub>O-Signal lässt sich auch CH<sub>4</sub> nachweisen. Diese Signale werden wahrscheinlich durch unterschiedliche Kohlenstoffarten auf dem Katalysator hervorgerufen.

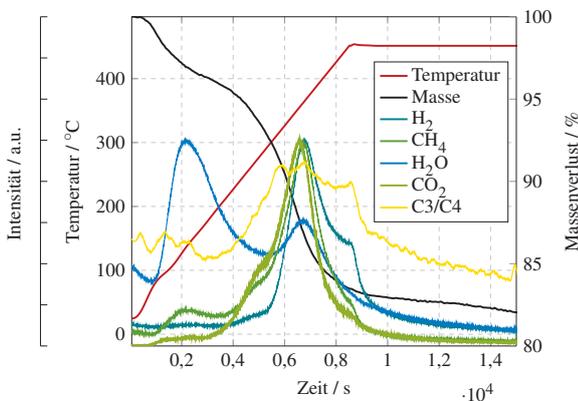


(a) Temperaturprogrammierte Oxidation eines unkalzinierten CVD-Katalysators.

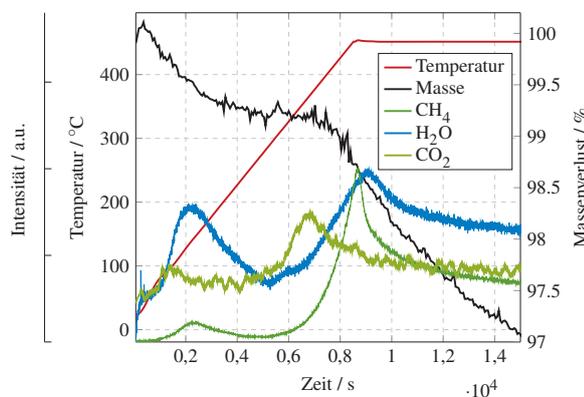


(b) Temperaturprogrammierte Reduktion des in Abbildung 4.6a kalzinierten Katalysators.

**Abbildung 4.6:** Temperaturverlauf, Massenverlust und Massenspektren bei der temperaturprogrammierten Oxidation mit anschließender Reduktion von NiCp<sub>2</sub> beschichtetem SiO<sub>2</sub>.



(a) Temperaturprogrammierte Desorption eines unkalzinierten CVD-Katalysators.

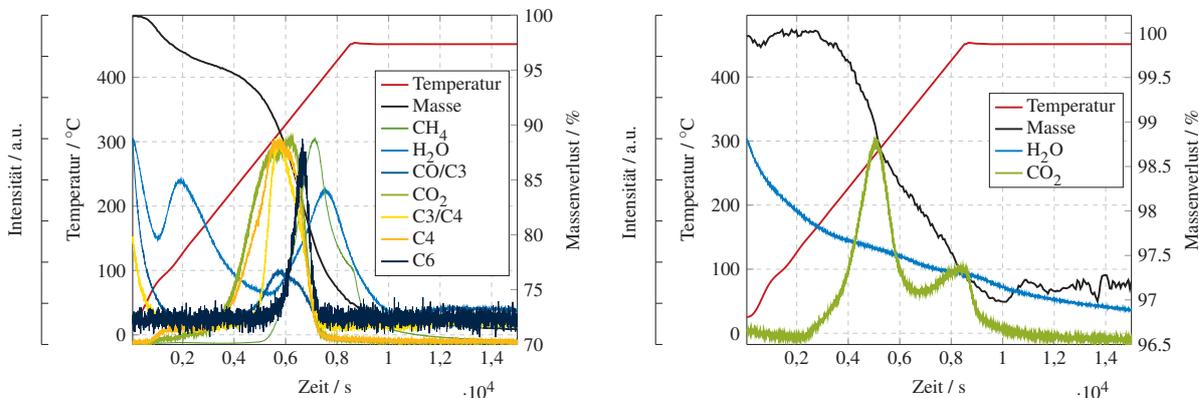


(b) Temperaturprogrammierte Reduktion des in Abbildung 4.7a kalzinierten Katalysators.

**Abbildung 4.7:** Temperaturverlauf, Massenverlust und Massenspektren bei der temperaturprogrammierten Desorption mit anschließender Reduktion von NiCp<sub>2</sub> beschichtetem SiO<sub>2</sub>.

In der folgenden Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse der Reduktion mit anschließender Oxidation des beschichteten Trägermaterials dargestellt. In Abbildung 4.8a ist die Reduktion des unkalzinierten Katalysators dargestellt. Wie zuvor kommt es auch hier bei 100 °C zu einem ersten Massenverlust, der durch freiwerdendes H<sub>2</sub>O hervorgerufen wird. Danach kommt es zwischen 250 bis 400 °C zu einem zweiten Massenverlust. Hierbei werden neben C3-, C4- auch das erste Mal C6-Moleküle beobachtet. Darüber hinaus lässt sich auch ein CO<sub>2</sub>-Signal, welches mit steigender Temperatur durch ein CH<sub>4</sub> abgelöst wird, erkennen. Zusammen mit dem

H<sub>2</sub>O-Signal lässt sich hier vermuten, dass Teile der Liganden am Nickel zu Methan umgesetzt werden. Anschließend wurde die reduzierte Probe einer temperaturprogrammierten Oxidation unterzogen. Die Ergebnisse lassen sich in Abbildung 4.8b betrachten.



(a) Temperaturprogrammierte Reduktion eines unkalzinierten CVD-Katalysators.

(b) Temperaturprogrammierte Oxidation des in Abbildung 4.8a kalzinierten Katalysators.

**Abbildung 4.8:** Temperaturverlauf, Massenverlust und Massenspektren bei der temperaturprogrammierten Reduktion mit anschließender Oxidation von NiCp<sub>2</sub> beschichtetem SiO<sub>2</sub>.

Deutlich zu erkennen ist das Fehlen eines deutlichen H<sub>2</sub>O-Signals. Jedoch gibt es zwei klar voneinander getrennte CO<sub>2</sub>-Signale, die die Präsenz zweier unterschiedlicher Kohlenstoffarten auf der Katalysatoroberfläche andeuten. *Pugmire et al.* [64] untersuchte die Desorption von NiCp<sub>2</sub> von Ag(100). Hierbei konnten sie C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>5</sub>-Moleküle bei der Desorption von NiCp bei 230 °C nachweisen. *Welipitiya et al.* untersuchte ebenfalls die Wechselwirkung von NiCp<sub>2</sub> mit Cu(100) und Ag(100) [63]. Sie zeigten dabei, dass, abhängig vom gewählten Desorptionsweg, es zu einer Dissoziation der Cp-Liganden kommen kann. Da bei den durchgeführten TG-Experimenten keine C<sub>5</sub>-Moleküle beobachtet werden konnten, kann gefolgert werden, dass der Beschichtungsprozess in der Wirbelschicht ein dissoziativer Prozess ist.

### 4.3 Plackman-Burman-Versuchsplan – Identifikation der wichtigsten Versuchsparameter

Im Anschluss an die Charakterisierung der Wirbelschicht sowie des Precursors sollen die wichtigsten Parameter für eine gleichmäßige und hohe Beladung des SiO<sub>2</sub> aus dem Pool der möglichen Versuchsparameter identifiziert werden. Hierzu wird auf einen Screening-Versuchsplan nach *Plackett und Burman* mit der Auflösung III zurück gegriffen, um eine erste Einschätzung

zu erhalten [81]. Die zur Auswahl stehenden Parameter sind: Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , Precursormenge  $m_p$ ,  $\frac{u_{Fluid}}{u_{Sättiger}}$ ,  $\frac{u}{u_{mf}}$  und Beschichtungsdauer  $t$ . Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über die für die Versuche eingestellten Parameter und der erzielten Beladung an Ni.

**Tabelle 4.2:** Übersicht über die für das Screening verwendeten Versuchsparameter sowie die erzielte Beladung  $y_1$ .

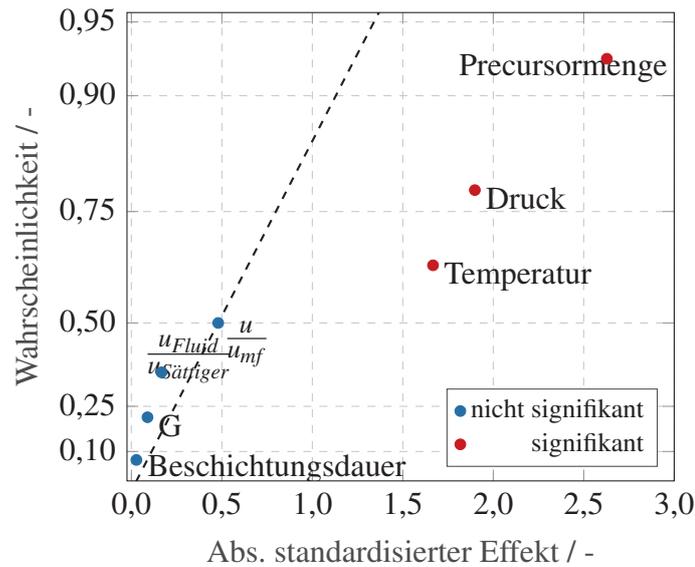
s	$T$ °C	$p$ mbar	$m_p$ mg	$\dot{V}_{Fluid}/\dot{V}_S$ -	$t$ min	$\dot{V}/\dot{V}_{mf}$ -	$y_1$ wt%
1	180	800	169	2	30	2	3,30
2	180	950	33	4	30	2	0,88
3	100	950	169	2	240	2	0,80
4	180	800	169	4	30	4	3,30
5	180	950	33	4	240	2	0,70
6	180	950	169	2	240	4	2,30
7	100	950	169	4	30	4	0,10
8	100	800	169	4	240	2	3,20
9	100	800	33	4	240	4	0,60
10	180	800	33	2	240	4	0,90
11	100	950	33	2	30	4	0,50
12	100	800	33	2	30	2	0,50

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der Signifikanzanalyse durch Minitab<sup>®</sup> 17 zusammengefasst. Anhand des  $p_E$ -Wertes ist deutlich die Abstufung der Signifikanz der einzelnen Parameter erkennbar. Dieselbe Reihenfolge findet sich auch im Halbwahrscheinlichkeitsnetz der Abbildung 4.9 wieder. Aufgrund der Schwierigkeit mit dem Handling des Precursors und der daraus resultierenden geringen Beladungsmenge musste das Konfidenzintervall bei der Auswertung auf 80 % abgesenkt werden. Mithilfe des Wahrscheinlichkeitsnetzes lässt sich die Reihenfolge der wichtigsten Parameter bestimmen.

**Tabelle 4.3:** Ergebnisse der Signifikanzanalyse mit Minitab<sup>®</sup> 17.

	$T$	$p$	$m_p$	$\dot{V}_{Fluid}/\dot{V}_S$	$t$	$\dot{V}/\dot{V}_{mf}$
E	0,9467	-1,0867	1,4867	0,80	-0,0133	-0,28
$t_E$	1,76	-2,02	2,77	0,15	-0,02	-0,52
$p_E$	0,153	0,113	0,050	0,889	0,981	0,630

Zum Schluss der Auswertung des Plackett-Burman-Versuchsplans soll in der Abbildung 4.10 auf die Haupteffekte eingegangen werden. Ähnlich zur Reihung der im Wahrscheinlichkeitsnetz verhält sich der Haupteinfluss der Versuchsparameter auf die Zielgröße. Je größer die Abweichung der Gerade von der Horizontalen ist, desto signifikanter ist dieser Parameter. Durch die Steigung lässt sich auch die Richtung des Einflusses werten. Da sowohl Precursormenge als



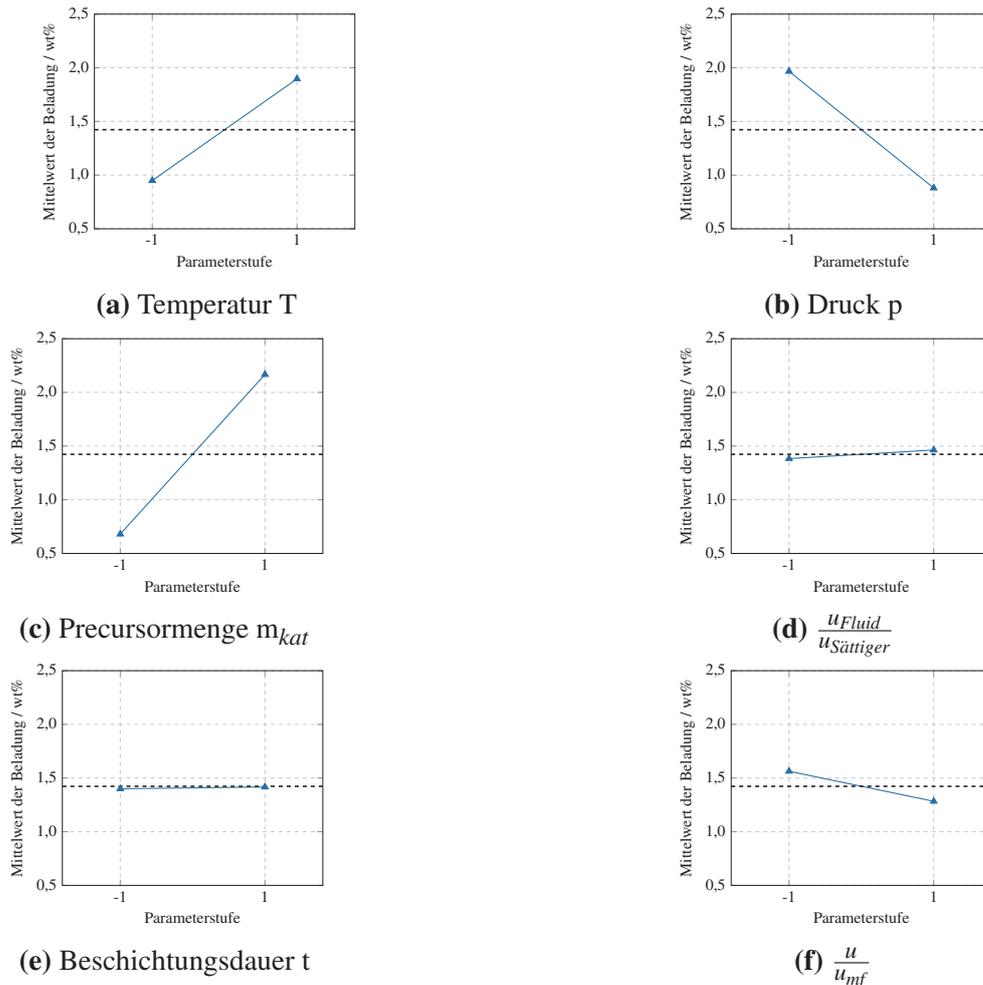
**Abbildung 4.9:** Darstellung des absoluten Effekts in einem halbnormalen Wahrscheinlichkeitsnetz.

auch Temperatur eine positive Steigung besitzen, nimmt demzufolge die Beladung zu. Der Druck hingegen zeigt eine negative Steigung, was eine Abnahme der Beladung mit steigendem Druck bedeutet.

## 4.4 Statistische Versuchsplanung

Durch die in Abschnitt 4.3 durchgeführten Versuche konnte die Anzahl der zu untersuchten Parametern bei der Beschichtung in der Wirbelschicht stark reduziert werden. So werden im Folgenden nur die Parameter Beschichtungstemperatur  $T$ , Beschichtungsdruck  $p$  und Beschichtungsdauer  $t$  berücksichtigt. Um eine gleichbleibende Beladung zu erzielen, musste die Precursormenge, die in Abschnitt 4.3 als signifikant identifiziert wurde durch die Beschichtungsdauer ersetzt werden. Durch Vorversuche und ein besseres Handling mit dem Precursor, wodurch höhere Beladungen erzielt werden konnten, hat sich gezeigt, dass bei einer genügend großen Precursormenge die Beschichtungsdauer einen deutlichen Einfluss auf die Endbeladung des Trägermaterials hat. In der nachfolgenden Tabelle 4.4 sind die Einstellung für die einzelnen Versuche nochmal in nicht-codierter Schreibweise zusammengefasst.

Mit der in Tabelle 4.4 zusammengefassten Ergebnisse lässt sich mithilfe von Minitab<sup>®</sup> 17 und dem in Kapitel 2.5.2 angenommenen Modell die Effekte der Parameter auf die Zielgröße bestimmen. Ein Haupteffekt ist vorhanden, wenn sich die Mittelwerte beider Parameterstufen deutlich voneinander unterscheiden. Dies zeigt sich an einer von der Horizontalen abweichenden Gerade. In Abbildung 4.11 trifft dies für alle drei gewählten Parameter zu. Jedoch liegt



**Abbildung 4.10:** Übersicht der Haupteffekte der Versuchsparameter des Plackett-Burman-Versuchsplans auf die Beladung der synthetisierten Ni-Katalysatoren.

es nahe, dass die Haupteffekte mit weiteren Wechselwirkungen der Versuchsparameter verschmiert sind. Dies deuten die gekrümmten Kurven bei der Temperatur und dem Beschichtungsdruck an. Darüber hinaus zeigen sowohl die Temperatur als auch die Beschichtungsdauer ein deutliches Maximum. Nach Überschreiten dieses Maximums nimmt die spezifische Metalloberfläche sowohl für steigende Temperaturen wie auch längere Beschichtungszeiten deutlich ab. Dies wird wahrscheinlich durch Sintereffekte während des Beschichtens verursacht. Aufgrund der Tatsache, dass sowohl die Beschichtungstemperatur wie auch die Beschichtungsdauer einen ähnlichen Verlauf mit einem Maximum zeigen, ist das Vorhandensein einer Wechselwirkung sehr wahrscheinlich. Daher ist es nicht möglich, die Haupteffekte zu interpretieren, so lange die Parameterwechselwirkungen und ihr Einfluss auf die Haupteffekte unbekannt sind. Jedoch kann der Verlauf der spezifischen Metalloberfläche für den Beschichtungsdruck durch eine Gerade angenähert werden. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, die Steigung der Gerade als Maß für den Einfluss auf die Zielgröße zu verwenden. Mit zunehmender Steigung nimmt entsprechend auch der Effekt zu. Die Mittelwerte der Zielgröße variieren deutlich im untersuchten Parameterraum. Dies zeigt, dass die gewählten Haupteffekte signifikant und entsprechend nicht

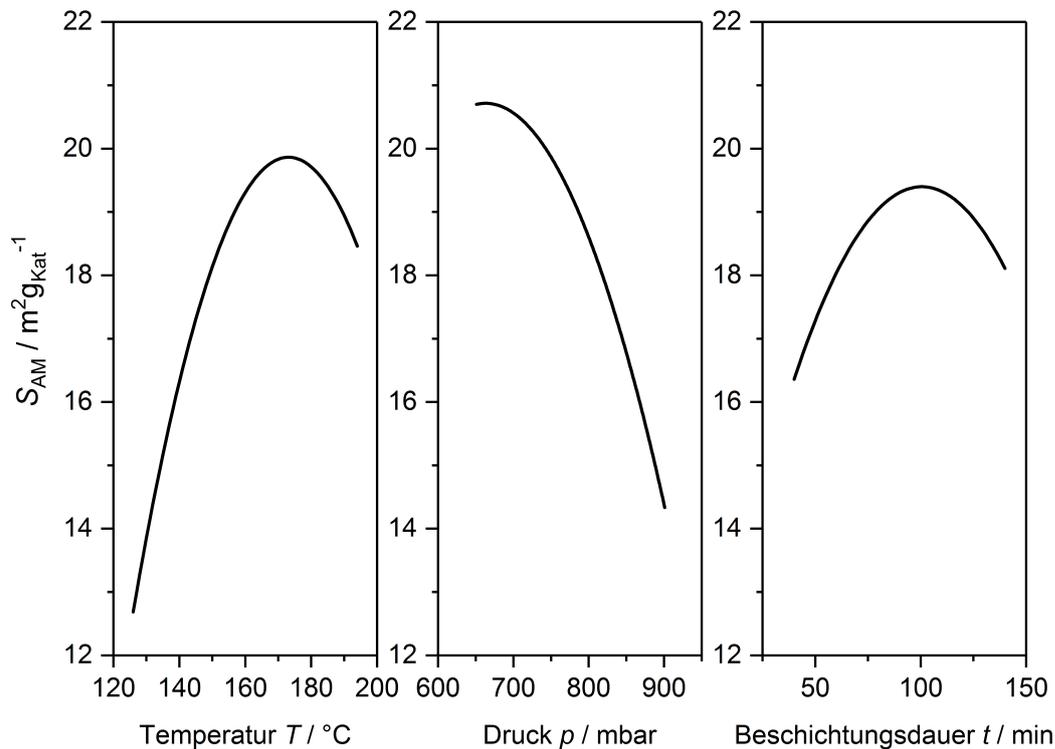
**Tabelle 4.4:** Übersicht über die für den CCD-Versuchsplan verwendeten Versuchsparameter sowie die erzielte spezifischen Metalloberflächen, Dispersionen, Kristallitgrößen und Ni-Beladungen.

s	$T$ / °C	$p$ / mbar	$t$ / min	$S_{AM}$ / $m^2 g_{Kat}^{-1}$	$D$ / %	$d_{kris}$ / nm	Ni-Beladung / wt%
1	180	700	60	13,3	32,16	3,15	6,20
2	126	775	90	9,1	24,39	4,15	5,58
3	160	775	90	21,9	30,81	3,28	10,70
4	160	901	90	19,9	32,84	3,08	9,11
5	160	775	90	19,8	29,71	3,41	10,00
6	140	700	120	16,2	27,85	3,63	8,71
7	160	775	90	19,1	32,46	3,12	8,83
8	160	775	40	17,1	30,52	3,32	8,43
9	160	775	90	21,5	35,74	2,81	9,04
10	140	700	60	13,4	27,10	3,73	7,43
11	160	775	90	14,6	28,37	3,57	7,73
12	140	850	120	16,6	27,32	3,70	9,13
13	180	700	120	17,3	27,47	3,68	9,45
14	160	649	90	17,0	30,63	3,30	8,34
15	160	775	90	21,3	30,88	3,28	10,35
16	180	850	120	19,5	28,65	3,53	10,19
17	160	775	140	13,9	28,40	3,56	7,32
18	140	850	60	21,2	35,87	2,82	8,86
19	180	850	60	17,6	31,87	3,17	8,26
20	194	775	90	18,3	33,31	3,56	8,25

zu vernachlässigen sind. Rückschlüsse auf mögliche Interaktionen zwischen den Haupteffekten (Wechselwirkung) können an dieser Stelle noch nicht gezogen werden.

Das Wechselwirkungsverhalten zweier Parameter lässt sich durch den Verlauf der Zielgröße beschreiben. Eine Wechselwirkung liegt vor, wenn die Kurvenschar keinen parallelen Verlauf zeigt [79, 80]. Abbildung 4.12 zeigt die Wechselwirkung der drei Versuchsparameter. Für die Wechselwirkung von  $p \cdot T$  und  $p \cdot t$  zeigt sich, dass die Kurvenschar als parallel angenommen werden kann. Hierdurch ergibt sich, dass diese Wechselwirkungen vernachlässigt werden können.

Für die Wechselwirkung  $t \cdot T$  ergibt sich ein nicht-paralleler Trend der Kurvenschar. Dies zeigt, dass die Wechselwirkung dieses Parameterpaars nicht zu vernachlässigen ist. Der Einfluss auf die spezifische Metalloberfläche lässt sich dadurch erklären, dass die Ni-Kristalle mit steigender Temperatur zum Sintern neigen. Mit zunehmenden Beschichtungszeiten wird dieser Effekt weiter verstärkt und die spezifische Metalloberfläche nimmt stärker ab. Die Größe der Wechselwirkung kann durch Quantifizierung des Effekts abgeschätzt werden. Hierbei gibt der absolute Wert des Effekts die Bedeutung der Wechselwirkung wieder und das algebraische Vorzeichen die Richtung, in die die Wechselwirkung wirkt. Um die Ergebnisse der Haupteffekt-

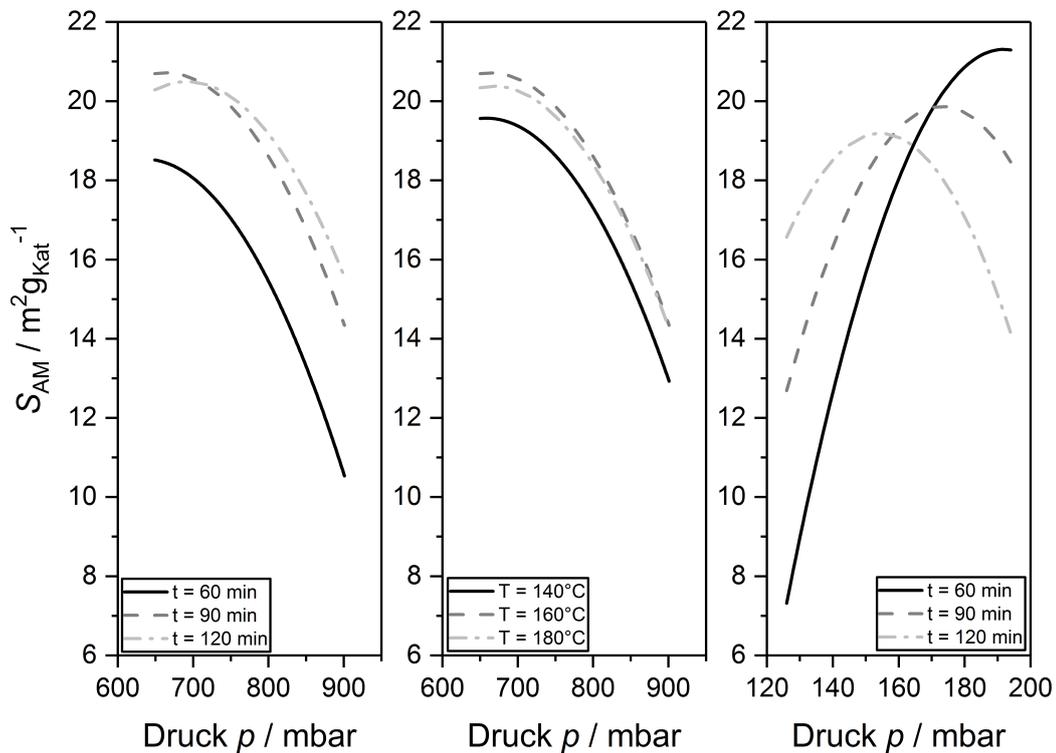


**Abbildung 4.11:** Übersicht über die Haupteffekte der Versuchsparameter Temperatur, Druck und Beschichtungsdauer mit der aktiven Metalloberfläche als Antwortfunktion.

und Wechselwirkungsdiagramme zu bestätigen, wurde eine Varianzanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Aufgrund der sehr kleinen p-Werte ( $< 0,005$ ) zeigen die Faktoren  $p$ ,  $T$  sowie die Kombination aus  $t \cdot T$  statistisch signifikante Effekte auf die spezifische Metalloberfläche.

**Tabelle 4.5:** Übersicht der Varianzanalyse (ANOVA) für die spezifische Metalloberfläche.

Terme	Effekt	95 %-Konfidenzintervall (min ; max)	t-Werte	p-Werte
Konstante		17,86 ; 21,228	25,51	0,000
$T$	5,72	1,141 ; 4,576	3,66	0,004
$p$	-6,28	-4,857 ; -1,421	-4,02	0,002
$t$	1,84	-0,799 ; 2,637	1,18	0,264
$T^2$	-7,31	-6,55 ; -0,77	2,78	0,018
$p^2$	-3,59	-4,69 ; 1,09	-1,37	0,199
$t^2$	-4,22	-5,00 ; 0,78	-1,61	0,136
$t \cdot T$	-13,63	-10,59 ; 3,04	-3,97	0,002



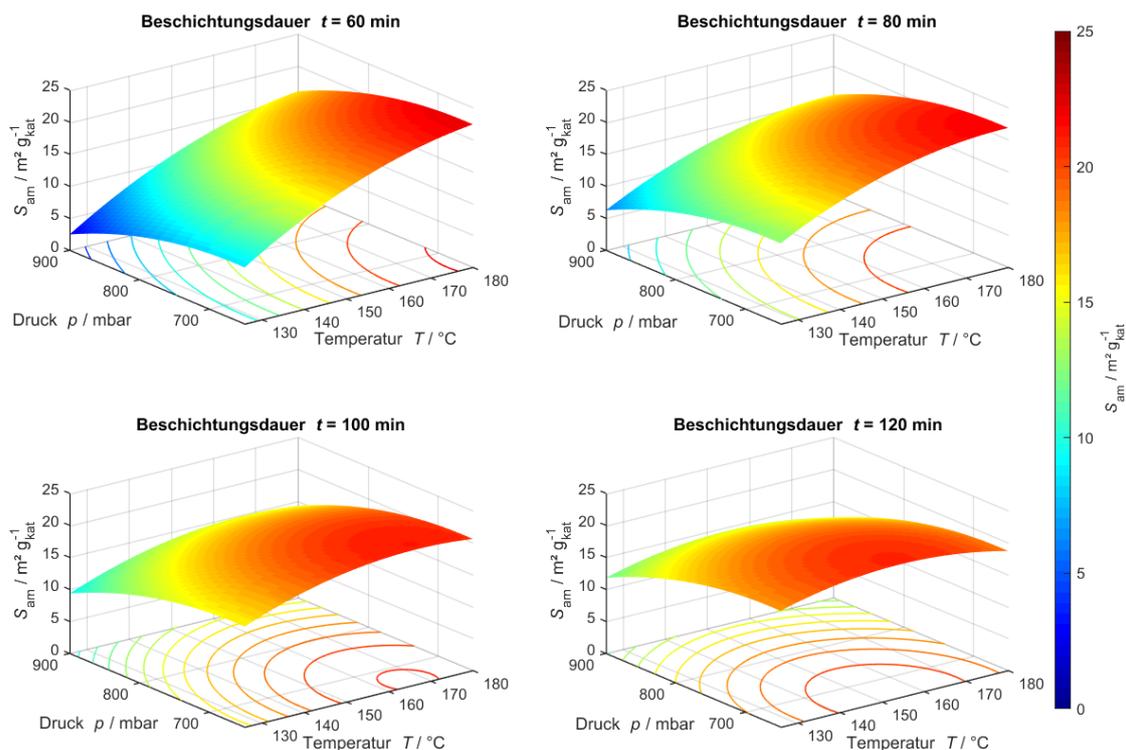
**Abbildung 4.12:** Wechselwirkungsdiagramm der in den Versuchen variierten Parameter und dessen Einfluss auf die aktive Metalloberfläche.

Aus den präsentierten Ergebnissen der ANOVA Analyse lässt sich folgendes Regressionsmodell für die spezifische Metalloberfläche ableiten:

$$S_{AM} = -191,5 + 0,150 \cdot p + 1,48 \cdot T + 0,81 \cdot t - 0,000113 \cdot p^2 - 0,00323 \cdot T^2 - 0,000829 \cdot t^2 - 0,00401 \cdot T \cdot t \quad (4.1)$$

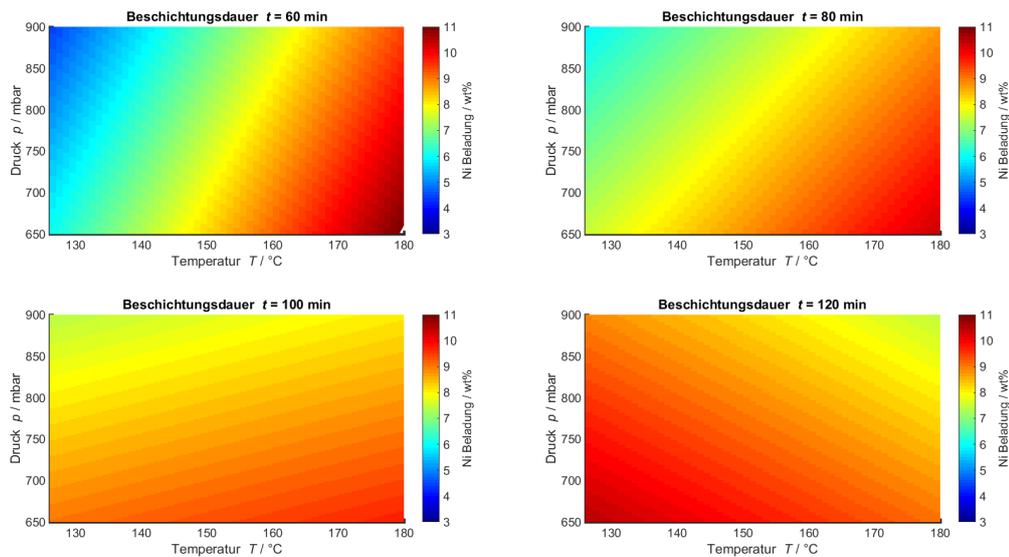
Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  des Modells in Gleichung 4.1 lässt sich zu 0,84 bestimmen. Dies bedeutet, dass das gefundene Modell die experimentellen Daten der spezifischen Metalloberfläche in einem angemessenen Rahmen wiedergeben kann. Die Residuen des Modells sind im Anhang in Abbildung A.1 dargestellt. Um die Vorhersagegenauigkeit des Modells weiter zu verbessern, wären weitere Versuche notwendig. Dies würde bedeuten, dass man den Versuchsplan ein zweites Mal durchlaufen lässt. Mithilfe des Modells ist es nun möglich, sogenannte Wirkungsflächendiagramme zu erzeugen. Mit diesen Diagrammen lässt sich graphisch der Einfluss unterschiedlicher Parameter und Parameterkombinationen auf die Zielgröße bestimmen. Abbildung 4.13 zeigt die Veränderung der spezifischen Metalloberfläche in Abhängigkeit der Versuchsparameter bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten. Für kurze Beschichtungszeiten ( $t = 60 \text{ min}$ ) zeigt sich eine starke Abhängigkeit der spezifischen Metalloberfläche von der Temperatur sowie des Drucks. Bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen bildet sich

eine geringe spezifische Metalloberfläche aus. Dies wird dadurch hervorgerufen, dass bei dieser Parameterkombination der Dampfdruck des  $\text{NiCp}_2$  gering ist. Hierdurch kann nur eine relativ geringe Menge an Ni auf dem Trägermaterial abgeschieden werden, womit sich die geringe spezifische Metalloberfläche ergibt. Durch Erhöhung der Temperatur steigt der Dampfdruck des Precursors an und die spezifische Metalloberfläche steigt. Jedoch konzentriert sich hier der Bereich, bei der hohe Metalloberflächen erreicht werden können, auf einen relativ geringen Bereich. Lässt man die Beschichtung lange laufen ( $t = 120 \text{ min}$ ), ändert sich das Bild deutlich. Der geringe Dampfdruck bei niedrigen Temperaturen wird durch die längeren Beschichtungszeiten kompensiert, so dass auch hier höhere spezifische Metalloberflächen erreicht werden können. Der Bereich der höchsten spezifischen Metalloberflächen befindet sich immer noch bei niedrigen Beschichtungsdrücken, jedoch wandert dieser von sehr hohen Temperaturen zu moderat hohen Temperaturen. Die Kombination aus langen Beschichtungszeiten und Temperaturen wirken aufgrund von auftretenden Sintervorgängen negativ auf die spezifische Metalloberfläche aus.



**Abbildung 4.13:** Wirkungsflächendiagramm des Regressionsmodells. Die Graphen zeigen den Einfluss der Versuchsparameter in Abhängigkeit unterschiedlicher Beschichtungszeiten auf die spezifische Metalloberfläche des Katalysators.

Abbildung 4.14 veranschaulicht den Zusammenhang der erzielten Beladung von den Syntheseparametern. Vor allem bei kurzen Beschichtungszeiten ( $t = 60 \text{ min}$ ) ist die Abhängigkeit der erreichbaren Metallbeladung von den gewählten Syntheseparametern deutlich erkennbar.



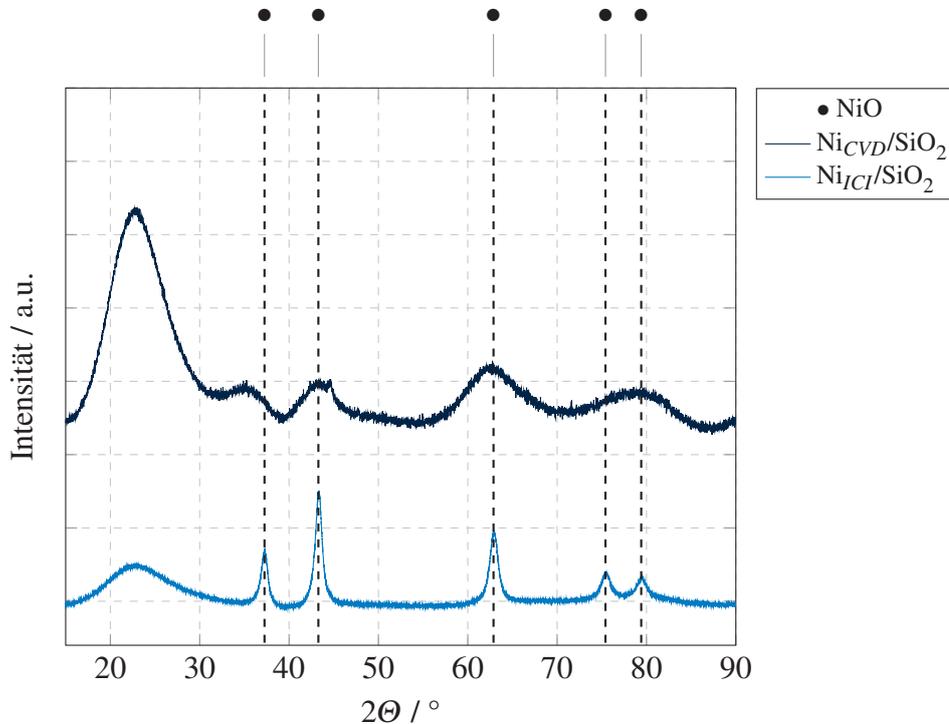
**Abbildung 4.14:** Ni-Beladung der in der Wirbelschicht hergestellten Katalysatoren und ihr Zusammenhang mit den Syntheseparametern.

Somit lässt sich die katalytische aktive Oberfläche des Katalysators zum einen durch die Menge des abgeschiedenen Metalls steuern, zum anderen durch weitere Einflüsse wie Sinterprozesse während der Beschichtung sowie durch Variation der Kalzinierbedingungen.

## 4.5 Chemophysikalische Charakterisierung und katalytische Aktivität der CVD-Katalysatoren

Ziel dieses Abschnittes ist die mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestellten Katalysatoren auf ihre chemophysikalischen Eigenschaften und ihrer Aktivität in der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden an den Katalysatoren Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Ein Vergleich zwischen einem mittels trockener Imprägnierung (ICI, engl. incipient wetness impregnation) und einem CVD-Katalysator ist in Abbildung 4.15 abgebildet. Der relative Intensitätsunterschied zwischen den Diffraktogrammen lässt sich dadurch erklären, dass die Aufnahme für den CVD-Katalysatoren eine Aufnahmedauer von 4 h hatte, wohingegen der imprägnierte Katalysator nur 30 min bestrahlt wurde. Zuerst lässt sich bei beiden Katalysatoren die charakteristischen Reflexe für NiO erkennen. Diese sind bei  $37,254^\circ$  für (111),  $43,286^\circ$  für (200),  $62,878^\circ$  für (220),  $75,414^\circ$  für (311) und  $79,407^\circ$  für (222). Der bei beiden Katalysatoren deutlich zu erkennende breite Reflex bei ungefähr  $23^\circ$  wird durch das Trägermaterial  $\text{SiO}_2$  hervorgerufen. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Katalysatoren besteht bei der Form und Intensität der Reflexe des NiO. Während die Reflexe beim CVD-Katalysator breit und relativ schwach sind, sind sie beim imprägnierten Katalysator scharf und schmal. Dies zeigt,

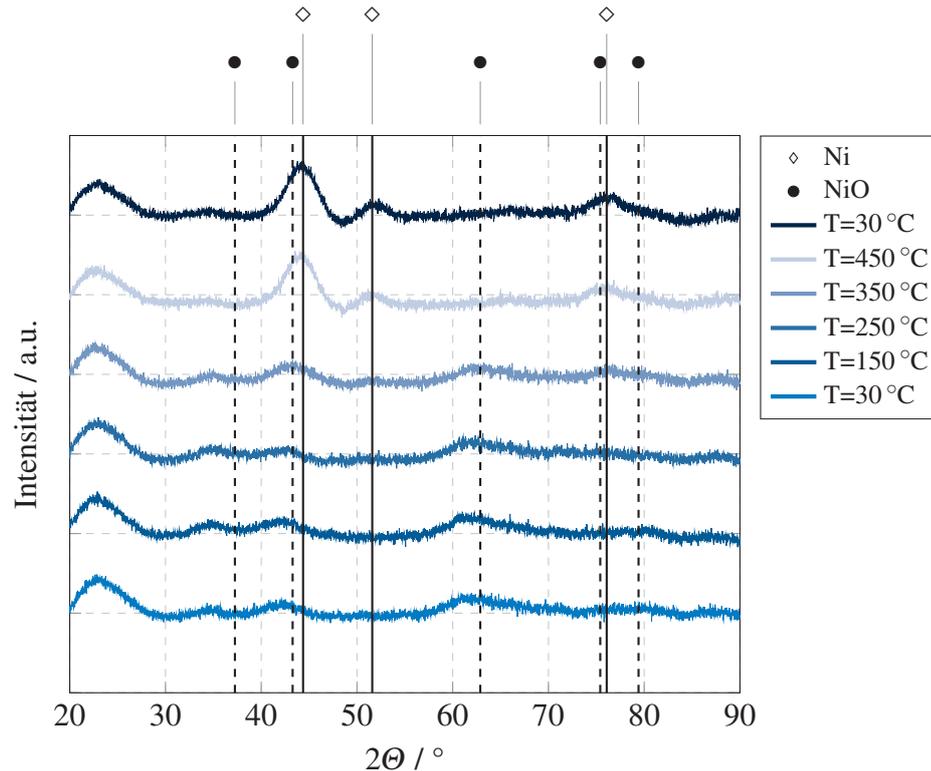
dass die Kristallite, die durch die CVD hergestellt wurden, klein und fein dispers auf der Katalysatoroberfläche vorliegen. Hingegen entstehen durch die Imprägnierung große und kaum disperse Kristallite.



**Abbildung 4.15:** Vergleich der Kristallstruktur zweier Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) und trockener Imprägnierung (IWI) einer Ni-Nitratlösung hergestellt wurden.

Abbildung 4.16 zeigt eine *in-situ* XRD-Studie eines CVD-Katalysators, der unter einer 10 % H<sub>2</sub> Atmosphäre mit 3 K min<sup>-1</sup> in mehreren Stufen auf 450 °C aufgeheizt wurde. Hierbei wurde je Stufe ein Diffraktogramm aufgenommen und eines am Ende des Temperaturprogramms. Bis zu einer Temperatur von 250 °C liegt Ni trotz reduzierender Atmosphäre als Oxid auf der Oberfläche des Katalysators vor. Bei 350 °C kann man die veränderte Kristallstruktur des Katalysators beobachten, bei dem sich das NiO zu Ni umwandelt. Demnach wandelt sich das NiO zwischen 250 °C und 350 °C um. Eine genauere Eingrenzung lässt sich mittels XRD hier nicht machen, jedoch bestätigt die TPR in Abbildung 4.6b diesen Befund und liefert einen genauen Wert der einsetzenden Reduktion mit circa 325 °C. Bei Erreichen von 450 °C ist die Reduktion vollständig abgeschlossen und es lassen sich keine Unterschiede mehr zwischen der Probe bei 450 °C und der wieder abgekühlten Probe erkennen.

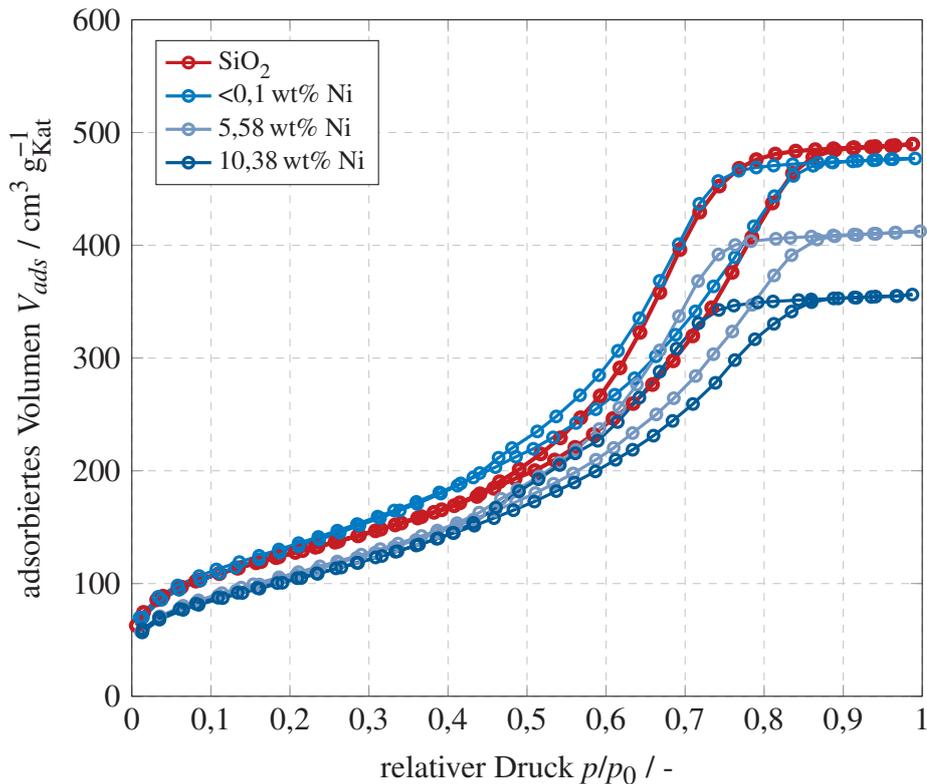
Die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials SiO<sub>2</sub> von der Ni-Beladung fasst Abbildung 4.17 zusammen. Das untersuchte Trägermaterial zeigt den typischen Isothermenverlauf für eine mesoporöse Porenstruktur, die durch eine deutliche Hysterese gekennzeichnet ist [54]. Durch die Beschichtung wird das maximal adsorbierte N<sub>2</sub>-Volumen reduziert, welches gleich einer Reduktion der spezifischen Oberfläche gleich zu setzen ist. Einen direkten



**Abbildung 4.16:** *in-situ* XRD einer temperaturprogrammierten Reduktion eines CVD-Katalysators.

Einfluss auf die Porenstruktur durch die Beladung mit Ni konnte nicht nachgewiesen werden. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Beladung und einer Verringerung des mittleren Porendurchmessers konnte ebenso nicht festgestellt werden. Das Trägermaterial besitzt einen Porendurchmesser von 5,9 nm. Die Katalysatoren zeigen mit steigender Beladung Porenradien von 6,1 nm, 6,4 nm bzw. 5,9 nm. Demnach kommt es bei der Gasphasenabscheidung zu keinem Verblocken kleinerer Poren.

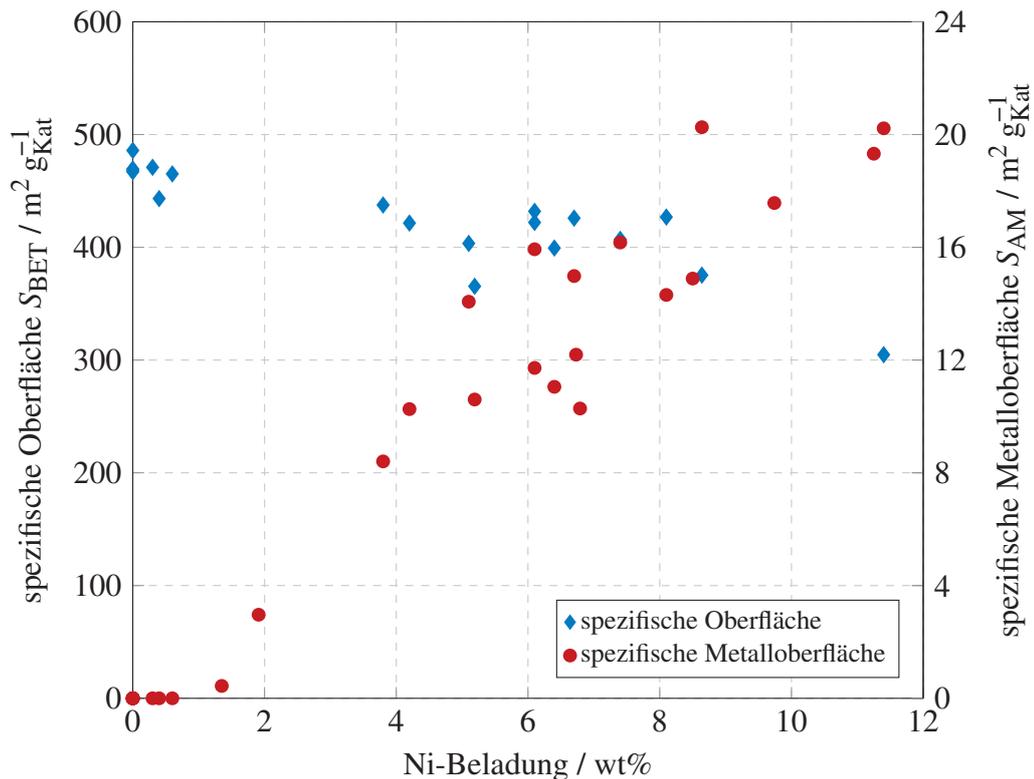
Wie schon in Abbildung 4.17 gezeigt, nimmt die spezifische Oberfläche der Katalysatoren mit steigenden Ni-Beladung ab. Abbildung 4.18 zeigt den Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche bzw. der spezifischen Metalloberfläche und der Ni-Beladung des Katalysators. Die spezifische Oberfläche des reinen Trägermaterials liegt zwischen  $450 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  and  $500 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Wie an den Isothermen erkennbar, nimmt die spezifische Oberfläche der Katalysatoren mit steigender Ni-Beladung ab und endet bei einer Ni-Beladung von 12 wt% bei circa  $300 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Die spezifische Metalloberfläche, die via  $\text{H}_2$ -Chemisorption bestimmt wurde, zeigt einen gegenläufigen Trend und nimmt mit steigender Ni-Beladung zu bis zu einem Wert von circa  $20 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Aufgrund der kleinen Probenmenge konnten die spezifischen Metalloberflächen für Beladungen  $>1 \text{ wt}\%$  nicht bestimmt werden. Während die spezifische Oberfläche einem eher linearen Verlauf aufweist und die Streuung relativ gering ist, zeigt die



**Abbildung 4.17:** BET-Isothermen des reinen Trägermaterials sowie von CVD-Katalysatoren mit unterschiedlichen Ni-Beladungen.

spezifische Metalloberfläche eine deutlich höhere Streuung. Dies ist der sehr dynamischen Synthesemethode geschuldet, bei der viele Einflussgrößen nicht direkt beeinflusst werden können und sich dadurch die Streuung einstellt.

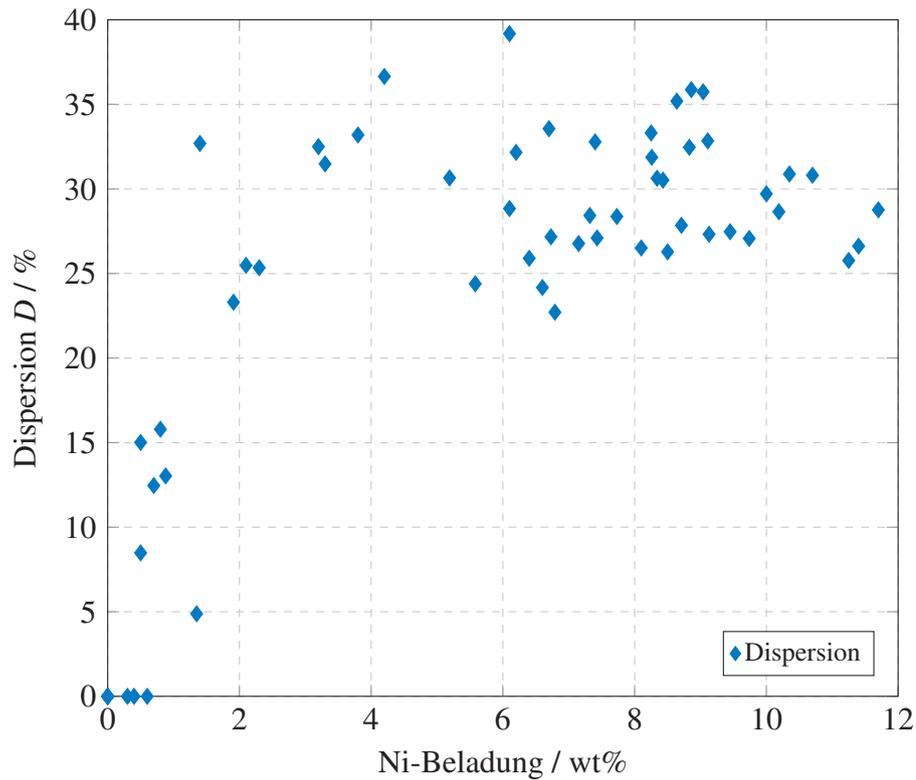
Die gezeigten XRD-Diffraktogramme zeigen, dass die NiO-Kristallite verglichen mit imprägnierten Ni-Katalysatoren sehr klein sind. Durch die  $\text{H}_2$ -Chemisorption ist es auch möglich die Dispersion (vgl. Abbildung 4.19) der Katalysatoren zu bestimmen. Die Dispersion steigt mit geringen Ni-Beladungen (< 2 wt%) stark an und erreicht bei 2 wt% Ni eine Dispersion von 25 %. Die Dispersion steigt auf einen Wert um 35 % bei einer Beladung von 4 wt%. Mit weiter steigenden Ni-Beladung bleibt die Dispersion konstant, beginnt aber um einen Wert um die 30 % zu streuen. Hier zeigt sich, dass die chemische Gasphasenabscheidung eine sehr gute Synthesemethode ist, wenn hoch disperse Metallsysteme gesucht werden. Der Einfluss der Kalzinertemperatur auf die spezifische Metalloberfläche der Katalysatoren wird in Abbildung 4.21 gezeigt. Alle hier gezeigten Katalysatoren besitzen die gleiche Ni-Beladung sowie wurden mit den gleichen Syntheseparametern hergestellt. Deutlich zu erkennen ist der lineare Abfall der spezifischen Metalloberfläche mit steigender Temperatur. So fällt der Wert von  $34,3 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  bei  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $24,6 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Abbildung 4.20 zeigt eine Dunkelfeldaufnahme eines CVD-Katalysators und bestätigt die Beobachtung der dispersen und kleinen Ni-Kristallite.



**Abbildung 4.18:** Zusammenhang zwischen der Ni-Beladung des Katalysators und der spezifischen Oberfläche sowie der spezifischen Metalloberfläche des Katalysators.

Die katalytische Aktivität der CVD-Katalysatoren für die  $CO_2$ -Methanisierung wurde in einem Temperaturbereich von 175 bis 475 °C bei einem Druck von 7 bar gemessen. Exemplarisch für die Umsatzmessungen werden in Abbildung 4.22 zwei typische Umsatzkurven zweier CVD-Katalysatoren verglichen. Hierbei unterscheiden sich die Katalysatoren in ihrer spezifischen Metalloberfläche, die durch unterschiedliche Syntheseparameter erzeugt wurde. Deutlich zu erkennen ist der für die  $CO_2$ -Methanisierung typische S-Kurvenverlauf. Dabei wird bei niedrigen Temperaturen wenig  $CO_2$  umgesetzt. An einem bestimmten Punkt nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zu und der Umsatz erreicht innerhalb eines relativ engen Temperaturbereichs das thermodynamische Gleichgewicht. Deutlich zu erkennen ist der unterschiedliche Verlauf beider Umsatzkurven. Dies wird durch die unterschiedlichen spezifischen Metalloberflächen verursacht. Der Katalysator erreicht mit einer spezifischen Metalloberfläche von  $21,9 m^2 g_{Kat}^{-1}$  bei 350 °C einen um 33 % höheren Umsatz als der Katalysator mit nur  $9,1 m^2 g_{Kat}^{-1}$ .

Die Methanproduktionsrate (WTY) ist in Abbildung 4.23 gegen die spezifische Metalloberfläche aufgetragen. Gemessen wurde die WTY direkt nach der Aktivierung, um sicherzustellen, dass die Aktivität nicht durch etwaige Desaktivierungsphänomene beeinflusst wurde. Somit ist es möglich, die WTY mit der spezifischen Metalloberfläche, die mithilfe der  $H_2$ -Chemisorption bestimmt wurde, zu korrelieren. Hierbei lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen Metalloberfläche und der Methanproduktionsrate erkennen. Daraus



**Abbildung 4.19:** Zusammenhang zwischen der Ni-Beladung des Katalysators und der Metalldispersion.

lässt sich schließen, dass die Oberfläche der Nickelkristallite der katalytisch aktive Teil des Katalysators ist. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, die Aktivität des Katalysators zu steuern, in dem man mithilfe der Wirkungsflächendiagramme 4.13 die entsprechenden Syntheseparameter auswählt, um die gewünschte spezifische Metalloberfläche zu erhalten.

Abbildung 4.24 zeigt die Umsatzkurve zweier Nickelkatalysatoren mit gleichem Trägermaterial, die durch zwei unterschiedliche Synthesemethoden hergestellt wurden. Einer wurde mittels chemischer Gasphasenabscheidung, der andere mittels trockener Imprägnierung hergestellt. Der imprägnierte Katalysator zeigt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich einen niedrigeren Umsatz als der mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestellte Katalysator.

Vor allem bei hohen Temperaturen zeigt der CVD-Katalysator eine deutlich höhere Aktivität als der imprägnierte Katalysator. Hierdurch erreicht der CVD-Katalysator ab einer Temperatur von  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  das thermodynamische Gleichgewicht. Der imprägnierte Katalysator weist im Gegensatz dazu ein deutliches Abflachen des Umsatzes mit steigender Temperatur ab  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf und erreicht daher das thermodynamische Gleichgewicht nicht. Durch den direkten Zusammenhang zwischen spezifischer Metalloberfläche und WTY lässt sich diese Beobachtung auf die deutlich geringe Metalloberfläche des imprägnierten Katalysators von  $3,8\text{ m}^2\text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  zurückführen. Der CVD-Katalysator besitzt hingegen eine spezifische Metalloberfläche von  $21,9\text{ m}^2\text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Die gesteigerte spezifische Metalloberfläche des CVD-Katalysators, die neben einer erhöhten Menge

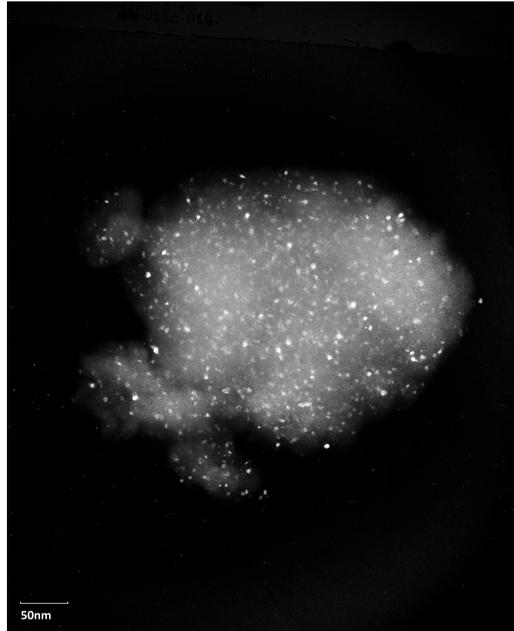


Abbildung 4.20: TEM-Dunkelfeldaufnahme eines 12 wt% Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysators.

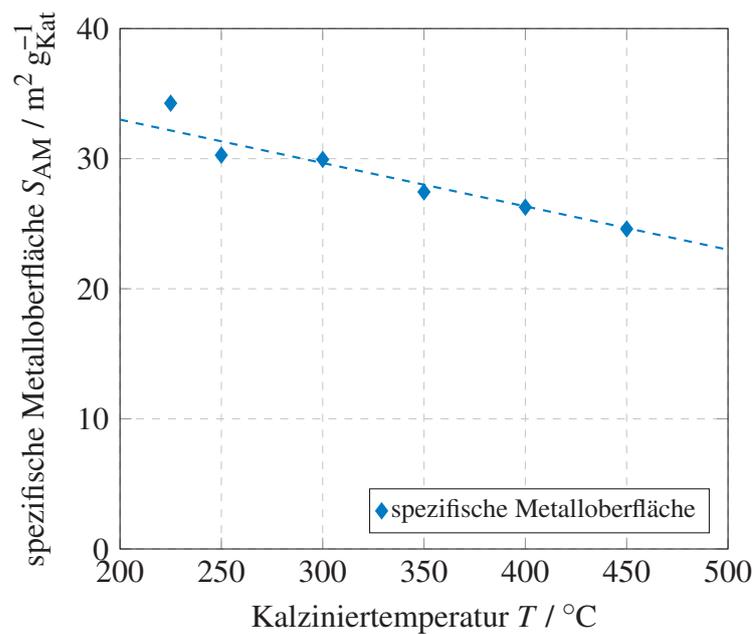
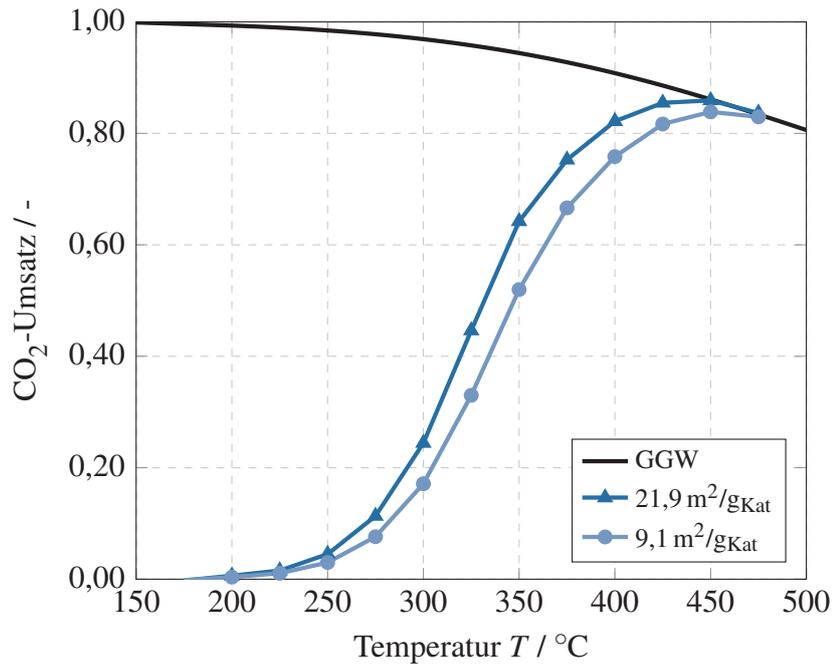
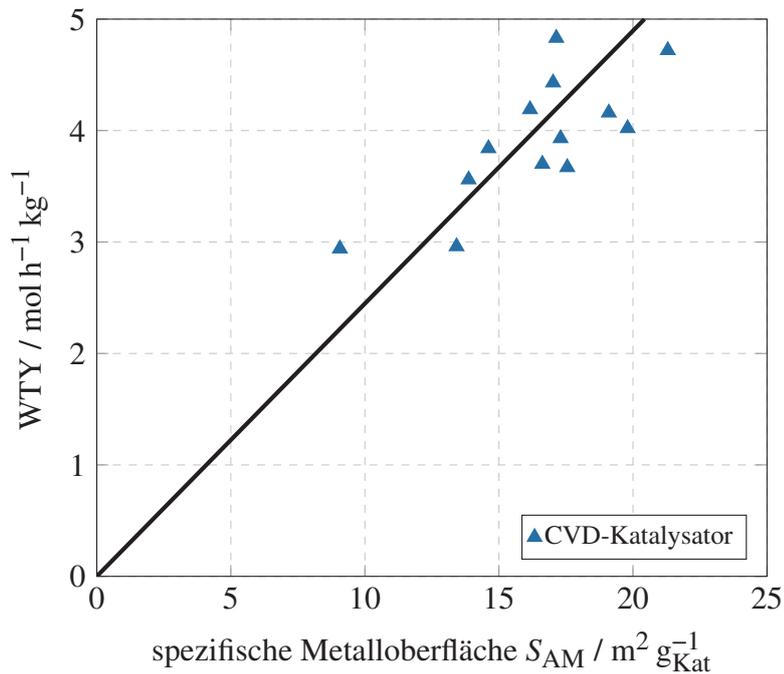


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der spezifischen Metalloberfläche des Katalysators von der gewählten Kalzinieretemperatur.

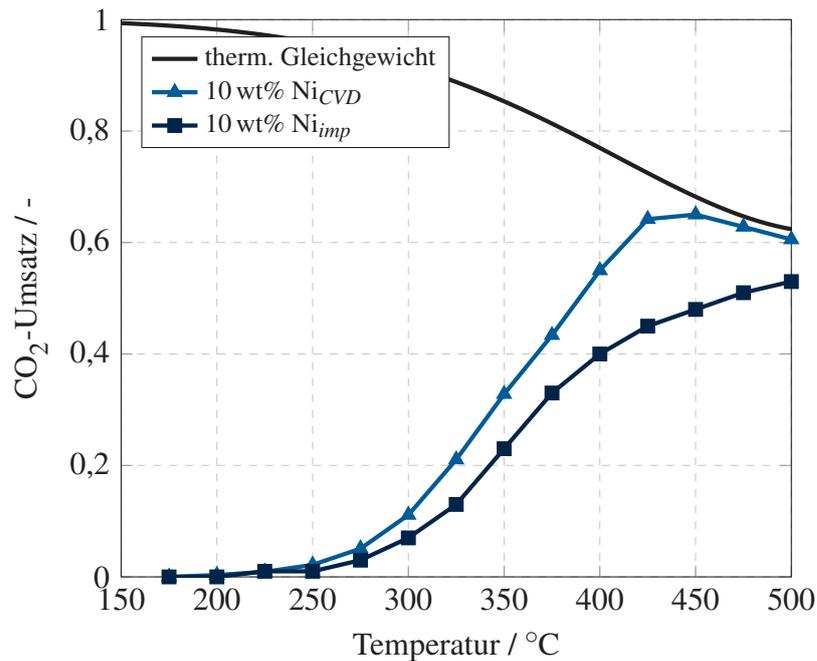
an H<sub>2</sub> auch mehr CO<sub>2</sub> aufzunehmen kann, führt zu dieser Aktivitätssteigerung bei gleicher Beladung. So kann der Nachteil des sauren Trägermaterials SiO<sub>2</sub> etwas kompensiert werden.



**Abbildung 4.22:** CO<sub>2</sub>-Umsatzkurven zweier CVD-Katalysatoren mit unterschiedlichen spezifischen Metalloberflächen. ( $p = 7 \text{ bar}$ ,  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ ,  $\dot{V} = 62,5 \text{ sccm}$ )



**Abbildung 4.23:** Zusammenhang der Methanbildungsrate (WTY) und der aktiven spezifischen Metalloberfläche. ( $p = 7 \text{ bar}$ ,  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ ,  $\dot{V} = 62,5 \text{ sccm}$ , TOS = 0 h)



**Abbildung 4.24:** CO<sub>2</sub>-Umsatzkurven über Temperatur zweier mittels unterschiedlicher Synthesemethoden hergestellter Ni-Katalysatoren ( $p = 1$  bar,  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ ,  $\dot{V} = 62,5$  sccm).

## 4.6 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass sich die chemische Gasphasenabscheidung sehr gut zur Synthese hoch disperser Katalysatorsysteme eignet. Aufgrund des Fehlens eines Lösungsmittels kann die gesamte spezifische Oberfläche des Trägermaterials verwendet werden, um Metalle abzuscheiden. Hieraus resultieren die hohen Metalldispersionen (bis zu 35 %) und hohen spezifische Metalloberflächen (bis zu  $30 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$ ) bei gleichzeitig geringer Metallbeladung ( $>12 \text{ wt}\%$ ). Zum besseren Verständnis des sehr dynamischen Beschichtungsprozesses in der Wirbelschicht bei der Synthese von Ni-Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung während der chemischen Gasphasenabscheidung und, um den Versuchsaufwand zu reduzieren, ohne einen Verlust von Informationen in Kauf nehmen zu müssen, wird die statistische Versuchsplanung verwendet. Die Untersuchung zeigt, dass neben der Beschichtungstemperatur und dem Beschichtungsdruck, auch die Beschichtungsdauer einen signifikanten Einfluss auf die spezifische Metalloberfläche des finalen Katalysators hat. Durch diese Untersuchungen ist es darüber hinaus möglich, nicht nur die Interaktion zwischen den Parametern zu bestimmen, sondern auch ein quadratisches Modell zur Beschreibung dieses Zusammenhangs zwischen den Einflussparametern ( $T$ ,  $p$  und  $t$ ) und der Zielgröße ( $S_{\text{AM}}$ ) aufzustellen. Dies ermöglicht die spezifische Metalloberfläche des Katalysators direkt durch die Wahl der Syntheseparameter zu beeinflussen. Eine Korrelation der Anfangsaktivität der Katalysatoren mit der WTY zeigt, dass sich diese linear verhält. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, die Aktivität der Katalysatoren durch die Wahl der Versuchsparameter entsprechend der gewünschten Aktivität anzupassen.

Im direkten Vergleich zeigen die CVD-Katalysatoren eine höhere Aktivität als gleich beladene Katalysatoren, die mittels Imprägnierung hergestellt wurden.

# 5 Dotierte CVD-Katalysatoren

Um die Aktivität der CVD-Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung zu steigern, wurden unterschiedliche Methoden für die Abscheidung weiterer Metalle getestet. Im Folgenden wird auf die bimetallische Beschichtung in der Wirbelschicht sowie einem nachfolgenden Imprägnieren eingegangen. Zum Schluss des Kapitels soll auf den Einfluss von Kohlenstoffresten aus der Beschichtung auf die Aktivität sowie Stabilität eingegangen werden.

Dieses Kapitel wurde in Auszügen in englischer Sprache eingereicht:

- C. Schüler, O. Hinrichsen, *Synthesis of bimetallic catalysts in a fluidized-bed reactor by means of the chemical vapor deposition*, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, eingereicht

## 5.1 Bimetallische Beschichtung

Bei der bimetallischen Beschichtung werden beide Metallprecursoren mithilfe der chemischen Gasphasenabscheidung auf dem Trägermaterial abgeschieden. Hierbei gibt es jedoch mehrere Rahmenbedingungen, die die Auswahl an möglichen Metallen einschränkt. Zum einen benötigen viele metallorganische Precursoren hohe Temperaturen (> 200 °C) oder sehr niedrige Drücke (< 500 mbar), um in die Dampfphase überführt zu werden. Weiterhin sind einige Precursoren pyrophor, das heißt, dass sie sich bei Luftkontakt entzünden. Diese Bedingungen schränken die Anzahl möglicher Precursoren deutlich ein, da entweder die Prozessparameter nicht eingestellt werden können oder eine luftfreie Beladung des Sättigers nicht möglich ist. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über prinzipiell mögliche Metalle und ihre Precursoren.

Aus den in der Tabelle 5.1 angegebenen Metallprecursoren kommen nur FeCp<sub>2</sub> und Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> in Frage, da für diese Metallprecursoren die passenden Prozessbedingungen eingestellt werden können und die Handhabung entsprechend möglich ist. Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse der bimetallischen Beschichtung. In der ersten Reihe sind die Ergebnisse der monometallischen Beschichtung für Ni und Fe als Referenz angegeben. Hierbei wird deutlich, dass mehr Ni als Fe auf dem Trägermaterial SiO<sub>2</sub> abgeschieden werden kann.

**Tabelle 5.1:** Auflistung der für die FBCVD verwendbaren Metalle und Precursor.

Metall	Anwendung	Literatur	Precursor	Literatur	Wirkung
Mg	CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[133]	MgCp <sub>2</sub>	[134]	höhere Aktivität und Stabilität
Mo	CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[135]	Mo(CO) <sub>6</sub>	[136]	höhere Aktivität
Yb	CO & CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[137]	—	—	höhere Aktivität und Stabilität
La	CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[138]	—	—	höhere Aktivität, Stabilität und CO <sub>2</sub> -Selektivität
Ce	CO & CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[139]	Ce(thd) <sub>4</sub>	[140]	höhere Aktivität
V	CO & CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[141]	VO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	[136]	höhere Stabilität
Zr	CO & CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[142]	ZrCl <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub>	[136]	höhere Aktivität
Mn	CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[143]	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	[136]	höherer CO <sub>2</sub> -Umsatz
Pd	CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[143]	Pd(Allyl)(Cp)	[136]	keine Verbesserung
Ru	CO <sub>2</sub> -Methanisierung	[143]	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	[136]	keine Verbesserung
Fe	CO-Methanisierung	[144]	FeCp <sub>2</sub>	[145]	höhere Aktivität und höhere CH <sub>4</sub> -Selektivität

Im Gegensatz zu NiO war es nicht möglich, unterhalb von 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu reduzieren, um dessen spezifische Metalloberfläche zu bestimmen. In der nächsten Reihe sind die bimetalischen Versuche mit einer angestrebten Metallbeladung von je 5 wt% gezeigt. Hierbei wurde die Reihenfolge der abzuschneidenden Metalle variiert. Dabei zeigt sich, dass das bimetalische Beschichten ein kompetitiver Vorgang ist. Bei der gleichzeitigen Metallabscheidung konkurrieren beide Precursoren um die Ankerplätze auf der Oberfläche des SiO<sub>2</sub>. Hierdurch verringert sich für beide Metalle deutlich die abgeschiedene Masse. Weiterhin resultiert dies auch in einer deutlich verringerten spezifischen Metalloberfläche. Als nächstes wurde die Reihenfolge variiert, in der die Metalle zugegeben wurden. Hier zeigt sich wieder das konkurrierende Verhalten. Für beide Fälle steigt die Beladung des zuerst zugegebenen Metalls deutlich an. Somit wird ein Großteil der zu Verfügung stehenden Ankerplätze an der Oberfläche des Trägermaterials besetzt, wodurch das zweite Metall gehindert wird, sich abzuschneiden. Dies resultiert in einer deutlich geringen Beladung des zweiten Metalls.

Durch den starken Einfluss der Reihenfolge der Beschichtung auf die abgeschiedene Metallmenge sowie der spezifischen Metalloberfläche wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, bei der das Verhältnis zwischen Fe und Ni deutlich reduziert wurde. Damit sollten Katalysatoren mit jeweils 10 wt% Ni und 1 wt% Fe hergestellt werden. Alle Versuche zeigen eine deutlich verringerte Abweichung der erzielten Beladung von der Zielbeladung. Für die ersten beiden Durchführungen lässt sich kein Einfluss der Reihenfolge auf die spezifische Metalloberfläche feststellen. Wird jedoch zuerst Fe und dann Ni abgeschieden, kommt es zu einer deutlichen Abnahme der spezifischen Metalloberfläche bei ähnlicher Beladung. Somit liegt es nahe, dass das schon auf der Oberfläche vorliegende Ferrocen zu einem Kristallitwachstum des Ni führt oder

**Tabelle 5.2:** Übersicht über die Ergebnisse der bimetalischen Katalysatoren.

gewünschte Beladung	erzielte Ni Beladung / wt%	erzielte Fe Beladung / wt%	Reihenfolge der Beschichtung	spezifische Metalloberfläche / m <sup>2</sup> g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup>
<sup>10</sup> Ni	8,2	0	reines Ni(Cp) <sub>2</sub>	10,3
<sup>10</sup> Fe	0	1,76	reines Fe(Cp) <sub>2</sub>	-
<sup>5</sup> Ni <sup>5</sup> Fe	1,7	2,4	1. Ni(Cp) <sub>2</sub> +Fe(Cp) <sub>2</sub>	4,9
<sup>5</sup> Ni <sup>5</sup> Fe	4,3	1,0	1. Ni(Cp) <sub>2</sub> 2. Fe(Cp) <sub>2</sub>	3,2
<sup>5</sup> Ni <sup>5</sup> Fe	0,5	2,2	1. Fe(Cp) <sub>2</sub> 2. Ni(Cp) <sub>2</sub>	-
<sup>10</sup> Ni <sup>1</sup> Fe	7,4	0,6	1. Ni(Cp) <sub>2</sub> +Fe(Cp) <sub>2</sub>	12,9
<sup>10</sup> Ni <sup>1</sup> Fe	7,7	< 0,5	1. Ni(Cp) <sub>2</sub> 2. Fe(Cp) <sub>2</sub>	12,2
<sup>10</sup> Ni <sup>1</sup> Fe	7,8	0,2	1. Fe(Cp) <sub>2</sub> 2. Ni(Cp) <sub>2</sub>	6,3
<sup>10</sup> Ni <sup>1</sup> Mn	7,0	0,8	1. Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> 2. Ni(Cp) <sub>2</sub>	10,5

aufgrund der reduzierten Anzahl an Ankerplätzen sich nur noch größere Kristallite ausbilden können, da es weniger Kristallkeime des Ni gibt. Daher ist es vorteilhaft für die spezifische Metalloberfläche, wenn beide Metalle gleichzeitig oder das Dotierungsmetall als letztes abgeschieden wird. Weiterhin sollte die angestrebte Beladung des Dotierungsmetalls nicht größer als 1 wt% sein.

Es zeigt sich, dass sich auch hier der Einfluss der Reihenfolge der Metalle deutlich auf die spezifische Metalloberfläche auswirkt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich dennoch schließen, dass eine bimetalliche Beschichtung in der Wirbelschicht möglich ist, wenn die Beladung des zweiten Metalls weniger als 2 wt% beträgt. Als vielversprechendes Dotierungselement hat sich Mn gezeigt. Daher wurden hier mehrere Synthesen mit diesem Metall unternommen. Ein Unterschied bei diesen Synthesen zu den vorher gezeigten ist, dass die Kalzinierungstemperatur auf 400 °C gesenkt wurde. Dies spiegelt sich vor allem in den größeren spezifischen Metalloberflächen dieser Katalysatoren wider. Tabelle 5.3 zeigt die Zusammensetzung sowie die erzielten spezifischen Metalloberflächen der Mn-dotierten Katalysatoren. Deutlich zu erkennen ist, dass, abgesehen vom Ausreißer bei einer Beladung von 0,1 wt% Mn, die erzielten Oberflächen nicht von der Beladung des zweiten Metalls beeinflusst werden. Erst bei höheren Beladungen zeigt sich eine Abnahme der spezifischen Metalloberflächen, ähnlich wie beim Fe.

Abbildung 5.1 zeigt die CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit der Mn-Beladung. Deutlich ist zu erkennen, dass mit steigendem Mn-Gehalt, die CO<sub>2</sub>-Aufnahme des Katalysators zunimmt. Reines SiO<sub>2</sub> kann circa 33 μmol g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> adsorbieren. Mithilfe von Ni lässt sich die Aufnahme weiter steigern und so nimmt ein Ni-Katalysator mit 20 m<sup>2</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> ungefähr 55 μmol g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> auf. Mit steigendem Mn-Gehalt kann die CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit des Katalysators weiter gesteigert werden, bis bei einer Beladung von 0,8 wt% ein Maximum von 95 μmol g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> erreicht wird. Eine weitere Steigerung der Beladung führt jedoch zu einer deutlichen Abnahme der adsorbierbaren

**Tabelle 5.3:** Übersicht über die Ergebnisse der Mn-dotierten Katalysatoren.

gewünschte Beladung	erzielte Ni-Beladung / wt%	erzielte Mn-Beladung / wt%	Reihenfolge der Beschichtung	spezifische Metalloberfläche / $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$^{10}\text{Ni}^0\text{Mn}$	7,5	0,0	$\text{Ni}(\text{Cp})_2$	19,8
$^{10}\text{Ni}^{0,1}\text{Mn}$	7,2	0,1	1. $\text{Ni}(\text{Cp})_2 + \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	17,3
$^{10}\text{Ni}^{0,2}\text{Mn}$	7,7	0,2	1. $\text{Ni}(\text{Cp})_2 + \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	20,7
$^{10}\text{Ni}^{0,4}\text{Mn}$	8,2	0,4	1. $\text{Ni}(\text{Cp})_2 + \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	20,0
$^{10}\text{Ni}^{0,8}\text{Mn}$	8,4	0,8	1. $\text{Ni}(\text{Cp})_2 + \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	19,9
$^{10}\text{Ni}^5\text{Mn}$	5,3	1,7	1. $\text{Ni}(\text{Cp})_2 + \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	10,4

$\text{CO}_2$ -Menge. Dies wird zum einen durch die stark reduzierte spezifische Metalloberfläche des Katalysators von  $10,35 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  hervorgerufen, zum anderen begünstigt die hohe Mn-Beladung ein Wachstum der Mn-Kristallite, wodurch auch deren spezifische Metalloberfläche sinkt.

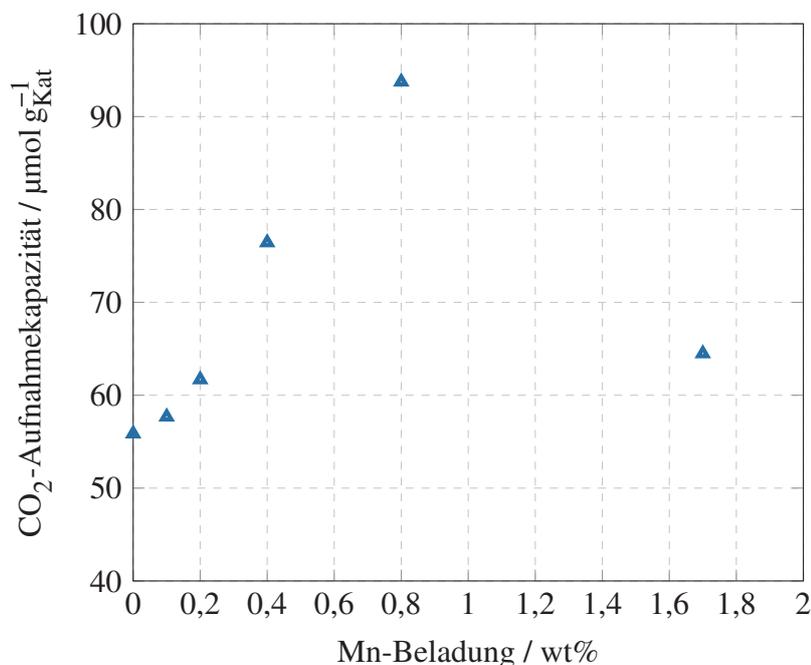
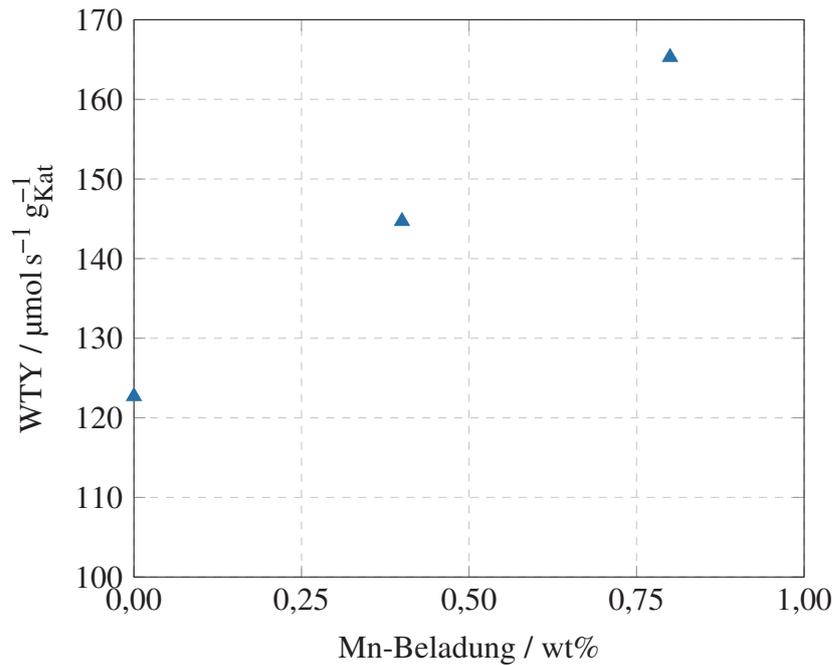
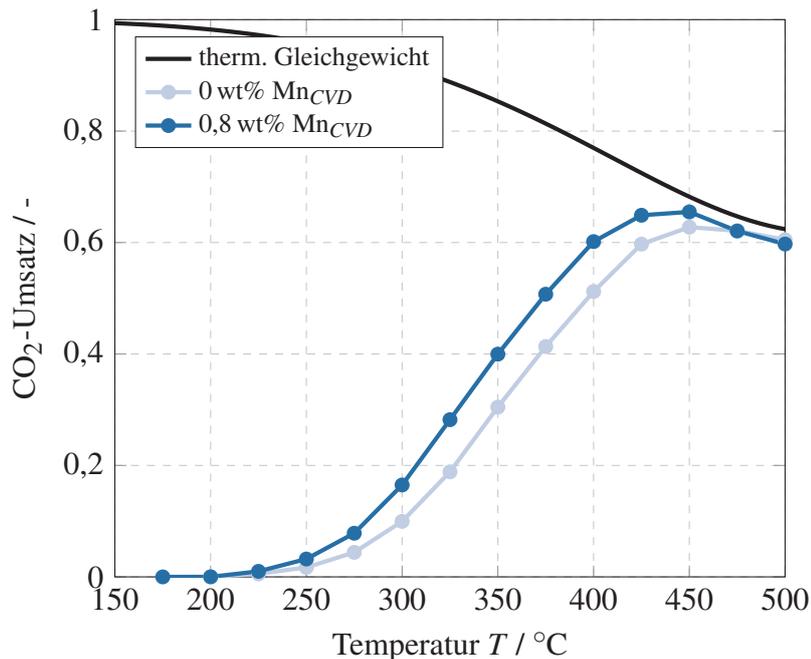
**Abbildung 5.1:** Abhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme von CVD-Katalysatoren von der Mn-Beladung.

Abbildung 5.2 zeigt die Methanisierungsrate für einen undotierten CVD-Katalysator sowie zwei Katalysatoren mit einer Mn-Beladung von 0,4 wt% and 0,8 wt%, jeweils mit einer spezifische Metalloberfläche um die  $19,9 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ , bei einer Ofentemperatur von  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durch die gleichen spezifischen Metalloberflächen lässt sich der Einfluss durch eine Änderung der aktiven Metalloberfläche ausschließen [120]. Deutlich ist die steigernde Wirkung des Mn auf die Methanisierungsrate zu erkennen. Wird die  $\text{CO}_2$ -Aufnahmefähigkeit mit der WTY verglichen, lässt sich im Bereich zwischen 0 bis 0,8 wt% Mn einen linearen Zusammenhang für beide feststellen.



**Abbildung 5.2:** Methanformierungsrate von CVD-Katalysatoren mit unterschiedlichen Mn-Beladung bei 450 °C Ofentemperatur.

In Abbildung 5.3 zeigt die Umsatzkurven eines undotierten CVD-Katalysators, sowie eines mit 0,8 wt% Mn beladenen CVD-Katalysators. Der mit Mn beladene Katalysator zeigt über den betrachteten Temperaturbereich einen höheren Umsatz als der undotierte Katalysator. Die erhöhte Aktivität des dotierten Katalysators lässt sich auf die gesteigerte  $\text{CO}_2$ -Menge zurückführen, die der Katalysator aufnehmen kann.

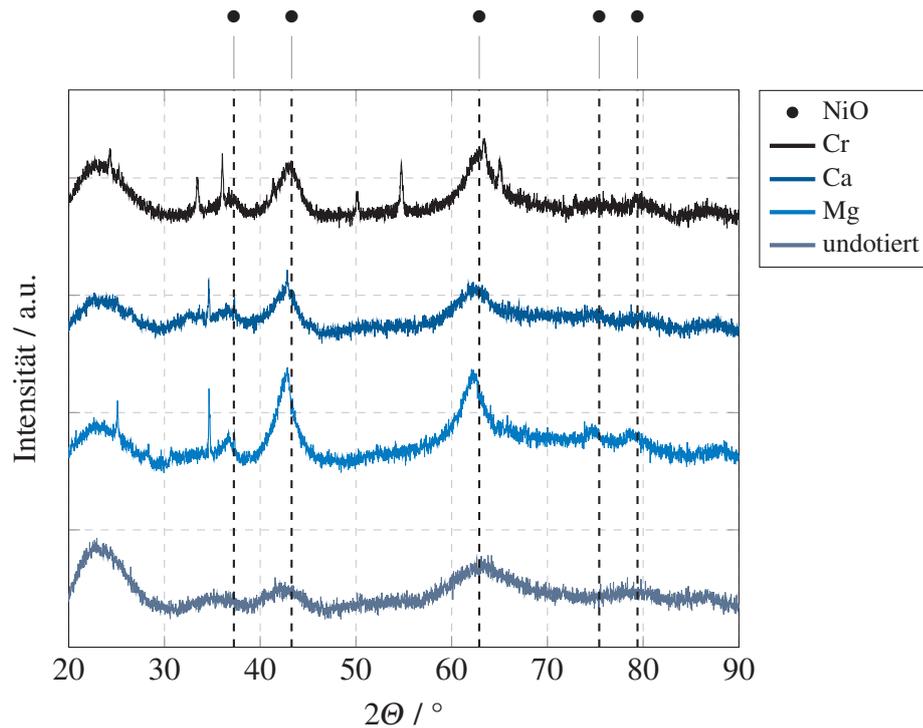


**Abbildung 5.3:**  $\text{CO}_2$ -Umsatzkurven eines undotierten sowie eines mit Mn-dotierten Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysators.

## 5.2 Imprägnieren

Es hat sich gezeigt, dass mit der Zugabe von weiteren Metallen, die als Oxid basisch wirken, die Aktivität der CVD-Katalysatoren bei der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung gesteigert werden kann. Aufgrund der geringen Auswahl möglicher Precursoren für die CVD wurde eine weitere Möglichkeit untersucht, diese Metalle auf den Katalysator aufzubringen. Hierzu wurde im Anschluss an die Synthese in der Wirbelschicht eine Metallnitratlösung auf den unkalzinierten Katalysator aufgebracht und anschließend kalziniert. Für diese Versuchsreihe wurden die Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr sowie Al und W ausgewählt. Aufgrund der geringen Effekte von Sr, Al und W, werden diese im Weiteren nicht näher beschrieben.

Abbildung 5.4 zeigt die Röntgendiffraktogramme eines undotierten sowie von mit Mg, Ca und Cr dotierten CVD-Katalysatoren. Die scharfen Reflexe bei manchen Diffraktogrammen sind dem Probenträger des Röntgendiffraktometers geschuldet und werden nicht vom Katalysator hervorgerufen. Der erste deutliche Unterschied zwischen dem undotierten und den dotierten Systemen ist die Schärfe der NiO-Reflexe. Während beim undotierten Katalysator diese Reflexe sehr breit und verschmiert sind, zeigen die imprägnierten Systeme deutlich schärfere Reflexe. Dies ist dem  $\text{H}_2\text{O}$  geschuldet, welches zum Lösen der Metallnitratsalze verwendet wurde. Durch die Zugabe des  $\text{H}_2\text{O}$  bilden sich größere Nickeloxidkristallite während es Kalzinierens. Hierdurch nimmt die Schärfe der Nickeloxidreflexe zu.



**Abbildung 5.4:** Vergleich der XRD-Spektren eines undotierten CVD-Katalysators mit durch Imprägnierung dotierten CVD-Katalysatoren.

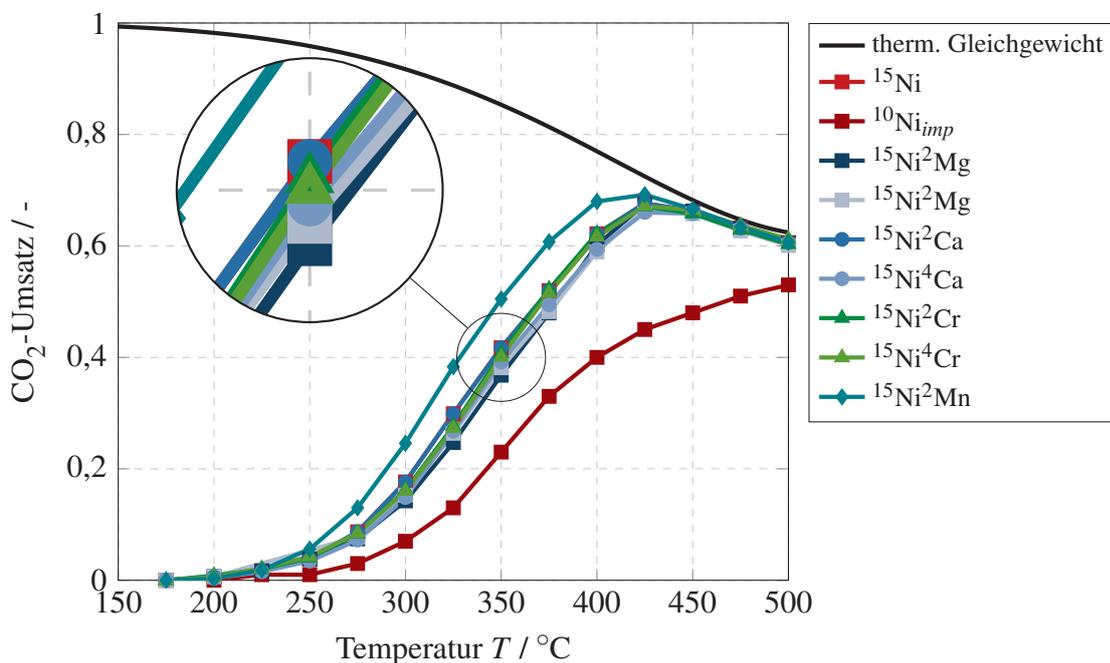
Für die mit Ca und Mg dotierten Systeme kann ein leichter Shift der Reflexposition des NiO erkannt werden. Offensichtlich bildet sich mit diesen Dotierungsmetallen eine Nickellegierung. Für Cr ist dies jedoch nicht zu erkennen.

Tabelle 5.4 fasst die chemophysikalische Analyse der dotierten Katalysatoren zusammen. Für alle dotierten Systeme ist eine Abnahme der aktiven Metalloberfläche zu beobachten. So nimmt je nach Metallgehalt die Oberfläche um 6 bis  $12 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ , verglichen mit einem undotierten CVD-Katalysator ab. Gleichzeitig nimmt die  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität zu. Mn zeigt als einziges Dotierungsmetall eine geringere Abnahme der aktiven Metalloberfläche um  $3 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Mg zeigt die höchste Zunahme des  $\text{CO}_2$ -Uptakes, wohingegen Cr die geringste Zunahme zeigt. In Abbildung 5.5 wird der  $\text{CO}_2$ -Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Dotierungsmetalle und Gehalte dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass der imprägnierte Katalysator aufgrund seiner geringen aktiven Metalloberfläche nicht an die Aktivität der CVD-Katalysatoren herankommt. Weiterhin kann durch die Struktursensitivität der Methanisierung die Größe der Ni-Kristallite (um die 17 nm) des imprägnierten Ni-Katalysator einen weiteren Einfluss auf die Aktivität haben [146]. In der Vergrößerung zeigt sich auch, dass nur der mit 2,5 wt% Ca dotierte Katalysator eine ähnliche Aktivität wie der undotierte CVD-Katalysators aufweist. Alle anderen Katalysatorsysteme zeigen einen leicht niedrigeren Umsatz bei gleicher Temperatur. Obwohl diese Katalysatorsysteme mehr  $\text{CO}_2$  zur Verfügung stellen können, können sie daraus keine deutliche Umsatzsteigerung erzeugen. Zum einen kann die durch die Imprägnierung reduzierte aktive Metalloberfläche dafür verantwortlich sein, zum anderen besteht auch die Möglichkeit,

dass das  $\text{CO}_2$  zu stark gebunden wird und somit der Reaktion nicht mehr zu Verfügung steht. Deutlich aktiver ist der mit Mn-dotierte Katalysator. Im Gegensatz zu den anderen Metallen beeinflusst das Mn die aktive Metalloberfläche deutlich weniger stark, wodurch sich eine größere aktive Metalloberfläche ergibt. Weiterhin wird das  $\text{CO}_2$  nur relativ schwach auf dem MnO gebunden, wodurch es der Reaktion leichter zugänglich ist.

**Tabelle 5.4:** Übersicht über die Ergebnisse der nachträglich imprägnierten CVD-Katalysatoren.

gewünschte Beladung	erzielte Ni-Beladung / wt%	erzielte M-Beladung / wt%	spezifische Metalloberfläche / $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$	$\text{H}_2$ -Aufnahmekapazität / $\mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$	$\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität / $\mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$^{15}\text{Ni}$	12,4	-	26,3	335,8	108,5
$^{15}\text{Ni}^2\text{Mg}$	12,2	2,3	20,0	256,0	128,3
$^{15}\text{Ni}^4\text{Mg}$	11,4	4,3	18,0	229,4	158,2
$^{15}\text{Ni}^2\text{Ca}$	12,6	2,5	18,7	239,3	122,9
$^{15}\text{Ni}^4\text{Ca}$	11,6	5,5	14,8	189,7	133,9
$^{15}\text{Ni}^2\text{Cr}$	12,0	2,0	19,0	242,3	111,2
$^{15}\text{Ni}^4\text{Cr}$	11,2	3,4	16,0	204,7	108,2
$^{15}\text{Ni}^2\text{Mn}$	15,4	3,2	23,2	296,3	130,1

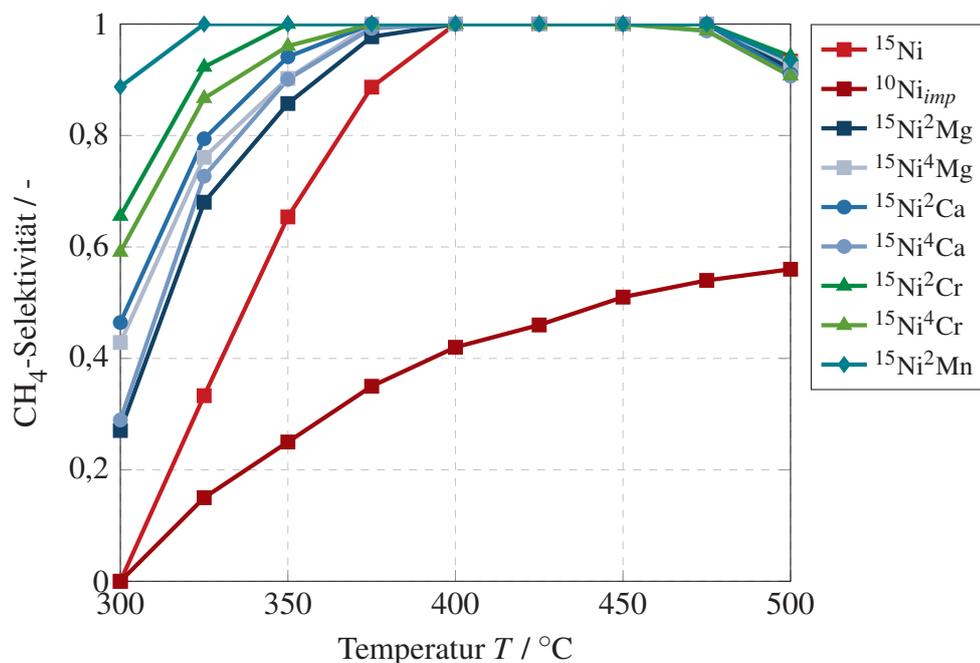


**Abbildung 5.5:** Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Dotierungsmetalle und ihr Gehalt auf den  $\text{CO}_2$ -Umsatz.

Abbildung 5.6 zeigt die  $\text{CH}_4$ -Selektivität der untersuchten Katalysatoren. Deutlich ist die gesteigerte Selektivität des CVD-Katalysators gegenüber dem imprägnierten Ni-Katalysator zu erkennen. Die Zugabe der Dotierungsmetalle zum CVD-Katalysator steigert die Selektivität weiter in folgender Reihenfolge:

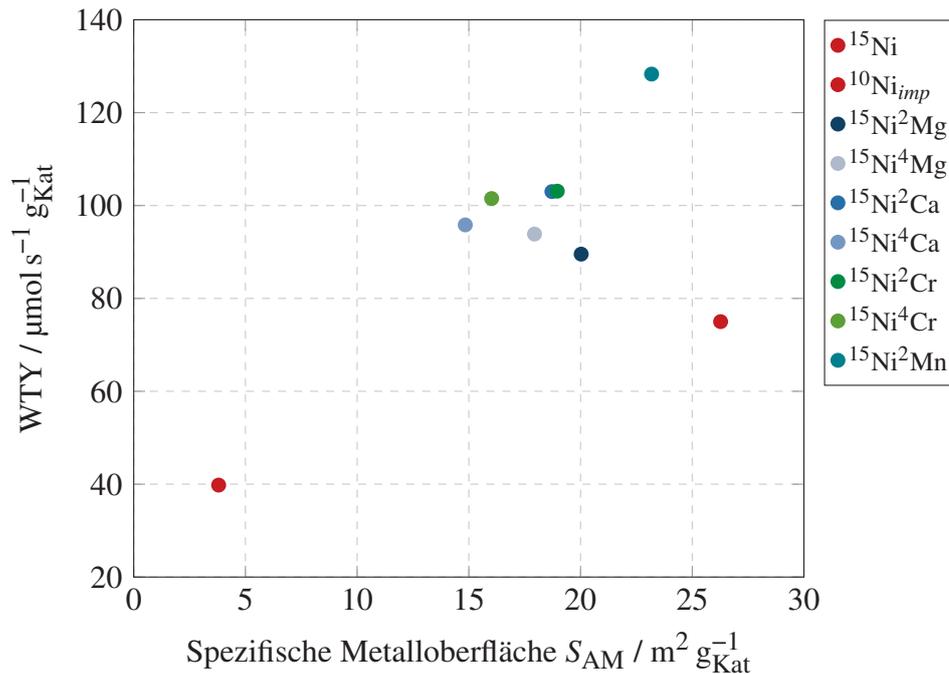
Mg < Ca < Cr < Mn.

Vor allem Mn führt zu einer stark gestiegenen Selektivität im Vergleich zum undotierten CVD-Katalysator. Die erhöhte Selektivität der dotierten Katalysatoren spiegelt sich auch in deren WTY wider (vgl. Abbildung 5.7). So zeigen die dotierten Katalysatoren eine deutlich erhöhte WTY trotz geringerer aktiver Metalloberflächen.



**Abbildung 5.6:** CH<sub>4</sub>-Selektivität als Funktion der Temperatur der untersuchten Katalysatoren.

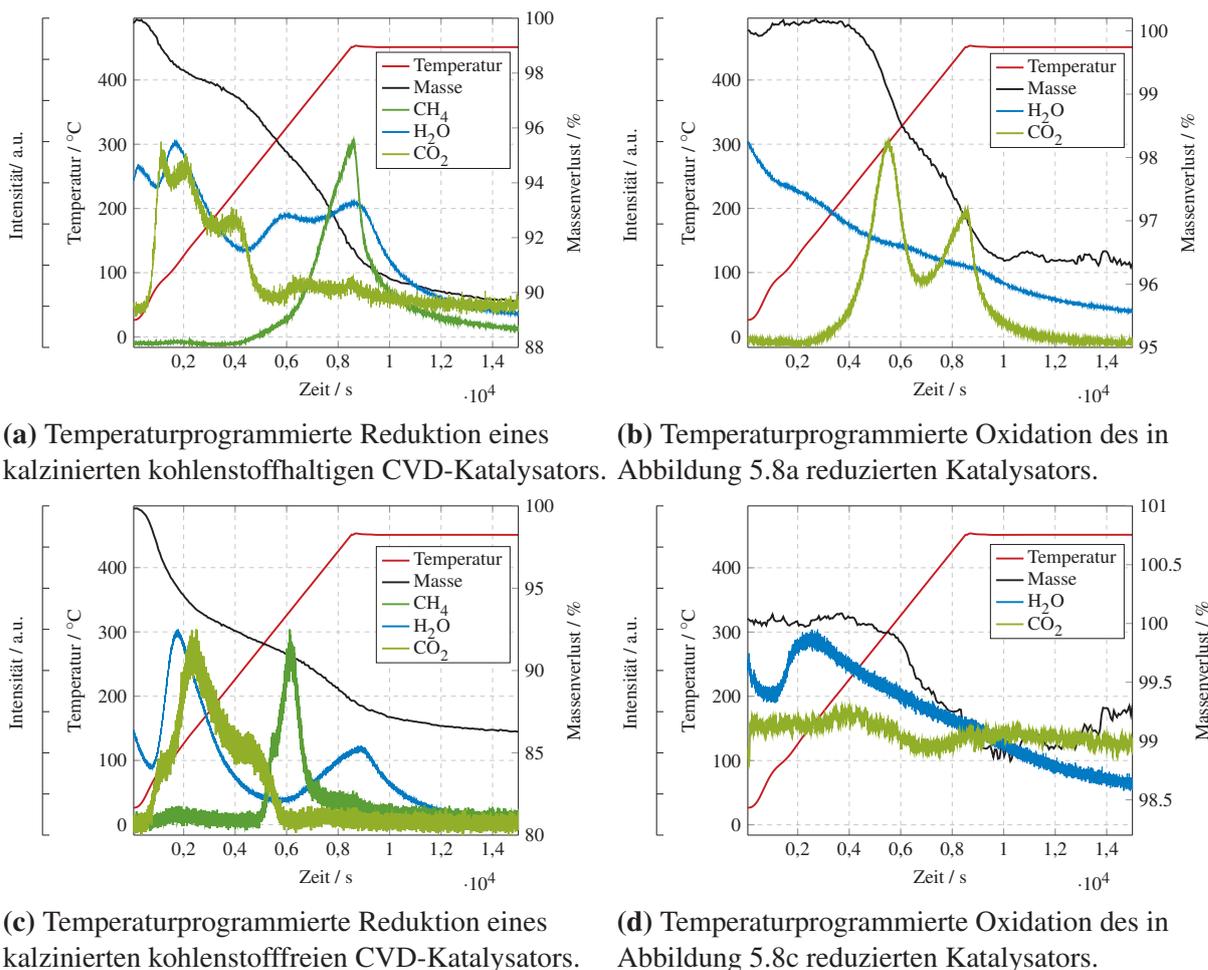
Durch die Dotierung mit Mn konnte die WTY im Vergleich zum Referenzkatalysator fast verdoppelt werden. Die in der Literatur gezeigten Promotierungen von Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systemen mit Mn führen ebenfalls zu einer Aktivitätssteigerung, die die Autoren auf eine gesteigerte Dispersion und kleinere Ni-Kristallite zurückführen [143, 147]. Da die Ni-Beladung der CVD-Katalysatoren konstant bleibt, jedoch die aktive Metalloberfläche abnimmt, kann eine gesteigerte Dispersion nicht als Grund für den Aktivitätszuwachs verantwortlich sein. Wahrscheinlicher wird dieser Effekt durch die Zunahme der mittelstarken basischen Zentren hervorgerufen, die zu einer erhöhten Aufnahmefähigkeit von CO<sub>2</sub> führen. Eine ähnliche Beobachtung konnte *Zhao et al.* ebenfalls machen [148]. Weiterhin ist es sehr wahrscheinlich, dass das Mn sich in der Nähe der Ni-Kristallite befindet und diese räumliche Nähe zwischen dem adsorbierten H<sub>2</sub> und dem adsorbierten CO<sub>2</sub> zu der beobachteten Aktivitätssteigerung beiträgt. Für eine abschließende Erklärung werden jedoch weitere Messungen benötigt, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.



**Abbildung 5.7:** Methanbildungsrate als Funktion der spezifische Metalloberfläche bei 375 °C.

### 5.3 Kohlenstoffhaltige CVD-Katalysatoren

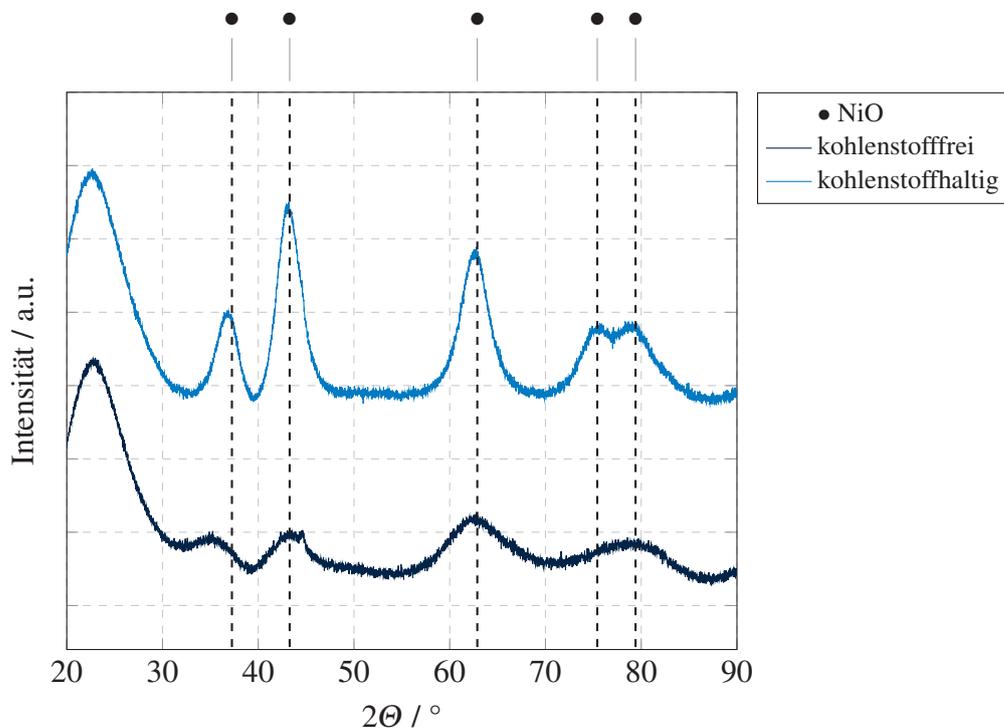
Die Kalzinierung stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Aktivität der CVD-Katalysatoren zu beeinflussen. Im Folgenden sollen die Ergebnisse gezeigt werden, bei denen die CVD-Katalysatoren in Luftatmosphären im Kalzinierofen thermisch behandelt wurden. Hierbei reichte der Luftsauerstoff im Kalzinierofen nicht aus, um den gesamten Kohlenstoff, welcher über den metallorganischen Precursor auf die Oberfläche gebracht wurde, zu entfernen. In Abbildung 5.8 ist die Temperaturbehandlung eines kohlenstoffhaltigen sowie eines kohlenstofffreien Katalysators gezeigt.



**Abbildung 5.8:** Temperatur, Massenverlust und Massenspektren bei der temperaturprogrammierten Reduktion mit anschließender Oxidation eines kohlenstoffhaltigen sowie eines kohlenstofffreien Katalysators.

Abbildung 5.8a und 5.8c zeigen die Reduktion der Katalysatoren ähnlich zur Aktivierung vor der Methanisierung. Bei beiden Katalysatoren ist ein deutliches  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal bei circa  $100^\circ\text{C}$  zu erkennen und damit ein einhergehender erster Massenverlust durch Freisetzung von physisorbiertem  $\text{H}_2\text{O}$  detektierbar. Im Gegensatz zum kohlenstofffreien Katalysator zeigt der Kohlenstoffhaltige ein zusätzliches  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal bei circa  $300^\circ\text{C}$ . Dieses Signal könnte auf einen vorgelagerten Reduktionsschritt hindeuten. Beide Katalysatoren zeigen bei weiter steigenden Temperaturen den für NiO typischen Reduktionspeak bei circa  $380$  bis  $400^\circ\text{C}$ . Das  $\text{CO}_2$ -Signal zwischen  $100$  bis  $250^\circ\text{C}$  lässt sich physisorbiertem  $\text{CO}_2$  zuordnen [149]. Das Signal-Rausch-Verhältnis des  $\text{CO}_2$ -Signals des kohlenstofffreien Katalysators in Abbildung 5.8c deutet auf geringe Mengen an  $\text{CO}_2$  auf der Katalysatoroberfläche hin. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Katalysatoren zeigt sich in der Form des  $\text{CO}_2$ -Signals. Beim kohlenstoffhaltigen Katalysator lassen sich die drei Peaks für Bicarbonat, zweizähniges und einzähniges gebundenes  $\text{CO}_2$  finden [150]. Für den kohlenstofffreien Katalysator zeigen sich nur die Signale für zweizähnig und einzähnig gebundenes  $\text{CO}_2$ . Mit steigender Temperatur lassen sich nur noch in Abbildung

5.8a zwischen 350 bis 450 °C sehr schwache CO<sub>2</sub>-Signale erkennen, die auf mittelstarke Basenzentren hindeuten. Ab einer Temperatur von circa 300 °C zeigen beide Katalysatoren ein CH<sub>4</sub>-Signal. Dieses geht beim kohlenstoffhaltigen Katalysator in ein deutlich stärkeres Signal über, wohingegen das CH<sub>4</sub>-Signal beim kohlenstofffreien Katalysator einbricht und verschwindet. In Abbildung 5.8b und 5.8d ist die anschließende temperaturprogrammierte Oxidation der zuvor reduzierten Katalysatoren abgebildet. Beim kohlenstoffhaltigen Katalysator lassen sich zwei deutliche CO<sub>2</sub>-Signale erkennen. Das erste tritt bei 280 °C, das zweite bei 425 °C auf. Hieraus lässt sich schließen, dass, zum einen, ein Teil des Kohlenstoffs der Reduktion widerstehen kann und von der Katalysatoroberfläche nicht entfernt wird, zum anderen der Kohlenstoff auf der Oberfläche aus zwei unterschiedlichen Spezies besteht. Der kohlenstofffreie Katalysator zeigt hingegen nur ein minimales H<sub>2</sub>O-Signal bei 100 °C. Eine Gewichtszunahme der Proben konnte nicht beobachtet werden, da die reduzierten Proben schon beim ersten Kontakt mit O<sub>2</sub> zu oxidieren begannen.



**Abbildung 5.9:** Röntgendiffraktogramme eines kohlenstofffreien und kohlenstoffhaltigen CVD-Katalysators.

Um die Struktur der beiden Katalysatoren besser untersuchen zu können, wurden Röntgendiffraktogramme an diesen Proben aufgenommen und in Abbildung 5.9 zusammengefasst. Der erste deutliche Reflex bei 25° ist dem Trägermaterial SiO<sub>2</sub> zuzuordnen. Daneben lassen sich die charakteristischen Reflexe für NiO erkennen. Diese befinden sich bei 37,25°, 43,27°, 62,87°, 75,41° und 79,41° (JCPDS Nr.78-0429). Ausgenommen beim ersten NiO-Reflex des kohlenstofffreien Katalysators gibt es keine Verschiebung der Reflexposition. Diese Verschiebung dürfte auch eher der Basislinienkorrektur geschuldet sein, als dass es zu einer Kristallstrukturveränderung des NiO kommt. Für den kohlenstoffhaltigen Katalysator liegen alle Reflexe auf

den Referenzpositionen. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Katalysatoren ist bei der Intensität sowie der Schärfe der Reflexe zu erkennen. Hier zeigt sich, dass der kohlenstoffhaltige Katalysator schärfere Reflexe aufweist und man auch einen deutlichen Unterschied zwischen den Reflexen bei  $75,41^\circ$  and  $79,41^\circ$  erkennen kann. Dies deutet darauf hin, dass die NiO-Kristallite größer sind als die beim Katalysator ohne Kohlenstoff. Jedoch lässt sich mithilfe der Pulverdiffraktogramme die Art des Kohlenstoffs nicht entschlüsseln, da dieser im XRD nicht sichtbar ist. Vermutlich liegt der Kohlenstoff als sehr dünner Film auf der Oberfläche vor, wodurch es nicht möglich ist, ein Beugungsmuster zu erhalten.

Weiterhin wurde versucht, mithilfe von Raman-Untersuchungen die Natur des Kohlenstoffs zu ergründen, um die Synthese entsprechend anpassen zu können. Aufgrund der extremen Fluoreszenz dieser Proben konnte kein eindeutiges Ergebnis gefunden werden. Es zeigten sich nur sehr schwach die G- und D-Banden des Graphits.

XPS-Messungen legen nahe, dass sich der Kohlenstoff bevorzugt auf dem  $\text{SiO}_2$  befindet und somit die Ni-Oberflächen nicht bedeckt. Um den Einfluss des Kohlenstoffs auf der Oberfläche des Katalysators besser beurteilen zu können, wurden auch *in-situ* FTIR-Messungen durchgeführt. Hierzu wurden reduzierte Katalysatorproben bei  $40^\circ\text{C}$  mit  $\text{CO}_2$  beaufschlagt, um die auf der Oberfläche adsorbierten Spezies zu untersuchen. Tabelle 5.5 gibt eine Übersicht der möglichen Oberflächenspezies und den dazugehörigen Frequenzbereiche ihrer Schwingung an. Adsorbiertes  $\text{CO}_2$  kann demnach als Carbonat oder CO auf der Oberfläche vorliegen.

**Tabelle 5.5:** Mögliche IR-Banden von adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Oberflächenspezies [151–153].

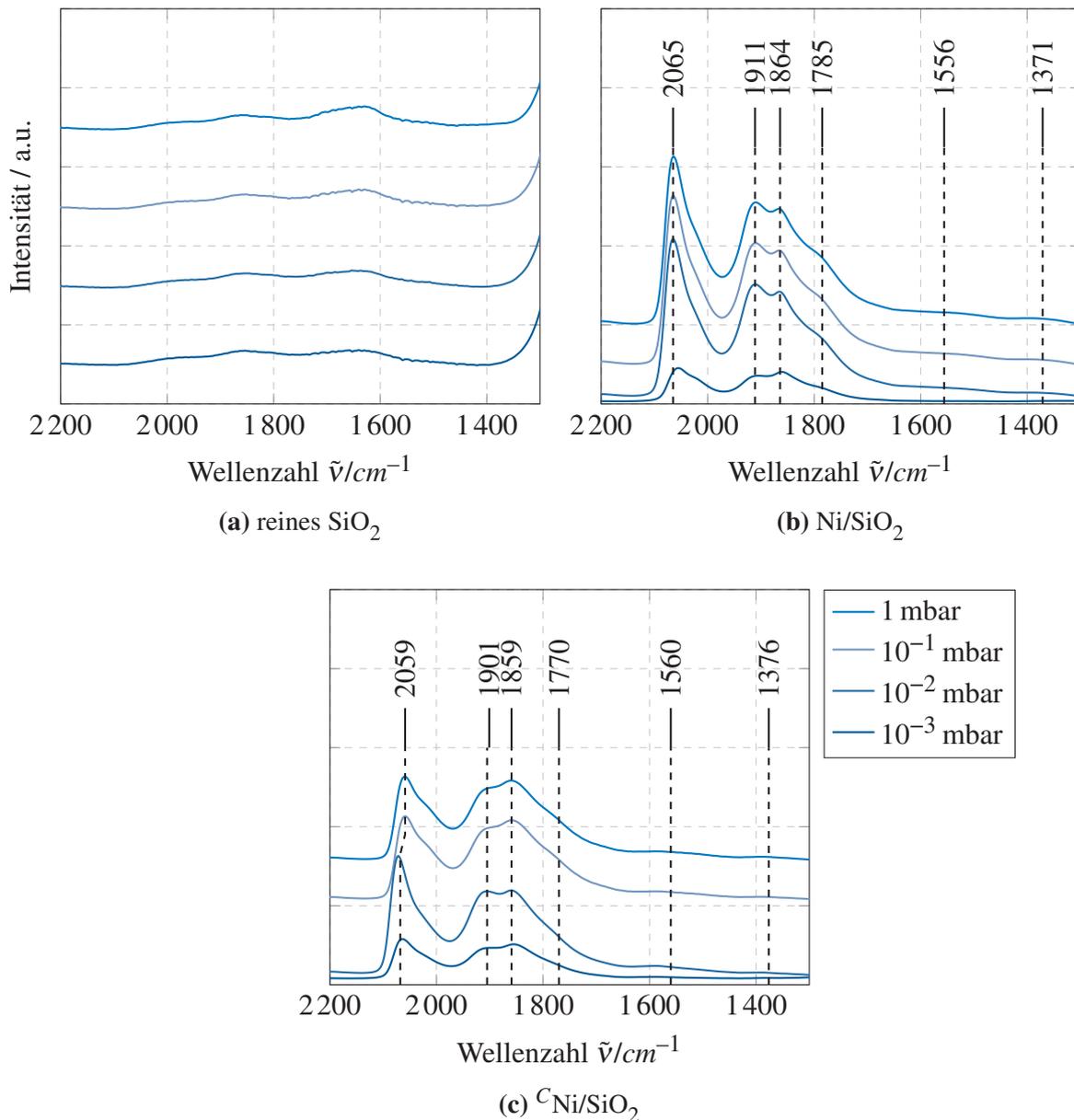
mögliche Oberflächenmoleküle	Frequenzbereich $\text{cm}^{-1}$
einzählige Carbonate	1560–1510
zweizählige Carbonate	1630–1610
Bicarbonat	1220
$\text{Ni}^{2+}/\text{NiO-CO}$	2195
lineares CO	2070–2040
brückengebundenes CO	1935
mehrfach gebundenes CO	< 1900

Abbildung 5.10 stellt die gewonnenen Spektren für reines  $\text{SiO}_2$ , kohlenstoffhaltigen ( $^{\text{C}}\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ) und kohlenstofffreien ( $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ) Katalysatoren gegenüber. Das reine Trägermaterial (Abbildung 5.10a) nimmt bei den vier angewandten Partialdrücken kaum  $\text{CO}_2$  auf. Man könnte vermuten, dass sich etwas zweizähliges Carbonat auf dem Trägermaterial bindet. Dies zeigt der minimal steigende Peak bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Für die Ni-Katalysatoren zeigen sich vor allem CO-Banden. Beim  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  in Abbildung 5.10b bildet sich mit steigendem Gleichgewichtsdruck vor allem die Bande für linear gebundenes CO auf  $\text{Ni}^0$  aus ( $2065\text{ cm}^{-1}$ ). Daneben lassen sich auch die Banden für brückengebundenes CO ( $1911\text{ cm}^{-1}$ ), sowie dreizähliges ( $1864\text{ cm}^{-1}$ ) und vierzähliges CO ( $1785\text{ cm}^{-1}$ ) identifizieren. Während das linear gebundene CO auf der Oberseite

des Nickelkristalls gebunden ist, so befinden sich die mehrzähligen CO an den Flanken der Kristallite.

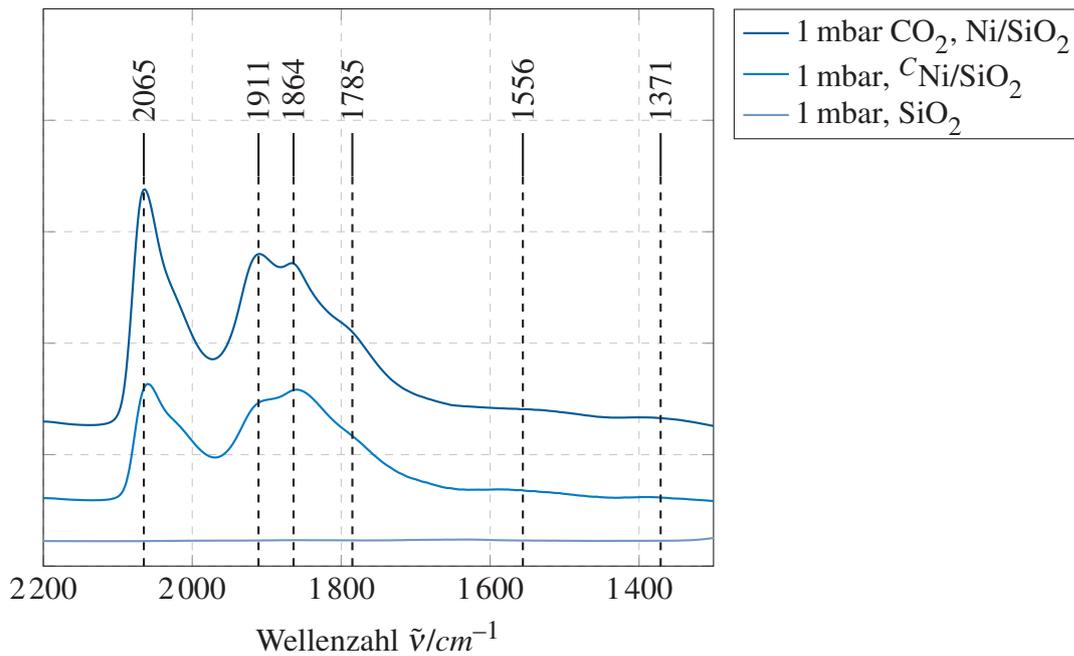
Der  $^{13}\text{C}/\text{Ni}/\text{SiO}_2$  in Abbildung 5.10c zeigt die Infrarotspektren für den kohlenstoffhaltigen Katalysator. Deutlich zu erkennen ist die Dissoziation des  $\text{CO}_2$  zu CO. Es sind neben der Bande für das linear gebundene CO bei  $2059\text{ cm}^{-1}$  auch CO Banden für mehrzähliges CO (brückengebundenes CO bei  $1901\text{ cm}^{-1}$ , dreizähliges CO bei  $1859\text{ cm}^{-1}$  und vierzähliges CO bei  $1770\text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Wie zuvor sind keine Carbonatbanden zu erkennen, die im Bereich von  $1630\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$  liegen würden.

Abbildung 5.11 vergleicht die Infrarotspektren der drei untersuchten Substanzen beim höchsten verwendeten Partialdruck (1 mbar) von  $\text{CO}_2$ . Zur besseren Orientierung sind die Banden des  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  angegeben. Deutlich ist eine Verschiebung der Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten. Zum anderen zeigt der kohlenstoffhaltige Katalysator deutlich weniger linear gebundenes CO, dafür steigt der Anteil der mehrzähligen gebundenen CO-Spezies. Dies deutet darauf hin, dass das CO vor allem an den Flanken der Ni-Kristallite gebunden wird. Eine Interaktion zwischen den Ni-Kristalliten und dem Kohlenstoff lässt sich vermuten, jedoch werden weitere Messungen benötigt, um dies zu bestätigen.



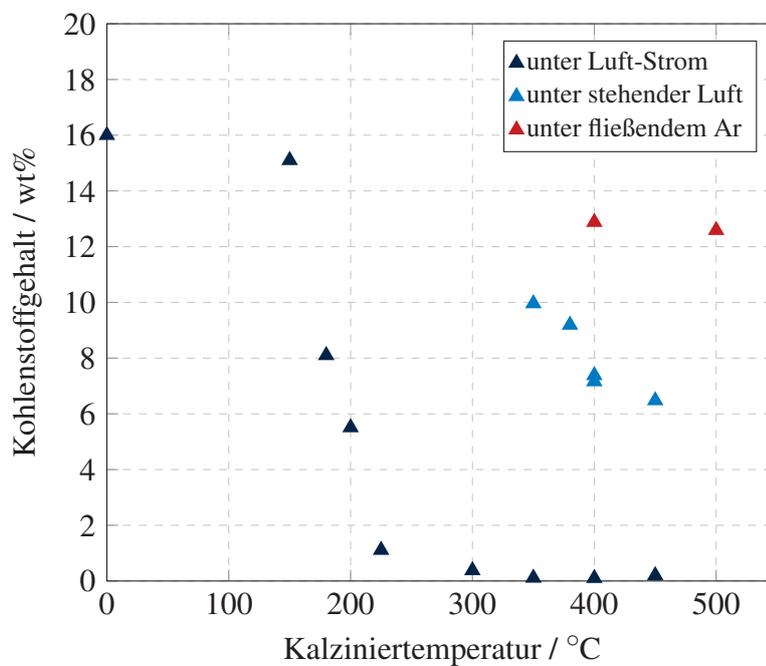
**Abbildung 5.10:** Vergleich der *in-situ* IR-Spektren von  $\text{SiO}_2$  und jeweils einem  $\text{Ni/SiO}_2$ -Katalysators mit und ohne Kohlenstoff bei unterschiedlichen Gleichgewichtsdrücken von  $\text{CO}_2$ .

Abbildung 5.12 zeigt den Kohlenstoffgehalt der kalzinierten Katalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur und der verwendeten Kalzinieratmosphäre. Nach der Beschichtung in der Wirbelschicht hatten alle Katalysatorproben zwischen 15 bis 16 wt% Kohlenstoff. Neben strömender Luft, strömenden Ar wurde auch unter stehender Luftatmosphäre kalziniert. Für strömende Luft wurde ein Temperaturbereich zwischen 180 bis 450 °C untersucht. Hier zeigte sich, dass es ab 180 °C zu einer Abnahme des Kohlenstoffs im Vergleich zum Ausgangswert kommt. Diese Abnahme nimmt mit steigender Temperatur zu, bis ab circa 325 °C der gesamte Kohlenstoff, der durch die Gasphasenabscheidung auf dem Katalysator abgeschieden worden war, entfernt wurde. Ab 325 °C bleibt der Kohlenstoffgehalt konstant niedrig bei < 0,5 wt%. Der Einfluss



**Abbildung 5.11:** Vergleich der Infrarotspektren der drei untersuchten Materialien bei einem Gleichgewichtsdruck von 1 mbar CO<sub>2</sub>.

von strömenden Ar wurde nur bei 400 °C and 450 °C untersucht. Hierbei kam es zu keiner merklichen Änderung des Kohlenstoffgehalts und es stellt sich eine Beladung von 13 wt% Kohlenstoff ein.

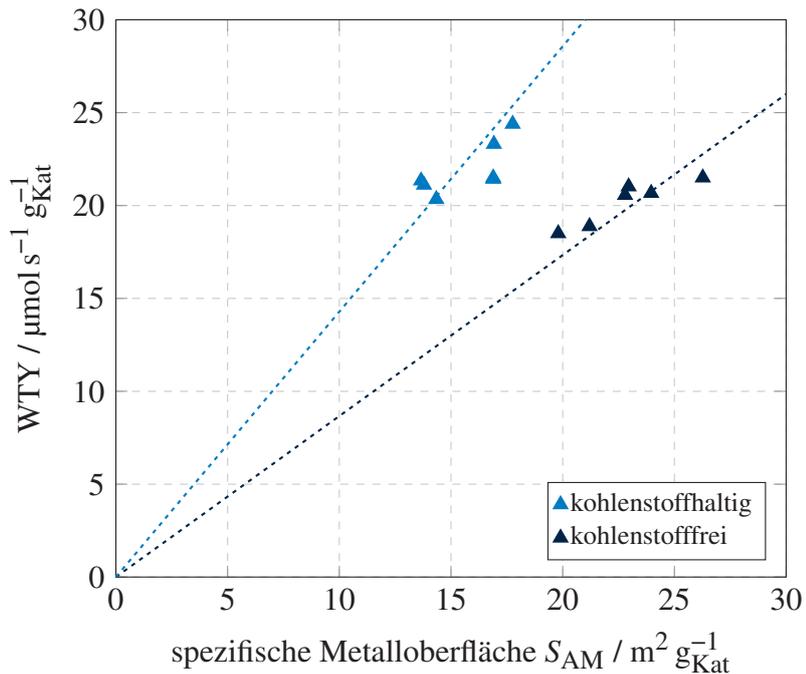


**Abbildung 5.12:** Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts des kalzinierten Katalysators von den Kalzinierbedingungen.

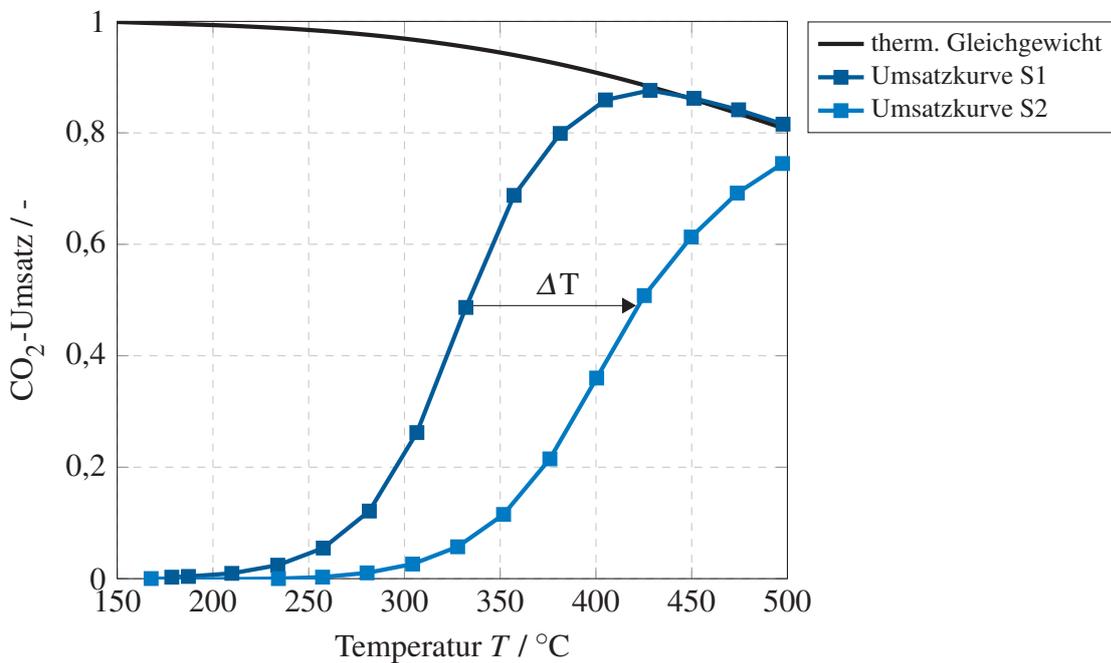
Bei der Kalzinierung unter stehender Luftatmosphäre wurde in einem Temperaturbereich zwischen 350 °C bis 450 °C gearbeitet. Es zeigt sich, dass unter diesen Bedingungen es zu einem Sauerstoffmangel kommt und sich somit über den gesamten untersuchten Temperaturbereich eine höhere Kohlenstoffbeladung einstellt als unter strömender Luft. Mit steigender Temperatur nimmt ähnlich wie unter strömender Luft der Kohlenstoffgehalt merklich ab. Beginnend von einer Kohlenstoffgehalt von circa 10 wt% bei 350 °C reduziert sich diese bis auf 6,2 wt% bei 450 °C ab. Höhere Temperaturen wurden nicht weiter untersucht, da diese zu einer Verringerung der hohen spezifischen Metalloberflächen führen würden.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Kalzinierung unter stehender Luftatmosphäre Kohlenstoffreste des metallorganischen Precursors auf der Katalysatoroberfläche zurückbleiben und diese selbst durch eine Reduktion bei 450 °C nicht vollständig entfernt werden konnten. Somit liegen diese Kohlenstoffreste auch während der Reaktion auf dem Katalysator vor. Im Folgenden soll auf den Einfluss dieser Reste auf die Methanisierung näher eingegangen werden. Abbildung 5.13 zeigt den Einfluss dieser Kohlenstoffrückstände auf die Methanbildungsrate bei 325 °C in Abhängigkeit von der spezifischen Metalloberfläche der verwendeten Katalysatoren. Die kohlenstofffreie CVD-Katalysatoren zeigen eine höhere spezifische Metalloberfläche, jedoch ist ihre spezifische Methanisierungsrate im Vergleich zu den kohlenstoffhaltigen Katalysatoren niedriger, obwohl die spezifischen Metalloberflächen der kohlenstoffhaltigen Katalysatoren durchweg kleiner sind. Es konnte schon gezeigt werden (vgl. Abbildung 4.23), dass für kohlenstofffreie Katalysatoren die Methanisierungsrate eine Funktion der spezifischen Metalloberfläche ist. Somit zeigt der Kohlenstoff einen positiven Effekt auf die Methanisierungsrate der CVD-Katalysatoren.

Nach Abschluss der ersten Umsatzkurve (S1) wurden die Katalysatoren bei 485 °C unter Reaktionsbedingungen für 48 h thermisch gealtert. Im Anschluss daran wurde wieder eine Umsatzkurve (S2) aufgenommen. Abbildung 5.14 zeigt den Einfluss dieser thermischen Behandlung auf das Aktivitätsverhalten eines kohlenstofffreien Katalysators. Deutlich ist die Verschiebung der Umsatzkurve S2 zu höheren Temperaturen zu erkennen. Dieser Aktivitätsverlust ist dem Sintern der Ni-Kristallite durch die thermische Behandlung geschuldet und die dadurch verursachte Abnahme der aktiven Metalloberfläche. Um eine Aussage über die Stabilität der Katalysatoren treffen zu können, wurde die Differenz der Umsatzkurven bestimmt und über den erreichten Umsatz aufgetragen. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abbildung 5.15 zusammengefasst. Schon bei niedrigen Temperaturen ( $\text{CO}_2$ -Umsatz im Bereich von 0 bis 10 %) ist die Differenz zwischen beiden Aktivitätsmessungen des kohlenstofffreien Katalysators deutlich zu erkennen (vgl. Abbildung 5.15). So verliert dieser Katalysator bis zu einem  $\text{CO}_2$ -Umsatz von bis zu 15 % circa 55 % seiner ursprünglichen Aktivität. Mit steigenden Temperaturen nähert sich der Katalysator wieder dem Gleichgewicht an und der Aktivitätsunterschied zwischen S1 und S2 nimmt bis auf null im thermodynamischen Gleichgewicht ab. Für die kohlenstoffhaltigen Katalysatoren lässt sich ein anderes Verhalten erkennen. Hier nimmt die Aktivität bei



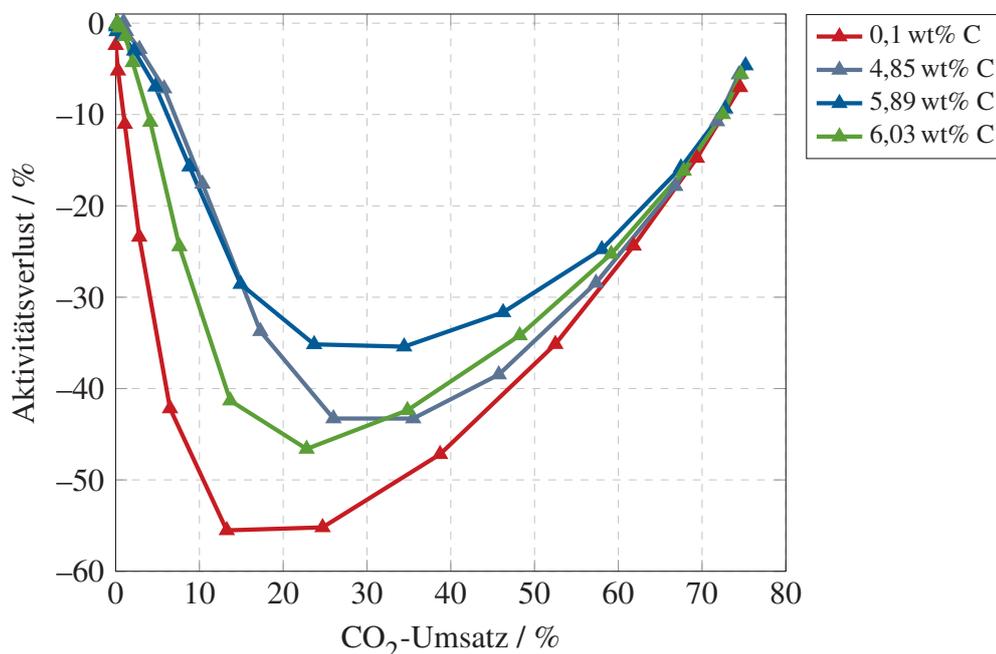
**Abbildung 5.13:** Abhängigkeit der Methanbildungsrate bei 325 °C von der spezifischen Oberfläche für kohlenstoffhaltige sowie kohlenstofffreie CVD-Katalysatoren. ( $p = 7$  bar,  $Ar/H_2/CO_2 = 5/4/1$ ,  $\dot{V} = 62,5$  sccm)



**Abbildung 5.14:** Einfluss der thermischen Alterung des Katalysators auf die Aktivität. S1 bezeichnet die Umsatzkurve vor der thermischen Behandlung, S2 die Umsatzkurve nach der thermischen Behandlung. ( $p = 7$  bar,  $Ar/H_2/CO_2 = 5/4/1$ ,  $\dot{V} = 62,5$  sccm)

niedrigen Umsätzen weniger stark ab und der maximale Aktivitätsverlust ist deutlich geringer und liegt zwischen 35 % und 45 %. Somit steigert der Kohlenstoff nicht nur die Aktivität

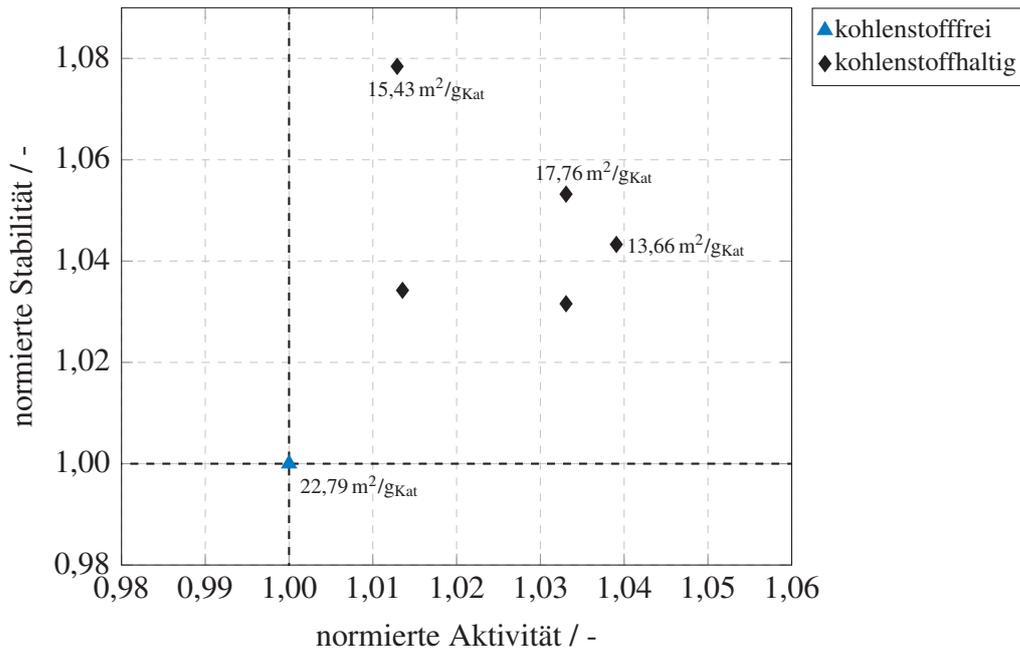
der Ni-Katalysatoren, sondern reduziert auch die Anfälligkeit dieser gegenüber thermischem Sintern.



**Abbildung 5.15:** Vergleich des Aktivitätsverlust zwischen den Umsatzkurven S1 und S2 durch thermische Behandlung der Katalysatoren mit unterschiedlichen Kohlenstoffbeladungen im Temperaturbereich zwischen 175 °C and 500 °C.

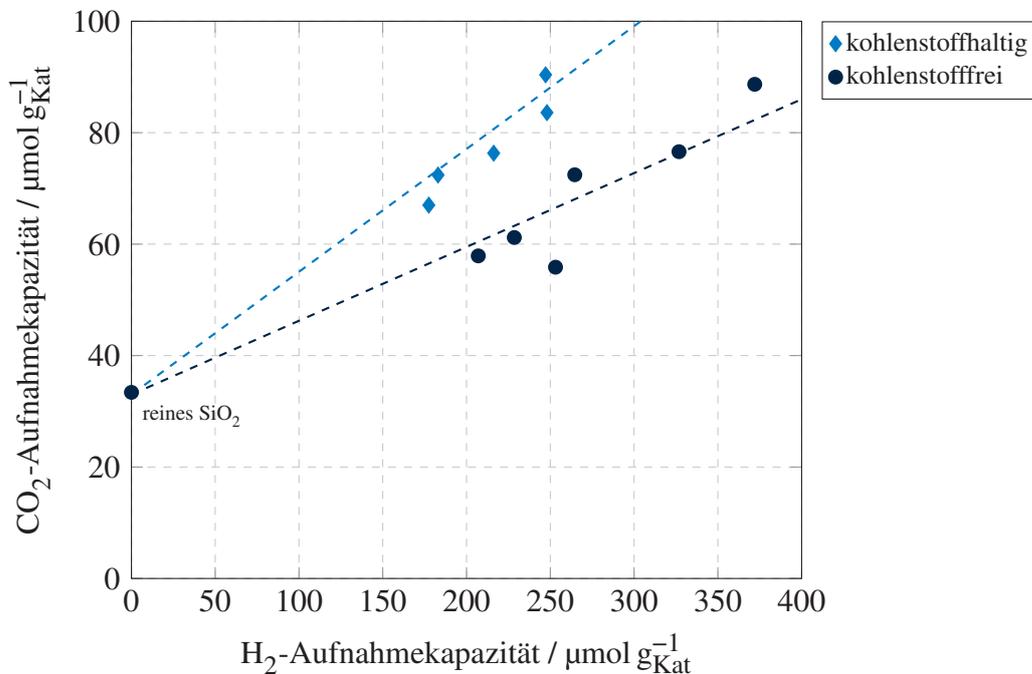
Abbildung 5.16 zeigt die Normierung der Aktivitäts- und Stabilitätsmessungen der kohlenstoffhaltigen Katalysatoren auf einen kohlenstofffreien Katalysator. Zur Beschreibung der Aktivität dient die Temperatur  $T_{40\%,S1}$  bei der ersten Umsatzkurve S1, die benötigt wird, um 40 % CO<sub>2</sub> umzusetzen. Je niedriger diese ist, desto aktiver ist der Katalysator. Durch Normierung dieser Temperatur mit der Temperatur  $T_{40\%,S1}$  des kohlenstofffreien Katalysators erhält man die normierte Aktivität. Die Stabilität wird über die Temperaturdifferenz der beiden Umsatzkurven S1 und S2 ermittelt. Hieraus lässt sich das Verhältnis  $T_{40\%,S1} / T_{40\%,S2}$  bilden, welches als Maß für die Stabilität des Katalysators dient. Wird dieses Verhältnis auf das Verhältnis des kohlenstofffreien Katalysators bezogen, so wird die normierte Stabilität erhalten. Obwohl die kohlenstoffhaltigen CVD-Katalysatoren eine geringere aktive Metalloberfläche besitzen, zeigen sie einen Aktivitätszuwachs von bis zu 4 %. Die Stabilität konnte durch den Kohlenstoff um bis zu 8 % gesteigert werden.

In Abbildung 5.17 ist die CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit des Katalysators in Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Aufnahme aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist der sehr geringe Wert für reines SiO<sub>2</sub> von 33 μmol g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup>. Mit steigender spezifischer Metalloberfläche, die durch die spezifische H<sub>2</sub>-Aufnahme repräsentiert ist, nimmt auch die CO<sub>2</sub>-Aufnahme zu. Der Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysators hingegen erhöht die CO<sub>2</sub>-Menge, die durch den Katalysator aufgenommen werden



**Abbildung 5.16:** Aktivität und Stabilität verschiedener kohlenstoffhaltiger Katalysatoren normiert auf einen kohlenstofffreien Katalysator bei  $T_{40\%}$ .

kann. Hierdurch wird der Nachteil des sauren Trägermaterials  $\text{SiO}_2$  teilweise ausgeglichen und die Aktivität des Katalysators kann gesteigert werden.



**Abbildung 5.17:**  $\text{CO}_2$ -Aufnahmefähigkeit unterschiedlicher Ni-Katalysatoren in Abhängigkeit der  $\text{H}_2$ -Aufnahmefähigkeit.

Mit den vorhandenen Analysemethoden ist eine Spezifizierung des Kohlenstoffs auf der Katalysatoroberfläche nicht möglich, wodurch sich die Gründe für die gesteigerte Stabilität der

kohlenstoffhaltigen CVD-Katalysatoren nur vermuten lassen. Bei der Gasphasenabscheidung gelangen  $C_5$ -Moleküle auf die Oberfläche, die sich während des Kalzinierens in Graphit umwandeln. Die hierdurch entstehende Graphitschicht befindet sich als dünne Lage auf der Katalysatoroberfläche und vermutlich zwischen den einzelnen Ni-Kristalliten, wodurch das Sintern bei hohen Temperaturen deutlich abgeschwächt wird.

## 5.4 Zusammenfassung

Neben der mono-metallischen Beschichtung lässt sich die chemische Gasphasenabscheidung auch zur Synthese von bi-metallischen Katalysatoren verwenden. Hierbei spielt jedoch die Beladung der verwendeten Metalle sowie die Reihenfolge der Abscheidung eine entscheidende Rolle. Die Variation der Beschichtungsreihenfolge zeigt, dass die Precursormoleküle um die vorhandenen Ankerplätze auf der Oberfläche des Trägermaterials konkurrieren. Obwohl das  $SiO_2$  eine sehr große spezifische Oberfläche aufweist und hierdurch sehr viele Ankerplätze zu Verfügung stellen kann, behindert das zuerst abgeschiedene Metall die Abscheidung des zweiten Metalls deutlich. Den Einfluss der Beschichtungsreihenfolge auf die Beladung kann durch eine Reduktion der Beladung des Dotierungsmetalls deutlich gesenkt werden. Jedoch wirkt sich die Beschichtungsreihenfolge weiterhin auf die spezifische Metalloberfläche aus, so dass ein deutlicher Verlust an spezifischer Metalloberfläche zu erkennen ist, wenn das Dotierungsmetall als erstes abgeschieden wird. Am effektivsten ist die gleichzeitige Abscheidung der Metalle.

Die bi-metallische Beschichtung wurde am Beispiel Mn-dotierter Ni-Katalysatoren gezeigt. Die gleichzeitige Abscheidung beider Metalle führte zu keiner deutlichen Reduktion der spezifischen Metalloberfläche und der Ni-Beladung, solange eine Beladung von 1 wt% Mn nicht überschritten wurde. Oberhalb dieser Grenze zeigten sich die bekannten Probleme, wie eine reduzierte Nickelbeladung und entsprechend reduzierte spezifische Metalloberfläche. Die mit Mn-dotierten Katalysatoren zeigen mit steigendem Mn-Gehalt eine höhere  $CO_2$ -Aufnahmefähigkeit und eine gesteigerte Methanformierungsrate. Dies zeigt, dass sich die bi-metallische Gasphasenabscheidung zur Synthese von aktiven Ni-Katalysatoren eignet und die Dotierung zu einer Aktivitätssteigerung führt.

Um die Beladungsgrenze des Dotierungsmetalls zu umgehen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen das Dotierungsmetall mittels trockener Imprägnierung nach der Beschichtung aufgetragen wurde. Hier zeigte sich, dass die Imprägnierung zu einem Verlust an spezifischer Metalloberfläche führt, jedoch eine höhere Beladung erzielt werden konnte. Unter den untersuchten Metallen zeigte vor allem Mn wieder seine aktivitätsteigernde Wirkung.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich unter den richtigen Kalzinierbedingungen (stehende Luft) kohlenstoffhaltige Precursorreste positiv auf die Stabilität sowie Aktivität des undotierten Ni-CVD-Katalysators auswirken. Erste Untersuchungen zeigen, dass der zusätzliche Kohlenstoff zu einer Steigerung der Methanformierungsrate führt, obwohl die spezifische Metalloberfläche im Vergleich zu kohlenstofffreien Ni-Katalysatoren kleiner ist. Diese Aktivitätssteigerung lässt sich auf eine erhöhte  $\text{CO}_2$ -Aufnahmefähigkeit durch das sich während des Kalzinierens bildende Graphit zurückführen. Einen weiteren positiven Effekt zeigt der Kohlenstoff auf die Stabilität des Katalysators gegenüber thermischer Belastung. Hierdurch nimmt die Stärke der thermischen Desaktivierung des kohlenstoffhaltigen Katalysators gegenüber eines kohlenstofffreien Katalysators deutlich ab.

## 6 *In-situ* Temperaturmessungen

Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht bzw. sind eingereicht:

- C. Schüler, O. Hinrichsen, *Entwicklung eines optisch zugänglichen Reaktors zur Thermographiemessung in einer Katalysatorschüttung*, Chemie Ingenieur Technik, 2016, 88 (11), 1696-1702
- C. Schüler, M. Wolf, O. Hinrichsen, *Contactless temperature measurements under static and dynamic reaction conditions in a single-pass fixed bed reactor for CO<sub>2</sub> methanation*, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2018, 25, 158-168

### 6.1 Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren

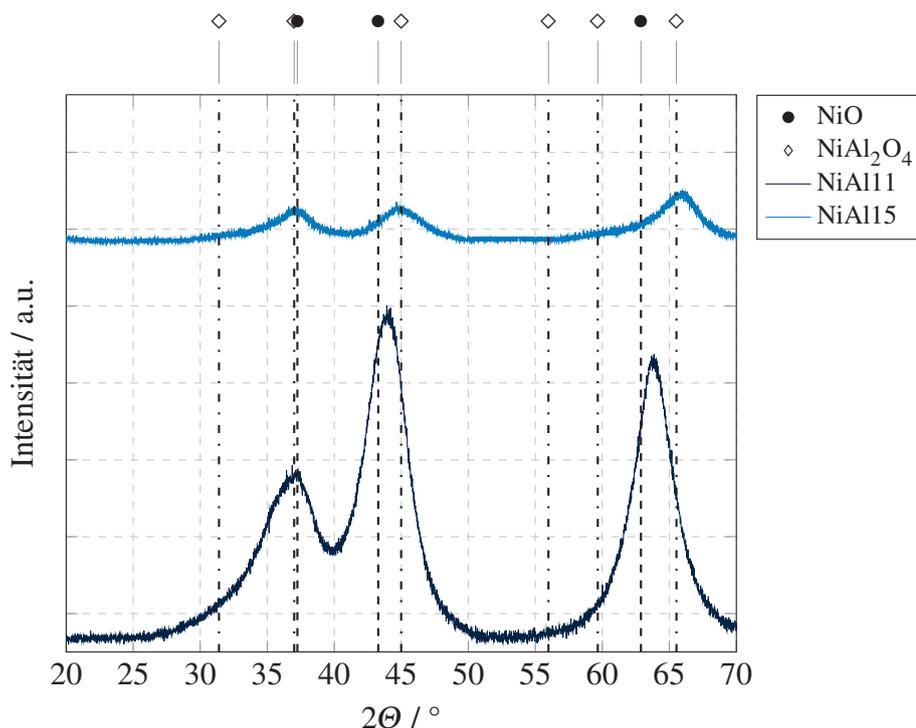
Für die *in-situ* Temperaturmessungen im Platten- sowie Rohrreaktor wurden gefällte NiAl-Systeme verwendet, die wie in Kapitel 3.8 beschrieben, hergestellt wurden. Hierbei wurde ein hochbeladenes aktives System mit einem Ni:Al-Verhältnis von 1:1 (NiAl11) verwendet sowie ein niedrig beladenes System mit einem Verhältnis von 1:5 (NiAl15). Beide Systeme wurden sowohl mithilfe der BET, H<sub>2</sub>-Chemisorption und XRD analysiert. Eine Übersicht der physikochemischen Ergebnisse gibt Tabelle 6.1. Beide Systeme zeigen Isothermen, die typisch für mesoporöse Feststoffe sind. Trotz einer ähnlichen spezifischen Oberfläche variiert die Metalldispersion  $D$  und die spezifische Metalloberfläche  $S_{AM}$  deutlich. So besitzt der NiAl15 eine spezifische Metalloberfläche von  $2,9 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  bei 4,4 % Metalldispersion, der NiAl11 hingegen  $24,8 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  bei 8,8 %. Dieser deutliche Unterschied zeigt sich auch bei der Aktivität der Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung.

Abbildung 6.1 zeigt die Diffraktogramme der verwendeten Katalysatorsysteme. NiAl15 zeigt deutliche NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Reflexe (JCPDS-10-0339). Die Struktur des NiAl11 kann hingegen dem des NiO (JCPDS-78-0429) zugeordnet werden, wobei die Reflexe bei 43,6° und 63,3° leicht zu höheren Winkel verschoben sind. *Koschany et. al* vermuten, dass diese Verschiebung durch

**Tabelle 6.1:** Übersicht über die Charakterisierungsergebnisse der gefällten  $\text{NiAlO}_x$  für die *in-situ* Temperaturmessungen.

	$S_{BET}$ $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$	$S_{AM}$ $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$	D %
NiAl15	229	2,91	4,4
NiAl11	225	24,84	8,1

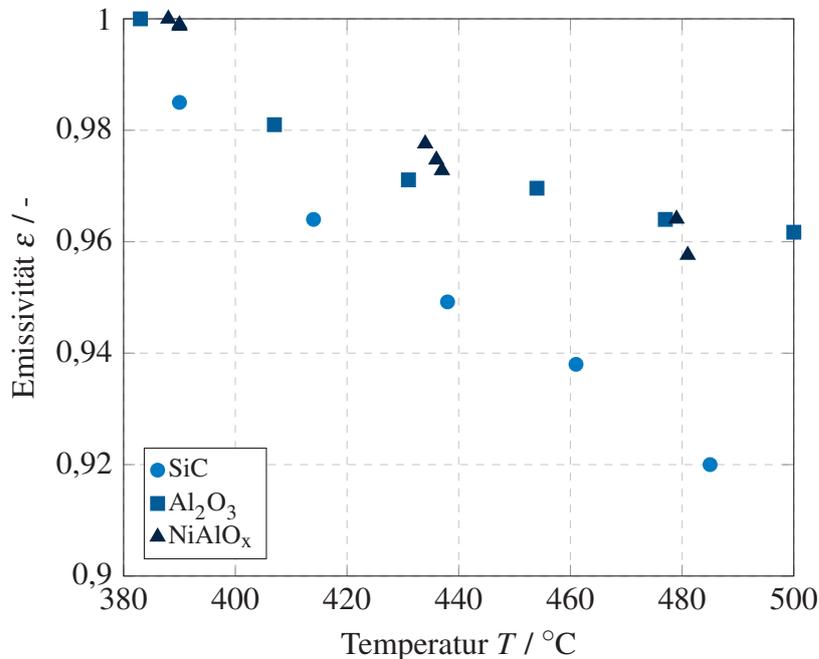
eine bei der Kalzinierung entstandene Spinelphase oder durch die Bildung eines Mischoxids hervorgerufen wird [119].

**Abbildung 6.1:** XRD-Spektren der für die *in-situ* Temperaturmessung verwendeten Katalysatorsysteme.

## 6.2 Bestimmung des Emissionsgrades

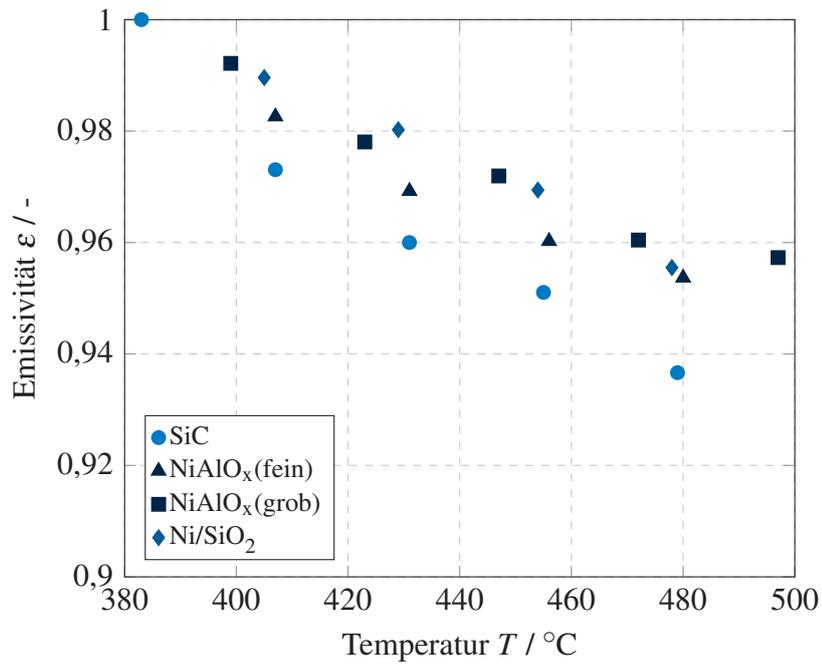
Um Temperaturmessungen mithilfe der Thermographie durchführen zu können, ist es notwendig, den Emissionsgrad der verwendeten Materialien zu kennen. Daher wurden diese vorab vermessen. Abbildung 6.2 zeigt die Änderung des Emissionsgrads  $\varepsilon$  in Abhängigkeit der Temperatur für  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{NiAlO}_x$  im Plattenreaktor. Für die niedrigste Temperatur zeigen alle untersuchten Materialien einen Emissionsgrad  $\varepsilon$  von 1. Mit steigenden Temperaturen nimmt  $\varepsilon$  für alle untersuchten Materialien ab. Bei  $\text{SiC}$  zeigt die Abnahme einen fast linearen Verlauf,

wohingegen das reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{NiAlO}_x$  einen exponentielle Abfall zeigen. Durch das unterschiedliche Verhalten des Emissionsgrads ist es notwendig, je nach verwendetem Material eine eigene Temperaturkalibrierung für die Kamera zu verwenden, um die Änderung des optischen Verhaltens zu berücksichtigen.

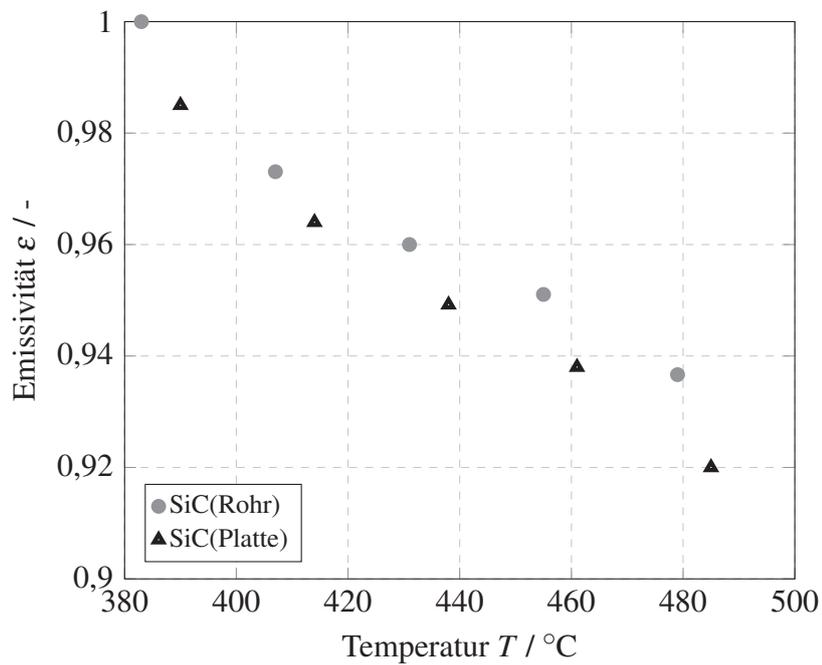


**Abbildung 6.2:** Verlauf des Emissionsgrads unterschiedlicher Schüttungsmaterialien in Abhängigkeit der Temperatur im Plattenreaktor.

Der Emissionsgrad für  $\text{SiC}$ ,  $\text{NiAlO}_x$  als feine und grobe Partikeln sowie  $\text{Ni/SiO}_2$  wurde ebenfalls im Glasrohrreaktor bestimmt (vgl. Abbildung 6.3). Auch hier zeigen sich für die Materialien ähnliche Verläufe wie beim Plattenreaktor. Für einen besseren Vergleich sind die Verläufe des Emissionsgrads des  $\text{SiC}$  für die verwendeten Reaktorgeometrien in Abbildung 6.4 abgebildet. Für beide Geometrien lässt sich ein ähnlicher Verlauf erkennen. Für den Plattenreaktor lässt sich eine stärkere Abnahme des Emissionsgrads als im Rohrreaktor feststellen. Dies wird vor allem durch die größere Schichtdicke des Quarzglases beim Plattenreaktor hervorgerufen. Obwohl Quarzglas für IR-Strahlung transparent ist, wird diese jedoch auch abgeschwächt. Hieraus ergibt sich der Unterschied, dass die Dämpfung durch das Quarzrohr geringer ist als durch die Quarzscheibe. Die dämpfende Wirkung lässt sich auch in Abbildung 6.4 erkennen und durch eine entsprechende Kalibrierung der Temperaturmessung mit berücksichtigen.



**Abbildung 6.3:** Verlauf des Emissionsgrads unterschiedlicher Schüttungsmaterialien in Abhängigkeit der Temperatur im Glasrohrreaktor.



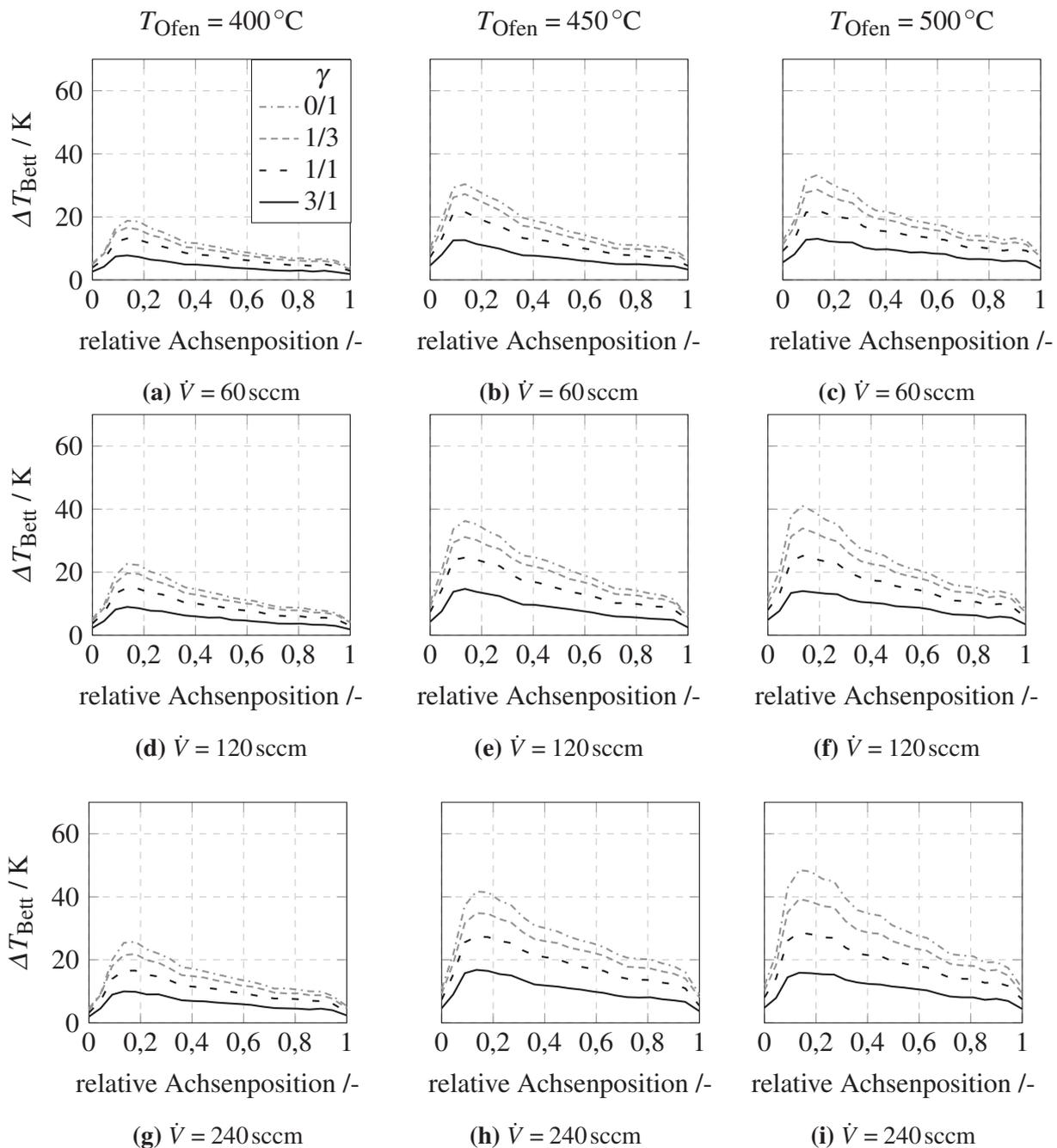
**Abbildung 6.4:** Vergleich des Emissionsgrads von SiC in Abhängigkeit der Temperatur für beide verwendeten Reaktorgeometrien.

## 6.3 Plattenreaktor

Die ersten *in-situ* Temperaturmessungen wurden mithilfe des Plattenreaktors durchgeführt. Hierbei wurden drei Versuchsparameter variiert und zwar die Ofentemperatur, der Feedgasstrom und die Gasverdünnung  $\gamma$ . Um die Temperaturprofile zu erhalten, wurden zuerst Aufnahmen im „cold-flow“ gemacht. Anschließend wurden diese von den Aufnahmen unter Reaktion mit gleichen Bedingungen abgezogen, um die Temperaturänderung durch die Reaktion  $\Delta T_{\text{Bett}}$  zu erhalten. Abbildung 6.5 gibt eine Übersicht über die Temperaturprofile in Abhängigkeit der drei Versuchsparameter. Das Katalysatorbett wurde im Verhältnis 1/5 mit SiC verdünnt. Bei den Versuchen zeigte sich, dass sich jeweils ein sehr ähnliches Temperaturprofil einstellte. Exemplarisch soll daher die Ergebnisse für eine Ofentemperatur von 400 °C diskutiert werden. Als Feedgas wurde eine stöchiometrische Mischung von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> im Verhältnis 4/1 verwendet und diese mit Ar verdünnt. Die Verdünnung wurde ausgehend von 3/1 Ar/Feed schrittweise reduziert, bis die reine stöchiometrische Mischung verwendet wurde (0/1). Während der Reaktion bildet sich aufgrund der starken Exothermie der CO<sub>2</sub>-Methanisierung in den ersten 20 % des Katalysatorbettes ein Hotspot aus. Danach fällt die Temperatur im Katalysatorbett bis zum Ende hin ab. Deutlich zu erkennen ist der Anstieg der Betttemperatur mit fallendem Gasverdünnungsgrad  $\gamma$ . Aufgrund der Zunahme der Partialdrücke im Feedgas kommt es zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch mehr Edukt umgesetzt werden kann. Die dadurch frei werdende Wärme führt zu einem weiteren Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Ein zunehmender Feedgasstrom führt darüber hinaus auch zu einer leichten Zunahme der Betttemperatur. Diese Zunahme ist ungewöhnlich, da normalerweise eine Erhöhung des Feedgasstroms mit einer Reduzierung der Verweilzeit im Katalysatorbett einhergeht. Diese verringerte Verweilzeit führt zu einer Abnahme des erreichten Umsatzes und somit prinzipiell auch zu einer Reduktion der freiwerdenden Wärme. Gleichung (6.1) gibt den Zusammenhang zwischen der absolut freiwerdende Wärmemenge  $\dot{Q}$ , dem Reaktantenmolenstrom  $\dot{n}$  und dem Umsatz  $X$  an.

$$\dot{Q} = \dot{n}_{\text{reaktant}} \cdot \Delta_r H^\circ \cdot X \quad (6.1)$$

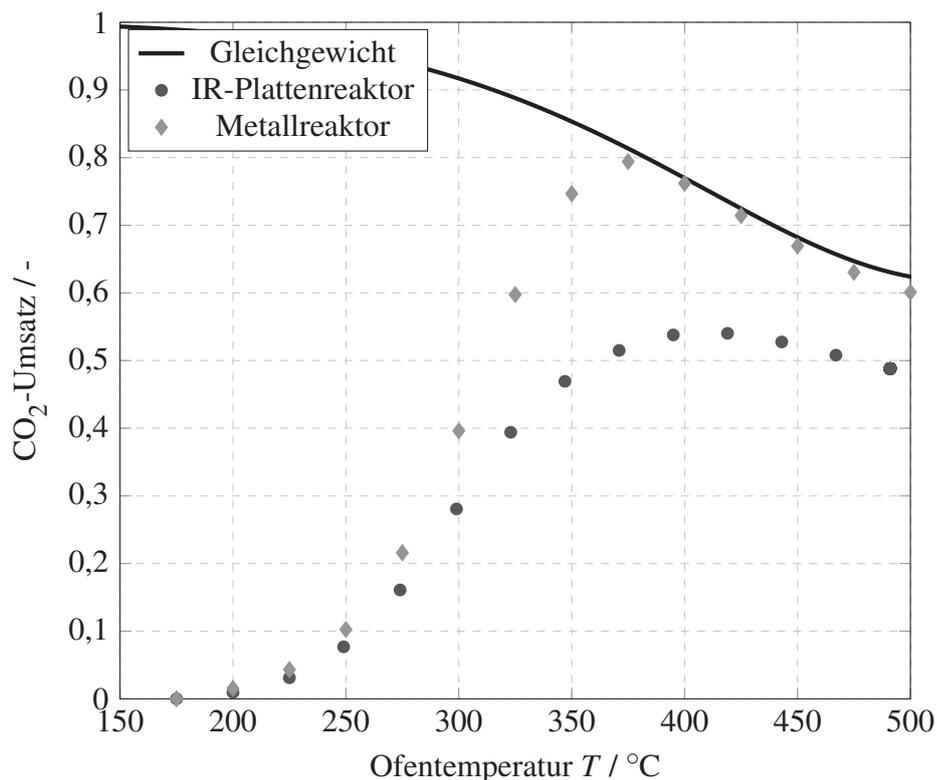
Da die Wärmemenge nicht nur vom Molenstrom abhängig ist, sondern auch vom Umsatz, lässt sich dieser Effekt nur erklären, wenn beide Größen gleichzeitig betrachtet werden. Zu diesem Zweck wird in Abbildung 6.6 der Umsatz eines Standardrohrreaktors mit dem des Plattenreaktors bei gleichen Bedingungen verglichen. Dabei entspricht die gezeigte Temperaturdifferenz  $\Delta T$  der Differenz zwischen dem Katalysatorbett unter „cold-flow“- und Reaktionsbedingungen.



**Abbildung 6.5:** Temperaturprofile im Plattenreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom  $\dot{V}$ , Gasverdünnung  $\gamma$  und Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}$  mit 25 mg NiAl11 verdünnt mit 1/5 SiC.

Deutlich erkennbar ist der Unterschied, der vor allem bei hohen Temperaturen auftritt. Während die Reaktion im Standardrohrreaktor schon bei  $375^{\circ}\text{C}$  im Gleichgewicht ist, kommt diese im Plattenreaktor nicht annähernd heran. Der Verlauf des Umsatzes entspricht jedoch der typischen S-Kurve für die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung. Im Plattenreaktor kommt es zu Bypassströmungen, wodurch Teile des Eduktgases den Reaktor passieren können, ohne mit dem Katalysator in

Kontakt gekommen zu sein. Dieser nicht reagierte Teil des Eduktgases ist schließlich für den Abstand des Umsatzes zum Gleichgewicht verantwortlich. Mithilfe des Plattenreaktors konnte die grundsätzliche Einsetzbarkeit der Thermographie zur Analyse der Reaktionswärme bei der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung gezeigt werden. Jedoch kommt es konstruktionsbedingt zu einer Bypassströmung im Reaktor, wodurch es unmöglich wird, das gleiche Verhalten im Plattenreaktor zu erzielen wie in den Standardrohrreaktoren. Dies gelang durch die Verwendung von Glasrohrreaktoren, die denselben Innendurchmesser, wie die Standardmetallrohrreaktoren aufwiesen wodurch eine Bypassströmung vermieden werden konnte.

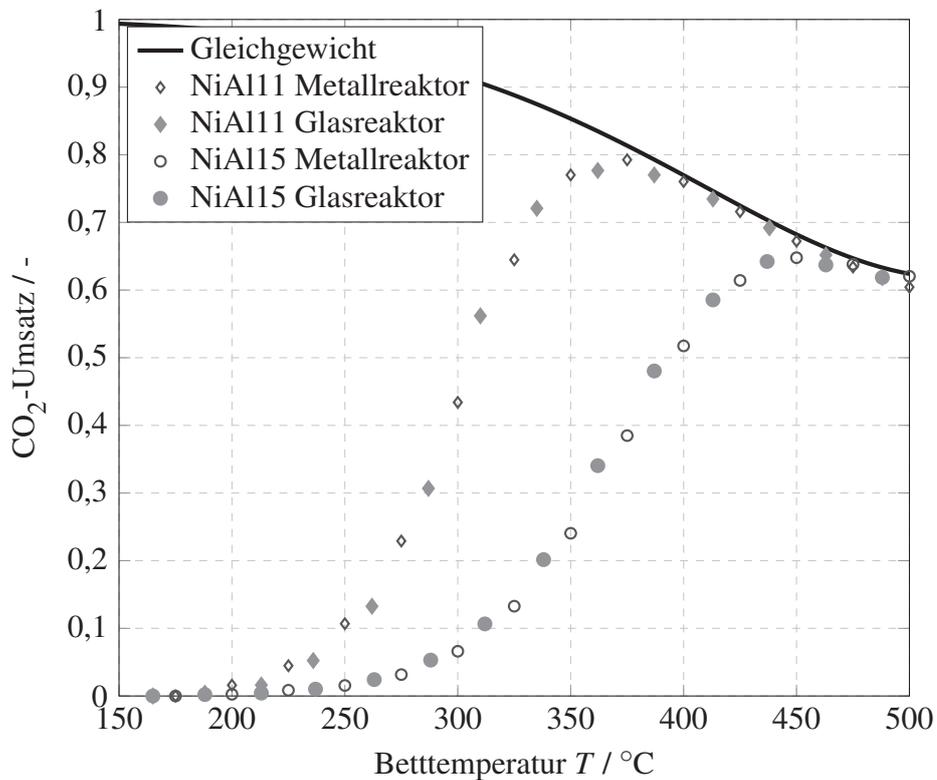


**Abbildung 6.6:** Vergleich der erreichbaren Umsätze des Plattenreaktors sowie eines Standardrohrreaktors mit jeweils 25 mg NiAl11 verdünnt mit SiC im Verhältnis 1:9. ( $p = 1 \text{ bar}$ ,  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ ,  $\dot{V} = 62,5 \text{ sccm}$ )

## 6.4 Rohrreaktor

Um die im Plattenreaktor auftretende Bypassströmung zu verhindern, wurde die Geometrie an die Standardrohrreaktoren angepasst. Hierzu wurde ein neuer Heizblock entworfen, der es ermöglicht, mit der Kamera auf die Oberfläche der verwendeten Quarzglasreaktoren zu schauen. Die Innenmaßen und die Wanddicken der verwendeten Quarzglasrohre entsprachen denen der Standardmetallreaktor. Als erstes soll auf die erreichbaren Umsätze in der neuen Reaktorgeometrie eingegangen werden. Abbildung 6.7 zeigt die Umsätze für den NiAl11 sowie

den NiAl15, jeweils gemessen im Standardrohrreaktor sowie im Glasreaktor. Sowohl beim sehr aktiven NiAl11 wie auch beim Katalysatorsystem NiAl15 mit geringer Aktivität liegen die gemessenen Umsatzkurven aufeinander. Hierdurch kann geschlossen werden, dass mithilfe der neuen Geometrie es möglich ist, das Verhalten der Standardreaktoren im optisch zugänglichen Reaktor abbilden zu können.

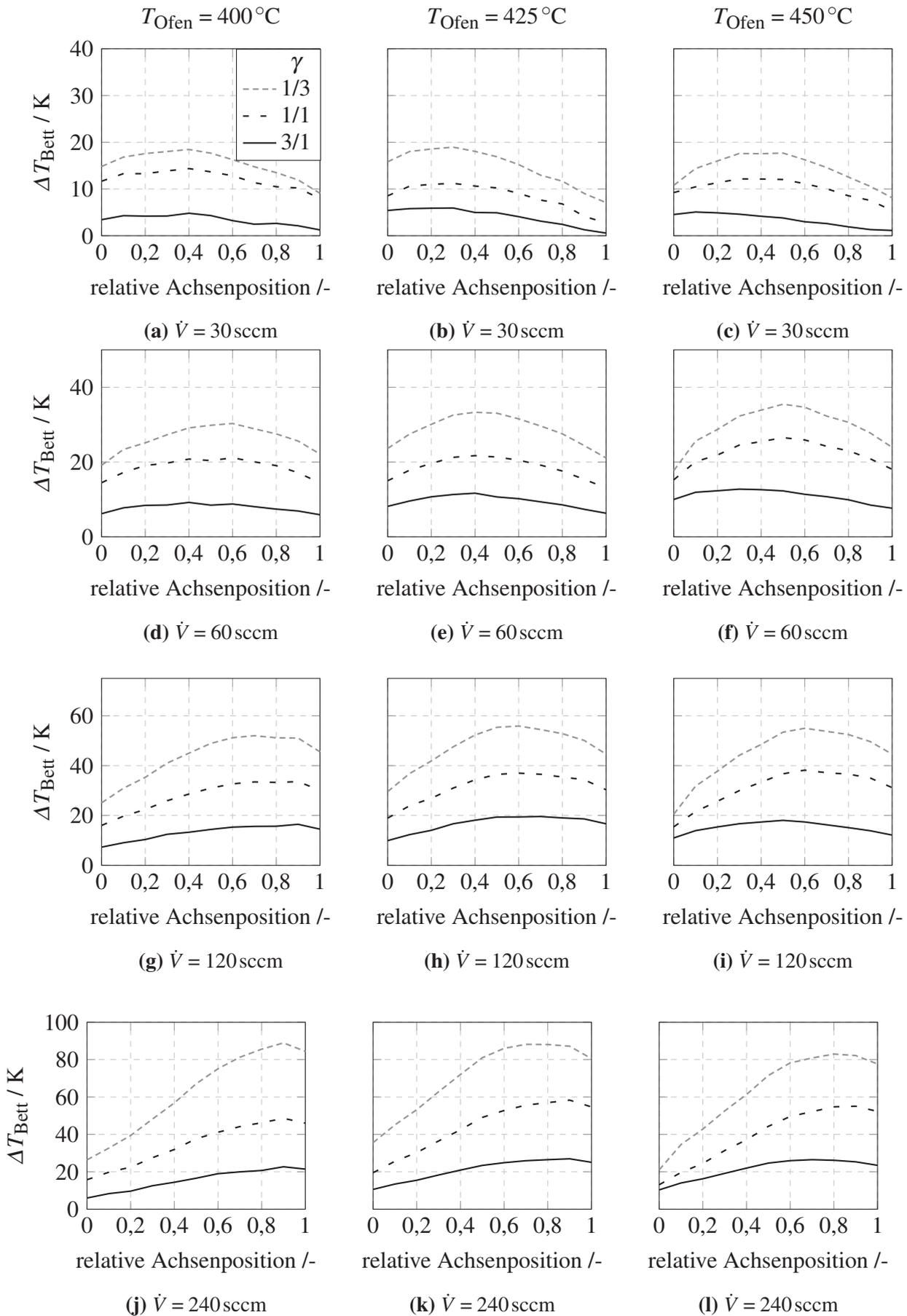


**Abbildung 6.7:** Vergleich der Umsatzkurven eines NiAl11- und eines NiAl15-Katalysators jeweils in einem Metallreaktor sowie im *in-situ* Thermographiereaktor (Glasreaktor). Es wurden jeweils 25 mg des Katalysators im Verhältnis 1/9 mit SiC verdünnt. ( $p = 1 \text{ bar}$ ,  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ ,  $\dot{V} = 62,5 \text{ sccm}$ )

Weiterhin wurde der Einfluss der Gasverdünnung, des Feedgasstroms und der Ofentemperatur auf das Temperaturprofil untersucht. Vor allem beim NiAl15 konnte durch die Variation der Ofentemperatur die Lage der Reaktion zum thermodynamischen Gleichgewicht beeinflusst werden. So befindet sich die Reaktion bei einer Temperatur von  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  knapp unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Mit steigender Temperatur von  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  bewegt sich die Reaktion ans thermodynamische Gleichgewicht. Abbildung 6.8 zeigt die unterschiedlichen Temperaturprofile in Abhängigkeit der drei genannten Parameter. Deutlich zu erkennen ist die Abhängigkeit von der Gasverdünnung. Die maximale Betttemperatur nimmt mit fallender Gasverdünnung durch Ar deutlich zu. Diese steigt für einen Feedgasstrom von  $30 \text{ sccm}$  von  $5 \text{ K}$  bei einer hohen Verdünnung von  $3/1$  (Argon zu Feedgas) auf fast  $19 \text{ K}$  bei einer Verdünnung von  $1/3$ . Weiterhin wurde der Einfluss eines steigenden Feedgasstroms auf das sich ausbildende Temperaturprofil untersucht. Hier zeigte sich, dass mit steigendem Feedgasstrom auch die Temperatur im Katalysatorbett deutlich zunimmt. So steigt die maximale Betttemperatur bei

einer Verdünnung von 3/1 zwar nur um den Faktor 5 bei einer Verachtfachung des Gesamtfeedgasstroms. Wird die Verdünnung auf 1/3 gesenkt, so steigt die maximale Betttemperatur von 19 K bei einem Feedgasstrom von 30 sccm auf 84 K bei einem Feedgasstrom von 240 sccm. Durch Erhöhung des Feedgasstroms wird die Verweilzeit im Bett verringert, wodurch der Umsatz sinkt. Durch den geringen Umsatz wird auch weniger Wärme frei und dies führt zu einem Absinken der Temperatur im Katalysatorbett. Bei der Methanisierung hat man jedoch den Fall, dass eine Erhöhung des Feedgasstroms nicht zu einer Reduktion der Temperatur im Katalysatorbett führt. Erklärt werden kann dies anhand Gleichung (6.1). Durch eine Erhöhung des Feedgasstroms wird der Umsatz zwar gesenkt, wie Abbildung 6.14a zeigt. Der Umsatz sinkt von 69,2 % auf 53,4 % bei einer 1/3 Verdünnung. Jedoch erhöht man gleichzeitig den Molenstrom an Reaktanten. Da die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung hier frei von äußeren und inneren Stofftransportlimitierungen ist, kann durch den gestiegenen Molenstrom an Edukten mehr umgesetzt werden, wodurch es zu dem Temperaturanstieg kommt. Insgesamt nimmt die zeitlich umgesetzte Menge an  $\text{CO}_2$  zu. Neben einer Zunahme der maximalen Betttemperatur bewirkt ein steigender Feedgasstrom, dass sich die Position des Hotspots vom Anfang des Bettes weiter zum Ende hin verschiebt. Dies lässt sich vor allem für das NiAl15-System beobachten. Wahrscheinlich stellt der Katalysator zu wenig aktive Oberfläche zu Verfügung, um die zu Verfügung stehenden Edukte direkt am Beginn des Katalysatorbettes umzusetzen. Somit schiebt sich der Hotspot mit steigenden Volumenströmen durch das Katalysatorbett hindurch Richtung Ende.

Der letzte Parameter, der untersucht wurde, war die Ofentemperatur und damit die Lage der Reaktion zum thermodynamischen Gleichgewicht. Bei  $400^\circ\text{C}$  befindet sich die Reaktion noch im steilen Teil der S-Kurve (vgl. Abb. 6.6) und noch nicht im Gleichgewicht. Für die unterschiedlichen Volumenströme und Verdünnungen befindet sich die Position des Hotspots eher im hinteren Teil des Katalysatorbettes. Mit steigenden Ofentemperaturen nähert sich die Reaktion dem thermodynamischen Gleichgewicht, bis bei einer Ofentemperatur von  $450^\circ\text{C}$  das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird.

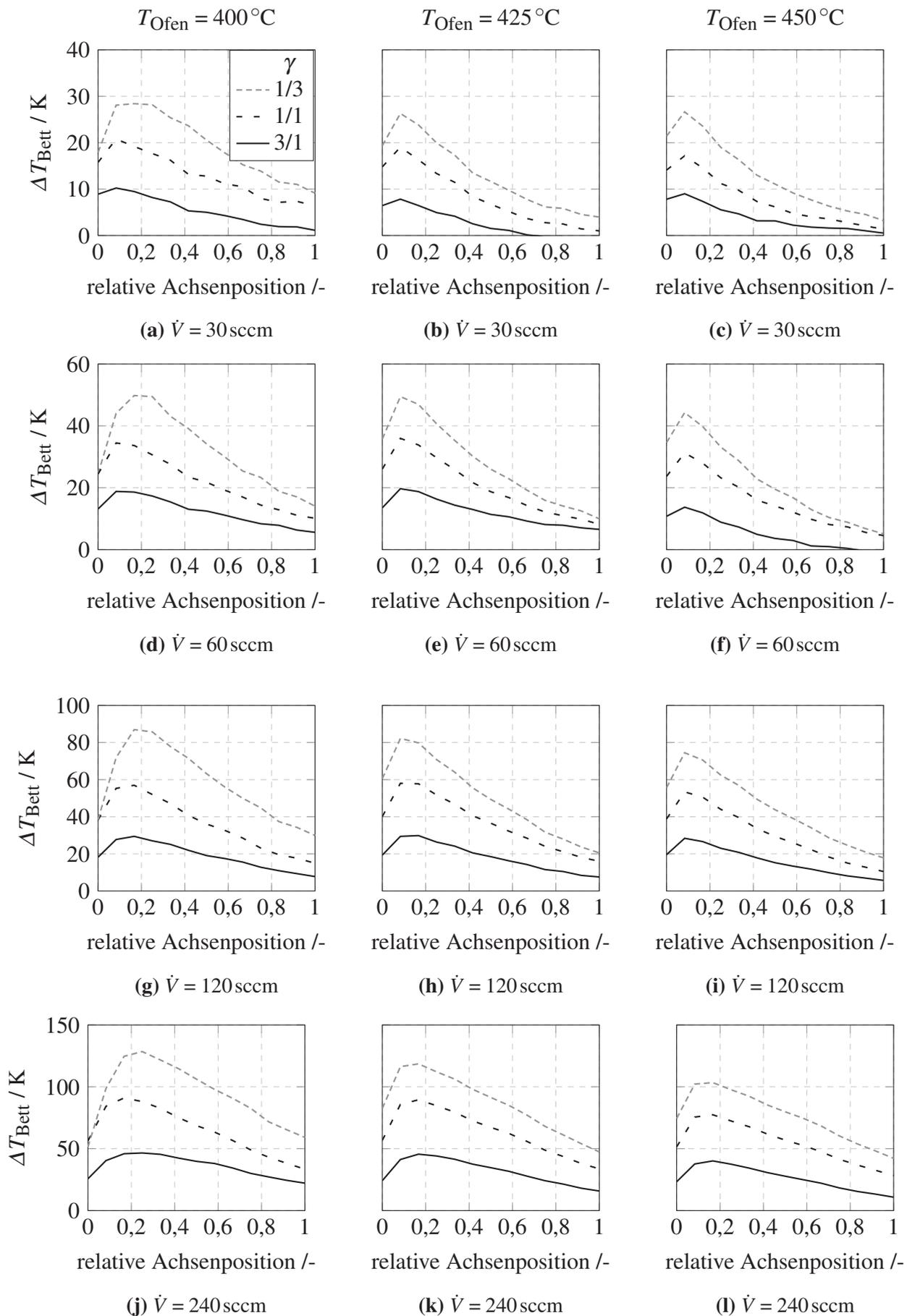


**Abbildung 6.8:** Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für die Feedgasvolumenstrom  $\dot{V}$ , Gasverdünnung  $\gamma$  und Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}$  mit 25 mg NiAl15 verdünnt mit 1/9 SiC.

Deutlich zu erkennen ist, dass die Lage des Hotspots beim Annähern an das Gleichgewicht in Richtung Betteingang wandert. Durch die erhöhte Ofentemperatur und das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und die Reaktion wandert im Bett merklich Richtung Reaktoreingang.

Die Ergebnisse der Variation der drei Parameter für ein NiAl11-System sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Wie zuvor beim NiAl15-System führen geringe Feedgasverdünnung sowie steigende Volumenströme zu einem deutlichen Temperaturanstieg im Katalysatorbett. So steigt die maximale Betttemperatur bei einer Ofentemperatur von  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Verdünnung von 3/1 von 10 K bei 30 sccm auf 50 K bei 240 sccm. Im Gegensatz zum NiAl15-System bewirkt eine Erhöhung des Feedgasstroms nicht, dass der Hotspot sich merklich in Richtung Ende des Katalysatorbetts verschiebt. Daraus lässt sich schließen, dass der NiAl11 genügend aktive Oberfläche besitzt, um den maximal mögliche Umsatz in den ersten 20% des Betts zu erreichen. Da sich die Reaktion schon bei einer Ofentemperatur von  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Gleichgewicht befindet, kann ein Wandern des Hotspots wie beim NiAl15 durch Annäherung an das Gleichgewicht nicht beobachtet werden. Jedoch ist es sehr wahrscheinlich, ein ähnliches Verhalten bei niedrigeren Temperaturen und größerem Abstand zum Gleichgewicht finden zu können. Aufgrund der gewählten Wellenlänge der Infrarotkamera konnte dies im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da die für die Thermographie benötigte Intensität der Strahlung erst ab Temperaturen um die  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht wird. Die Temperaturprofile zeigen auch deutlich, dass es einen markanten Temperaturgradienten zwischen Hotspot und Bettende gibt. So beträgt dieser in Abbildung 6.9d für eine 1/1 Verdünnung fast 35 K. Steigert man den Feedgasstrom, kann dieser Unterschied sogar 70 K betragen, wie in Abbildung 6.9j mit gleicher Verdünnung gezeigt.

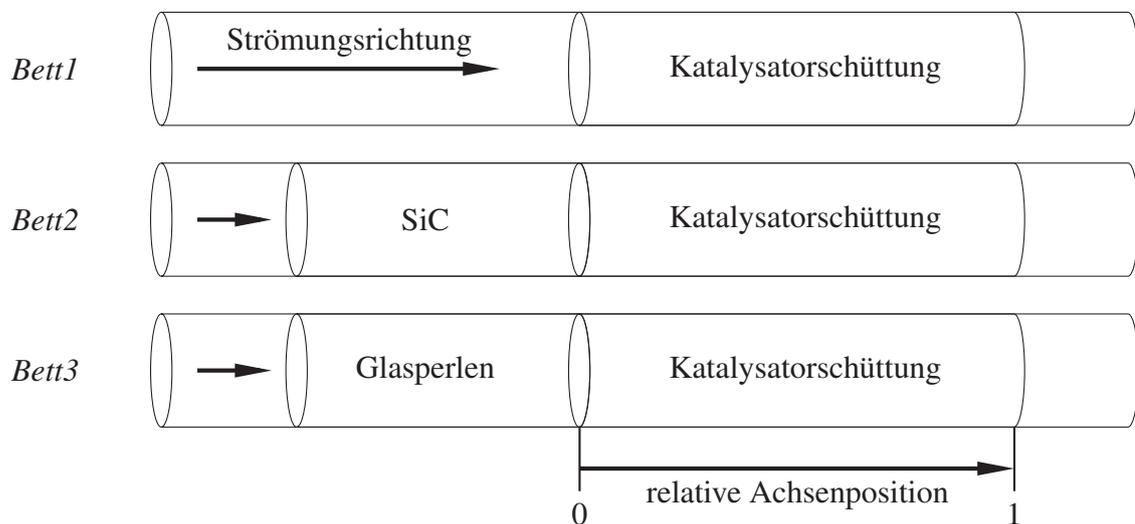
Ein wichtiger Aspekt für Laborreaktoren ist, dass diese ein isothermes Verhalten zeigen sollen, um Katalysatoren ohne Einfluss einer überlagerten Wärmetönung vermessen zu können. Trotz der hohen Bettverdünnung mit SiC, die nach *Berger et al.* [154] nicht ohne der Gefahr eines Bypasses weiter gesteigert werden kann, sind deutliche Temperaturgradienten im Katalysatorbett messbar. So bilden sich bei den untersuchten Katalysatorsystemen deutliche Hotspots aus. Während für das NiAl11-System die Lage des Hotspots relativ unabhängig von den Versuchsparametern ist, so lässt sich diese beim NiAl15-System stark beeinflussen. Allgemein zeigt sich, dass die Stärke des Hotspots mit fallenden Gasverdünnungen und steigenden Feedgasströmen zunimmt. Trotz der kleinen Abmessungen des Reaktors und der geringen Menge an eingesetztem Katalysator ist es mit dieser Standardgeometrie nicht möglich, ein isothermes Bett zu erhalten.



**Abbildung 6.9:** Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom  $\dot{V}$ , Gasverdünnung  $\gamma$  und Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}$  mit 25 mg NiAl11

### 6.4.1 Variation der Bettgeometrie

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Exothermie der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung nur durch inaktive Katalysatoren, niedrige Volumenströme und hohe Feedgasverdünnungen soweit gesenkt werden kann, dass man das Bett als isotherm ansehen kann. Eine weitere Möglichkeit, ein isothermes Katalysatorbett bei der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung zu erreichen, besteht darin, mithilfe von vorgelagerten kalten Schüttungen die Reaktionswärme effektiver aus dem Katalysatorbett abzuführen. Hierzu wurden kalte Schüttungen, die aus 150 mg SiC oder Glasperlen mit der gleichen Partikelgröße wie das Verdünnungsmaterial des Katalysatorbettes bestanden, vor dem eigentlichen Katalysatorbett platziert. Wie in den vorherigen Experimenten sind die Betten zur Fixierung zwischen zwei Glaswollepfropfen fixiert. Eine schematische Übersicht über den Aufbau der verwendeten Bettgeometrien gibt Abbildung 6.10.

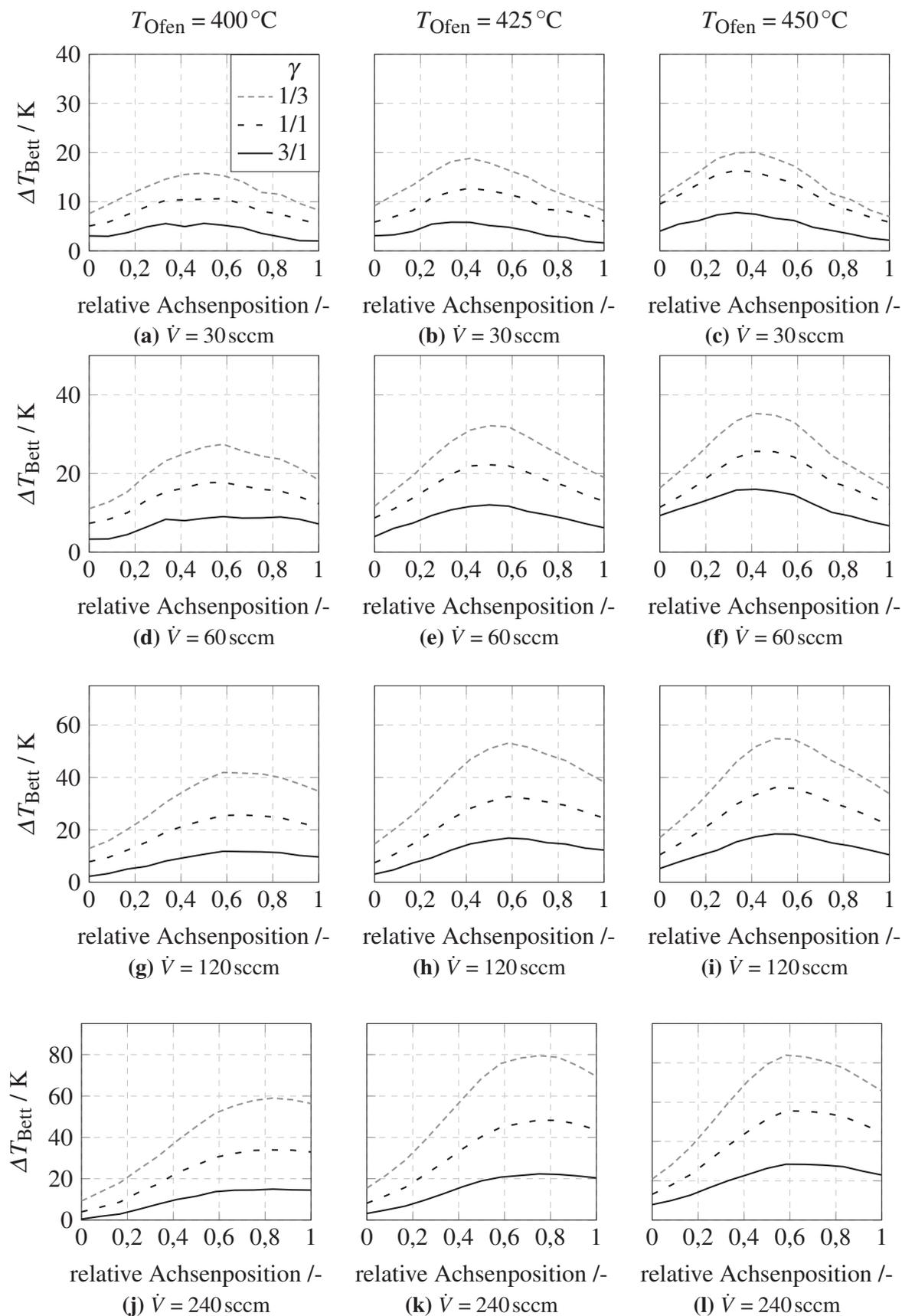


**Abbildung 6.10:** Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Reaktorbettgeometrien.

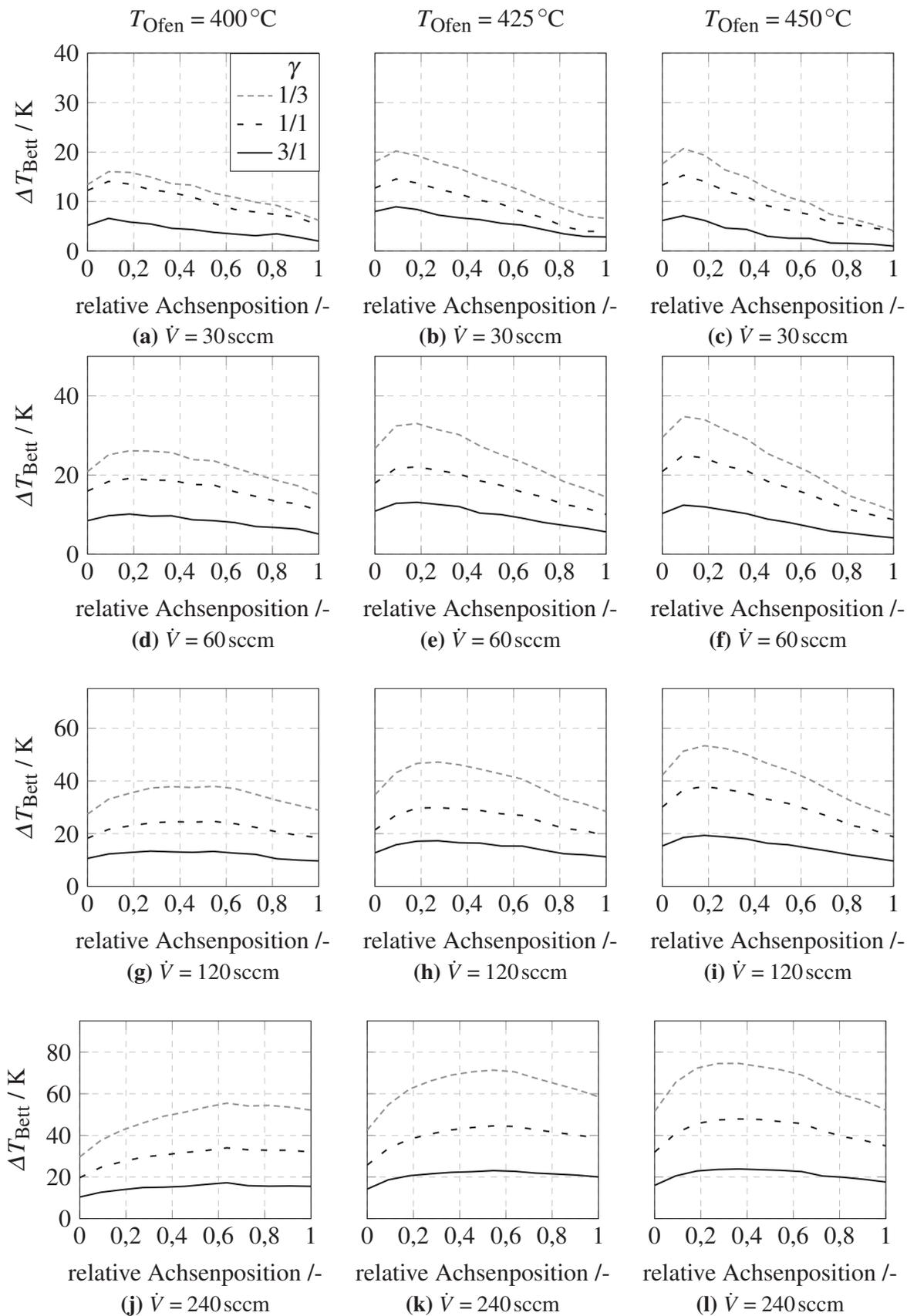
Abbildung 6.11 zeigt die Betttemperaturprofile, die der Bettgeometrie 2 (*Bett2*) entsprechen, welches ein vorgelagertes Bett aus 150 mg SiC besitzt. Auch hier zeigt sich, dass mit sinkenden Feedgasverdünnungen die maximale Betttemperatur deutlich ansteigt. So nimmt bei einer Ofentemperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Feedgasstrom von 60 sccm die maximale Betttemperaturerhöhung von 9 K bei der höchsten Verdünnung auf 27,4 K bei der niedrigsten Verdünnung zu. Wird der Feedgasstrom auf 240 sccm erhöht, so steigt die maximale Betttemperaturüberhöhung nochmals deutlich an. Sie erreicht 17,5 K bei der höchsten Verdünnung und steigt bei der niedrigsten Verdünnung auf bis zu 42 K an. Mit steigendem Feedgasstrom wird auch die Position des Hotspots verschoben. So wandert dieser aufgrund fehlender aktiver Zentren vom Beginn des Bettes in Richtung Bettende. Durch Erhöhung der Ofentemperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  über  $425\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $450\text{ }^\circ\text{C}$  bewegt sich der Hotspot bei gleichen Bedingungen aufgrund der schnelleren Reaktion Richtung Bettanfang. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Abbildungen 6.11j, 6.11k und 6.11l. Hier wandert der Hotspot von  $x = 0,8$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  zu  $x = 0,6$  bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Im Vergleich zu den Temperaturprofilen in Abbildung 6.8 fällt die Temperatur bei den Temperaturprofilen im *Bett2* schnell in Richtung Bettanfang ab. Dieser schnelle Abfall deutet an, dass die kalte Schüttung als Wärmesenke dient und dem Reaktorbett die Wärme entziehen kann. Hervorgerufen wird dies durch die effektive Wärmeleitfähigkeit in axialer Richtung, die sich aus einem stagnanten und einem dynamischen Anteil zusammensetzt (siehe Gleichung (3.27)).

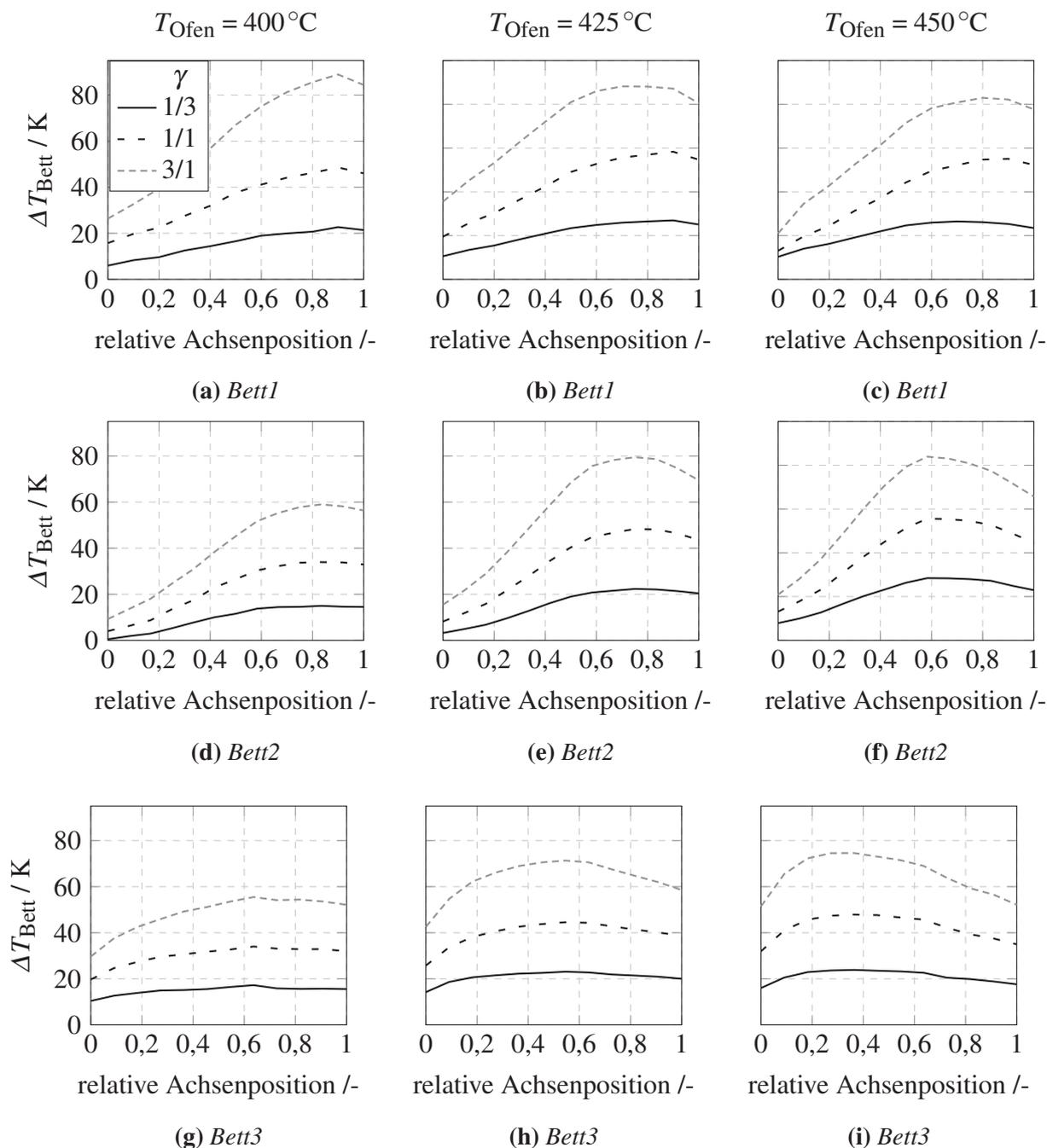
Bei der Geometrie *Bett2* wurde das gleiche Material, wie für die Verdünnung im Katalysatorbett verwendet. Somit sind die physikalischen Eigenschaften wie Wärmekapazität und Wärmeleitung in beiden Schüttungen gleich. Um den Einfluss der Leitung in der kalten Schüttung besser zu verstehen, wurde ein Versuch mit der Geometrie *Bett3* durchgeführt. Hier wurde das SiC in der kalten Schüttung durch Glasperlen (*Sigmund-Lindner*,  $d_p=100$  bis  $250\ \mu\text{m}$ ) ersetzt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Wie zuvor lassen sich auch hier dieselben Abhängigkeiten von der Feedgasverdünnung, dem Feedgasstrom und der Ofentemperatur erkennen. Die Temperaturverläufe in den Betten zeigen ein insgesamt flacheres Profil. Somit sind die Hotspots breiter und befinden sich auch näher am Reaktoreingang als bei den zuvor gezeigten Geometrien. Für einen besseren Vergleich der Temperaturprofile der unterschiedlichen Geometrien zeigt Abbildung 6.13 diese für einen konstanten Feedgasstrom von 240 sccm.



**Abbildung 6.11:** Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom  $\dot{V}$ , Gasverdünnung  $\gamma$  und Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}$  mit 25 mg NiAl15 verdünnt mit 1/9 SiC unter Verwendung der Geometrie *Bett2*.



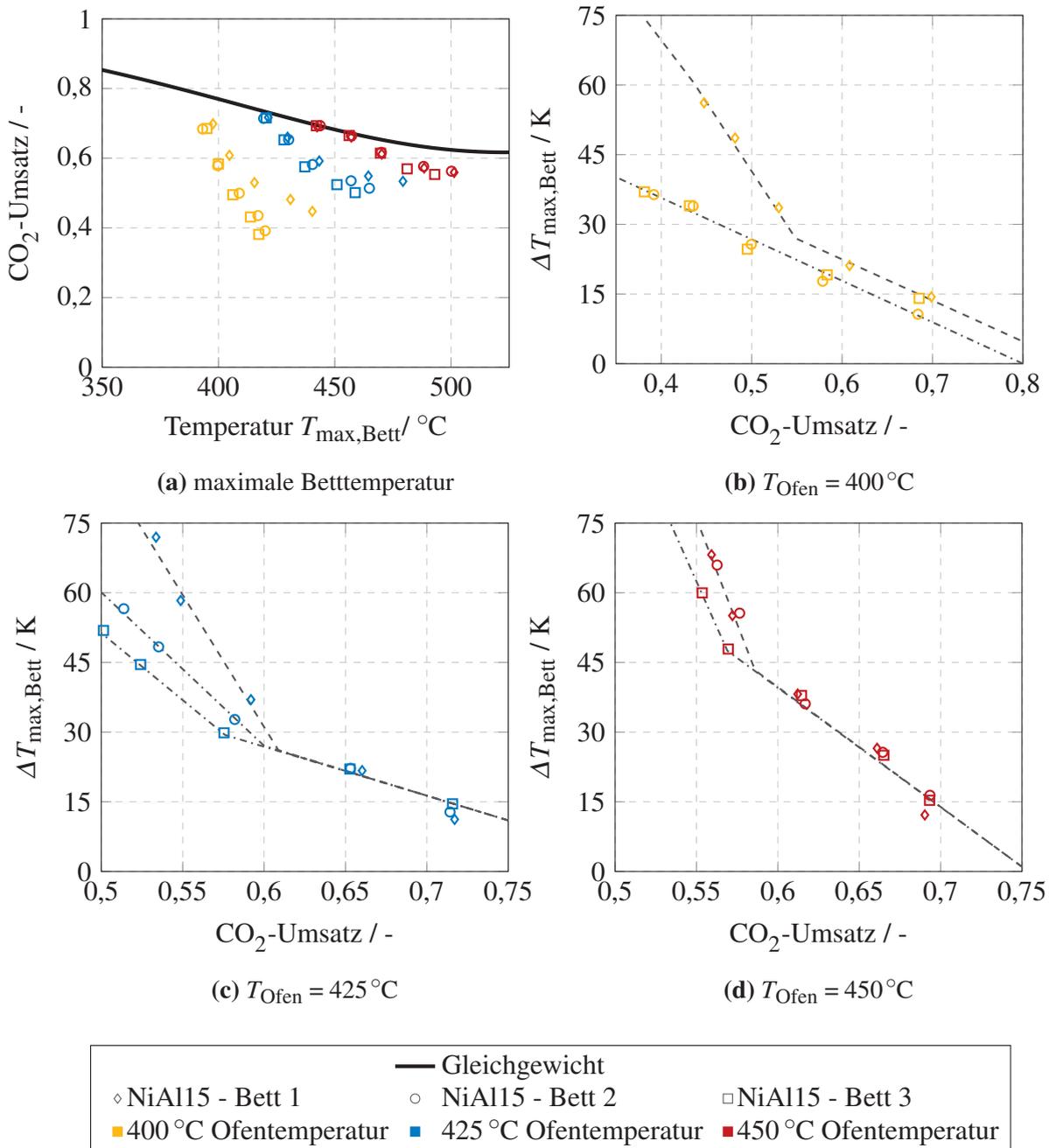
**Abbildung 6.12:** Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom  $\dot{V}$ , Gasverdünnung  $\gamma$  und Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}$  mit 25 mg NiAl15 verdünnt mit 1/9 SiC unter Verwendung der Geometrie Bett3.



**Abbildung 6.13:** Einfluss der drei unterschiedlichen Bettgeometrien auf das Temperaturprofil im Katalysatorbett (NiAl15) bei einem Feedgasstrom von 240 sccm.

Die Abbildungen 6.13a, 6.13b und 6.13c zeigen zum Vergleich die Temperaturprofile im Katalysatorbett ohne kalte Schüttung. Im Vergleich zum *Bett2* bei gleichen Bedingungen ist eine deutliche Temperaturreduktion erkennbar. Vor allem wenn die Reaktion nicht im Gleichgewicht ist, kann die maximale Temperaturüberhöhung bei der 1/3 Feedgasverdünnung von fast 90 K auf circa 59 K gesenkt werden. Mit steigenden Ofentemperaturen gleichen sich die Betttemperaturüberhöhungen zwar an, eine leichte Reduktion ist bei 425 °C noch erkennbar. In den Abbildungen 6.13g, 6.13h und 6.13i sind die Temperaturüberhöhungsprofile mit Glasperlen als

kaltes Schüttungsmaterial abgebildet. Im Vergleich zwischen den beiden kalten Schüttungen zeigt *Bett3* neben einer stärkeren Reduktion des Hotspots, dass die Position des Hotspots weiter in Richtung Bettanfang gewandert ist. Darüber hinaus ist der Hotspot auch deutlich breiter. Dies deutet darauf hin, dass die Geometrie *Bett3* einen stärkeren Senkeneffekt hat als *Bett2*. Eine Übersicht über alle gemessenen Temperaturprofile mit kalter Schüttung wird im Anhang gegeben A.3 und A.3.



**Abbildung 6.14:** Vergleich der erzielten Umsätze und der maximalen Betttemperaturüberhöhung mit konstantem  $\gamma = 1/1$  und  $\dot{V} = 30\text{--}240\text{ sccm}$ . Die gezeigten Linien dienen zur besseren Visualisierung des Trends der Temperaturerhöhung der einzelnen Bettgeometrien.

Wie Gleichung (6.1) zeigt, ist es schwierig, das Temperaturprofil alleine zu betrachten, da sowohl Umsatz wie auch der Feedgasstrom eine direkte Auswirkung auf die freiwerdende Wärme haben. Um den Umsatz mit der Temperatur im Katalysatorbett besser in Verbindung bringen zu können, zeigt Abbildung 6.14 die maximale Betttemperaturüberhöhung in Abhängigkeit des erreichten Umsatzes. Zur Veranschaulichung der Lage des erreichten Umsatzes zum thermodynamischen Gleichgewicht ist in Abbildung 6.14a dieser dargestellt. Der sinkende Umsatz wird durch die Erhöhung des Feedgasstroms verursacht. Bei 400 °C Ofentemperatur nimmt der Umsatz mit steigendem Feedgasstrom stark ab, gleichzeitig nimmt jedoch die Hotspottemperatur deutlich zu. Abbildung 6.14b zeigt die Trends der Temperaturüberhöhung der einzelnen Bettgeometrien. Beim Standardbett liegt für kleine Volumenströme der erreichte Umsatz geringfügig höher als bei den anderen beiden Bettgeometrien. Mit steigendem Feedgasstrom nimmt die Überhitzung des Katalysatorbetts weiter zu. Während *Bett2* und *Bett3* über den gesamten Feedgasstrombereich einen linearen Anstieg zeigen und somit die Wärme noch abführen können, beginnt das Katalysatorbett mit *Bett1* Konfiguration ab 120 sccm sich zu überhitzen. Dies ist deutlich an dem steileren Anstieg der Hotspottemperatur zu sehen. Durch die sich stauende Wärme im Katalysatorbett steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch mehr umgesetzt werden kann und die Wärmeentwicklung im Bett weiter steigt.

Bei Erhöhung der Ofentemperatur auf 425 °C (vgl. Abbildung 6.14c) zeigen im Feedgasstrombereich zwischen 30 bis 60 sccm alle Bettgeometrien einen linearen Anstieg der maximalen Betttemperaturüberhöhung. Mit weiter ansteigendem Feedgasstrom ändert sich dieses Verhalten deutlich. Als erstes und am stärksten beginnt *Bett1* zu überhitzen, gefolgt von *Bett2*. *Bett3* beginnt erst oberhalb eines Feedgasstroms von 120 sccm zu überhitzen. Wie zuvor führt die Überhitzung des Katalysatorbetts zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit und zu einem erhöhten Umsatz. Der Unterschied im Grad der Überhitzung lässt sich auf die Eigenschaften der kalten Schüttung bzw. des Glaswollenpfropfens, Wärme abzuführen, zurückführen. Beim *Bett1* wird das Bett am Anfang durch einen Glaswollepfropfen begrenzt. Dieser Pfropfen wirkt isolierend und führt somit zu einem Aufstauen der Wärme im Katalysatorbett. *Bett2* und *Bett3* besitzen jeweils eine kalte Schüttung, die dem Katalysatorbett durch Leitung und Konvektion Wärme entziehen kann. Im Vergleich kann *Bett3* mehr Wärme abführen, wodurch das Bett erst bei höheren Volumenströmen beginnt sich zu überhitzen.

Die Reaktion befindet sich unter den hier untersuchten Reaktionsbedingungen bei einer Ofentemperatur von 450 °C vollständig im Gleichgewicht. Der Verlauf der Hotspottemperatur ist in Abbildung 6.14d dargestellt. Wird der Feedgasstrom von 30 auf 120 sccm erhöht, ist der Anstieg der Wärme identisch für alle getesteten Bettgeometrien. Bei weiterer Erhöhung ändert sich dies. Während für *Bett3* eine geringere Zunahme zu beobachten ist, steigt die Hotspottemperatur für *Bett1* und *Bett2* gleichermaßen. In diesem Fall dürften alle Katalysatorbetten von Anfang an in einem überhitzten Zustand vorliegen. Einzig das Gleichgewicht verhindert, dass die Temperaturen sowohl für *Bett1* und *Bett2* deutlich weiter steigen. Mit steigendem Feedgasstrom wird der

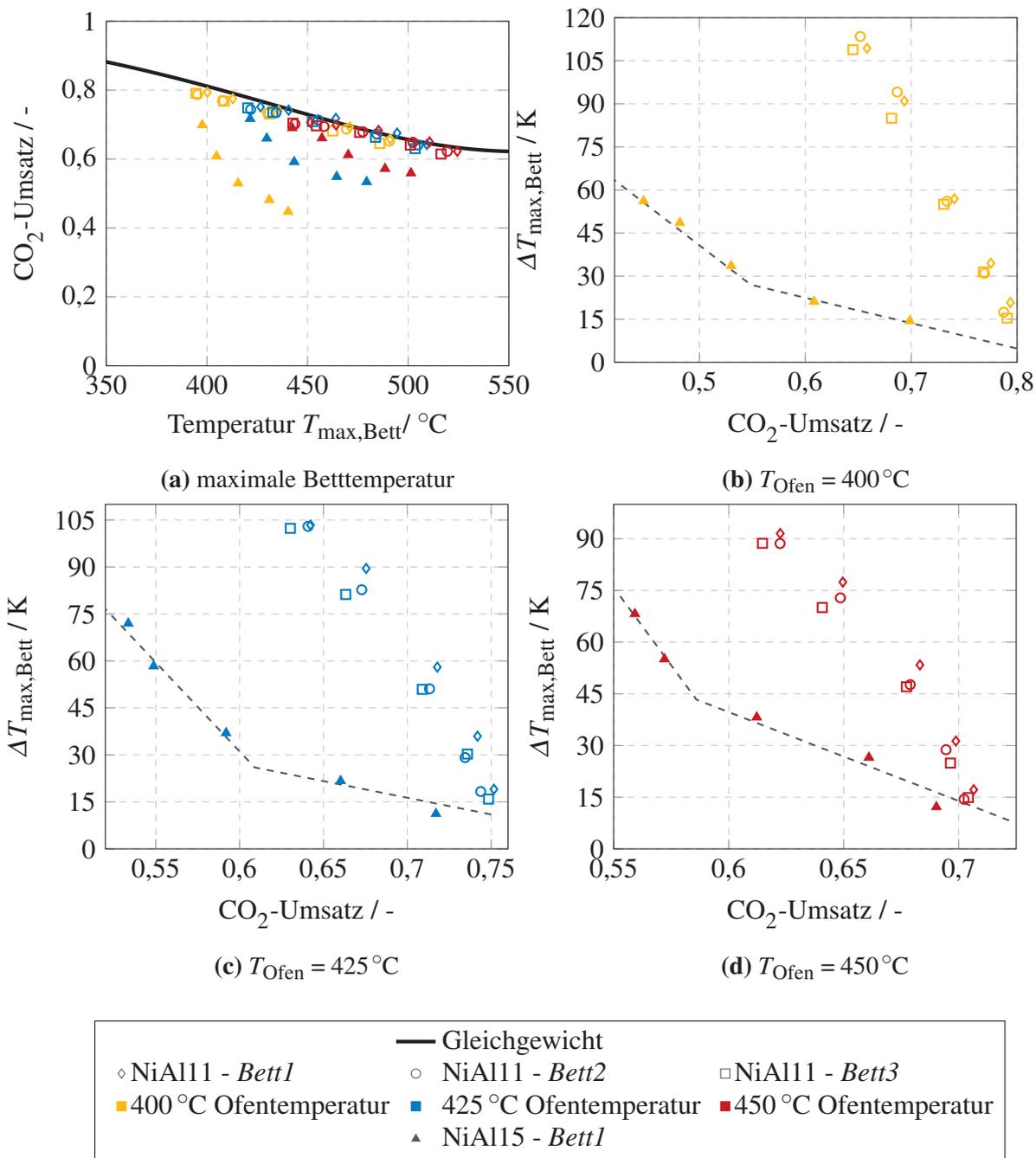
erreichte Umsatz soweit gesenkt, dass sich die Reaktion vom Gleichgewicht entfernt. Ab diesen Punkt kann sich die Reaktion aufgrund der Überhitzung weiter Beschleunigung, wodurch sich die Hotspottemperatur weiter erhöht. Deutlich wird dies, dass sowohl *Bett1* und *Bett2* einen steileren Anstieg des Hotspots zeigen als *Bett3*.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Katalysatorbetten mit dem Annähern an das Gleichgewicht deutlich zum Überhitzen neigen. Im Gleichgewicht wird die maximal mögliche Wärmemenge durch die Reaktion freigesetzt. Zum einen führt dies zum Überhitzen des Katalysatorbettes, zum anderen limitiert das thermodynamische Gleichgewicht die Reaktion. Die maximal freiwerdende Wärmemenge im Gleichgewicht führt schließlich zum Überhitzen des Katalysatorbettes. Durch eine Erhöhung des Volumenstroms kann der Umsatz gesenkt werden und die Reaktion entfernt sich wieder vom Gleichgewicht. Jedoch führt der gesenkte Umsatz nicht zu einer Abkühlung des Katalysatorbettes, sondern führt zu einer weiteren Überhitzung und damit zu einem weiteren Ansteigen der Hotspottemperatur. Mithilfe von vorgelagerten kalten Schüttungen lässt sich dieser Temperaturanstieg deutlich reduzieren. Mit steigenden Reaktionstemperaturen kann vor allem *Bett2* die anfallende Wärme nicht mehr effizient abführen. Hierdurch ergibt sich, dass der Temperaturanstieg im Bett bei einer Ofentemperatur von 450 °C für *Bett1* und *Bett2* identisch ist. *Bett3* hingegen kann die Überhitzung noch leicht reduzieren, aber nicht mehr verhindern.

Ein Grund für dieses Verhalten dürfte die Wärmeleitfähigkeit der unterschiedlichen Stoffe sein. So besitzt Glaswolle eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_{\text{Glaswolle}} = 0,05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), wodurch diese als Isolator wirkt und sich die Wärme im Katalysatorbett aufstauen kann. SiC hingegen besitzt bei Umgebungsbedingungen eine sehr großen Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda_{\text{SiC}} = 45 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [155]. Die Glasperlen besitzen bei Umgebungsbedingungen eine Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda_{\text{Glasperlen}} = 1,13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die angegebenen Werte beziehen sich auf das Vollmaterial. In einer Schüttung erfolgt die Wärmeleitung jedoch über Punktkontakte zwischen den einzelnen Partikeln, wodurch sich die effektive Wärmeleitung in der Schüttung im Vergleich zum Vollmaterial deutlich reduziert. Darüber hinaus ist die Wärmeleitung des Vollmaterials temperaturabhängig. Bei kristallinen Materialien sinkt dieser aufgrund der steigenden Gitterschwingung. Dies führt dazu, dass die Wärmeleitfähigkeit des SiC von ursprünglich  $45 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf  $31 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei 400 °C sinkt [155]. Quarzglas hingegen verhält sich aufgrund seiner Amorphizität gegenläufig. Mit steigenden Temperaturen nimmt diese im Bereich von 400 bis 500 °C Werte von 1,7 bis  $1,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  an [156–160]. Somit besitzt SiC bei Reaktionstemperatur eine um den Faktor 15 größere Wärmeleitfähigkeit als die Glasperlen, jedoch ist die kühlende Wirkung der Glasperlen größer als die des SiC. Wie zuvor angesprochen, unterscheidet sich die Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung deutlich von der des Vollmaterials. Darüber hinaus kann die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung in einen statischen und einen dynamischen Anteil aufgeteilt werden, wie *Tsotsas et al.* zeigen konnte [126]. Der statische Anteil wird durch die Wärmeleitfähigkeit des Materials und der Punktkontakte in der

Schüttung hervorgerufen. Der dynamische Anteil hingegen ist nur abhängig von den Stoffeigenschaften der Gasmischung und der Strömungsgeschwindigkeit und beträgt je nach Bedingung um die 1,5 bis 2,5  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . In vielen Fällen trägt somit der dynamische Anteil mehr zur Gesamtleitfähigkeit als der Statische bei. Somit ist es auch nicht mehr verwunderlich, dass die Glasperlen in der gleichen Größenordnung Wärme ableiten können wie das SiC. Der Grund für die scheinbare bessere Leitfähigkeit des Glases gegenüber dem SiC liegt in der Dichte des Materials begründet. Bei den hier durchgeführten Versuchen, wurde die gleiche Menge Inertmaterial verwendet. Da SiC mit  $3210 \text{ kg m}^{-3}$  deutlich dichter ist als die Glasperlen mit  $2500 \text{ kg m}^{-3}$ , nehmen 150 mg SiC weniger Volumen ein als die gleiche Masse an Glasperlen. Hierdurch ist die kalte SiC-Schüttung kürzer als die Glasperlenschüttung, wodurch sich die Austauschfläche mit der Reaktorwand reduziert. Dies führt dazu, dass die Glasperlen des *Bett3* mehr Wärme abführen können als das SiC in *Bett2*.

Abbildung 6.15 zeigt den Umsatz-Hotspottemperaturverlauf eines NiAl11-Systems im Vergleich zum NiAl15-System mit *Bett1*-Konfiguration. Deutlich ist die gesteigerte Aktivität des NiAl11-Systems gegenüber dem NiAl15-System zu erkennen. Eine Erhöhung des Feedgasvolumenstroms führt nicht zu einem Entfernen vom thermodynamischen Gleichgewicht, sondern die Reaktion wandert entlang des Gleichgewichts in Richtung höhere Temperaturen. Je näher das NiAl15-System dem Gleichgewicht kommt, desto geringer sind auch die Unterschiede zwischen beiden Systemen, die aber mit steigendem Feedgasstrom wieder zunehmen.



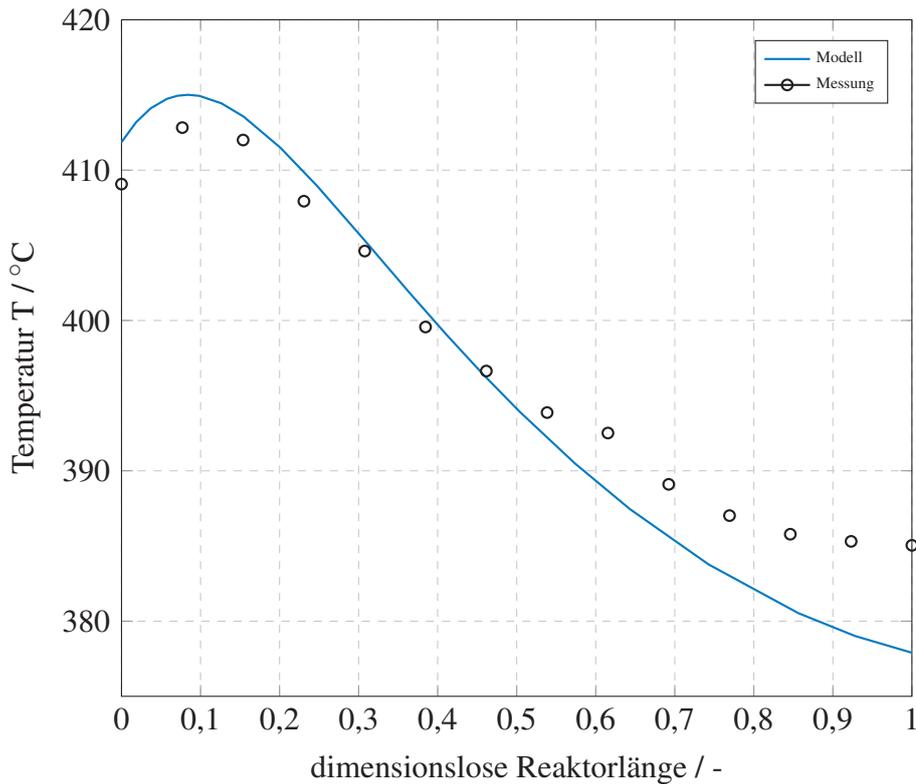
**Abbildung 6.15:** Vergleich der erzielten Umsätze und der maximalen Betttemperaturüberhöhung bei einem konstanten  $\gamma = 1/1$  mit dem NiAl11-System. Zum besseren Vergleich sind auch die Werte für ein NiAl15-System mit *Bett1* Geometrie mit dargestellt.

Im Vergleich zu Abbildung 6.14 fallen die Unterschiede zwischen den drei unterschiedlichen Bettkonfigurationen geringer aus, sind jedoch noch erkennbar. *Bett1* kann wie zuvor die Wärme nicht abführen und zeigt daher die höchsten Betttemperaturüberhöhungen, gefolgt von *Bett2*. Wie zuvor kann auch hier *Bett3* aufgrund der größeren Austauschfläche mehr Wärme abführen

als die anderen beiden Bettkonfigurationen. Erstaunlicherweise zeigen *Bett2* und *Bett3* einen geringeren Umsatz als das *Bett1* trotz geringerer Betttemperatur. Vergleicht man die Umsätze in Abbildung 6.15a, so liegen die Temperaturen der Betten 2 und 3 niedriger als die im *Bett1*. Hierdurch müsste im Gleichgewicht ein höherer Umsatz für diese Betten möglich sein. Die Abweichungen zum Gleichgewicht sind relativ gering und liegen im Bereich von ein paar Prozentpunkten. Diese Abweichung könnte durch Druckunterschiede hervorgerufen werden, da das Testsetup keine Druckregelung besitzt und bei Umgebungsdruck die CO<sub>2</sub>-Methanisierung sehr sensitiv gegenüber kleinen Druckänderungen ist. Weiterhin wäre auch ein Auskondensieren des bei der Reaktion entstehenden Wassers an kalten Stellen der Analyse- bzw. Abgasleitung vorstellbar. Hierdurch würde sich die gemessene Konzentration wieder etwas erhöhen und somit den berechneten Umsatz senken. Unterschiedliche Umgebungstemperaturen von 25 bis 35 °C beeinflussten die Messungen leicht.

## 6.4.2 Ergebnis der Modellierung

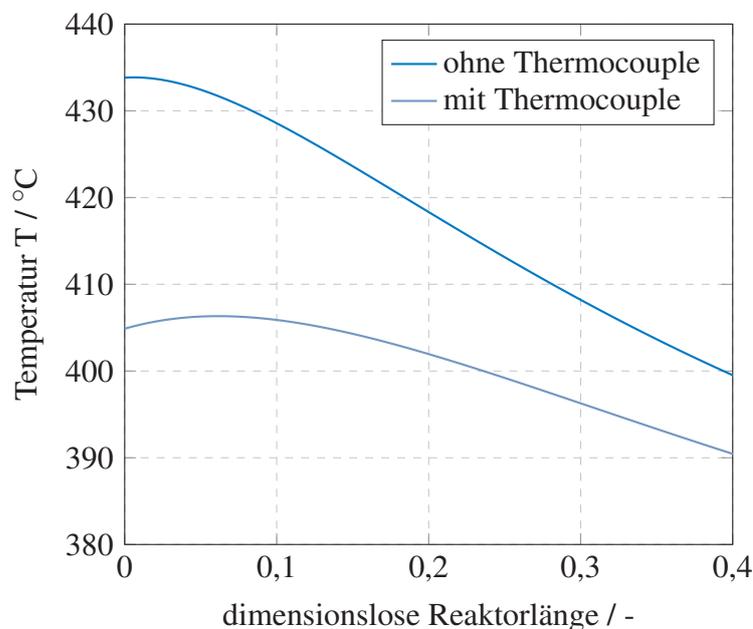
Um die Messergebnisse aus dem vorherigen Kapitel besser interpretieren zu können, wird ein pseudohomogenes Reaktormodell mit axialer Wärmedispersion aus Kapitel 3.11 verwendet. Zuerst soll eine Messung mit dem NiAl11-System in der *Bett1* Konfiguration mit dem Modell unter gleichen Bedingungen verglichen (Ofentemperatur 400 °C, Katalysatorbetttemperatur 377 °C,  $\gamma = 1/1$ ,  $\dot{V} = 60 \text{ sccm}$ ) werden. Am Bettanfang befindet sich ein circa 1 mm und am Bettende ein 2 mm Glaswollepfropfen ( $\lambda_{\text{Glaswolle}} = 0,05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Darüber hinaus ist am Eingang ein Thermocouple platziert. Die Wärmeabfuhr durch das Thermocouple wird in der Randbedingung des Reaktoreintritts durch einen über die Fläche gewichteten Wärmeleitungsanteil mit berücksichtigt. Der Vergleich des Modells mit der Messung ist in Abbildung 6.16 gegeben. Das Modell geht von einer konstanten Wandtemperatur aus. Im Versuchsstand gibt es jedoch im kalten Katalysatorbett einen leichten Temperaturanstieg von 2 bis 3 K zwischen Bettanfang und Bettende. Da dieser Gradient im Modell nicht berücksichtigt wird, kommt es zu der Unterschätzung der Temperatur von bis zu 2 % am Bettausgang.



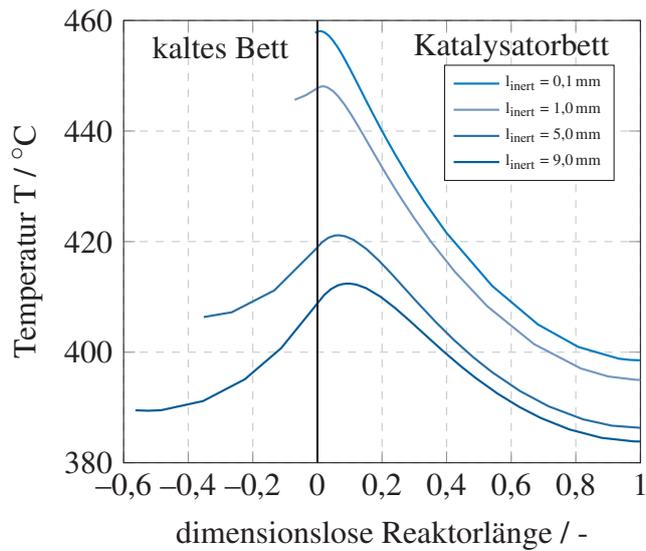
**Abbildung 6.16:** Vergleich einer Messung bei  $T_{\text{Bett}} = 377\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 sccm,  $\gamma = 1/1$  und den Ergebnissen aus dem Modell.

Beim Reaktoreingang zeigt der Temperaturverlauf der Messung einen steilen Anstieg und der Hotspots ist etwas vom Reaktoreingang entfernt. Diese Verschiebung des Hotspots in das Katalysatorbett wird durch das Thermocouple hervorgerufen, wodurch dem Reaktor Wärme entzogen wird. Abbildung 6.17 zeigt beispielhaft für eine Betttemperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  den Verlauf der Temperatur im Katalysatorbett, wenn die Wärmeabfuhr des Thermocouples in der Randbedingung berücksichtigt wird. Hierbei wird angenommen, dass das Thermocouple in 10 mm Entfernung vom Reaktoreingang eine Temperatur von  $395\text{ }^\circ\text{C}$  hat und eine Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda_{\text{Edelstahl}} = 25\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  hat. Deutlich ist die wärmeabführende Wirkung des Thermocouples zu erkennen. Hierdurch reduziert sich der Hotspot am Eingang des Reaktors um mehr als 20 K. Durch das Abfließen der Reaktionswärme durch das Thermocouple wandert hierdurch der Hotspot weiter ins Bett hinein. Weiterhin wurden sowohl ein inerter Teil vor der reaktiven Schüttung sowie ein inerter Teil hinter der reaktiven Schüttung im Modell betrachtet. Um den Einfluss dieser kalten Betten auf den Temperaturverlauf im Reaktor besser beurteilen zu können, wird jedes getrennt voneinander betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.18 zusammengefasst. Für den inerten Teil wurde jeweils SiC als Material verwendet. Abbildung 6.18a zeigt die Temperaturverläufe für unterschiedlich lange Inertschüttungen. Mit zunehmender Länge kann der inerte Teil des Reaktors mehr Wärme aus der Reaktionszone abführen und hierdurch den sich bildenden Hotspot senken. Mit einer 0,1 mm langen SiC-Schüttung liegt die Temperatur am Reaktoreingang bei knapp  $460\text{ }^\circ\text{C}$ . Wird diese auf 9 mm verlängert, so kann die

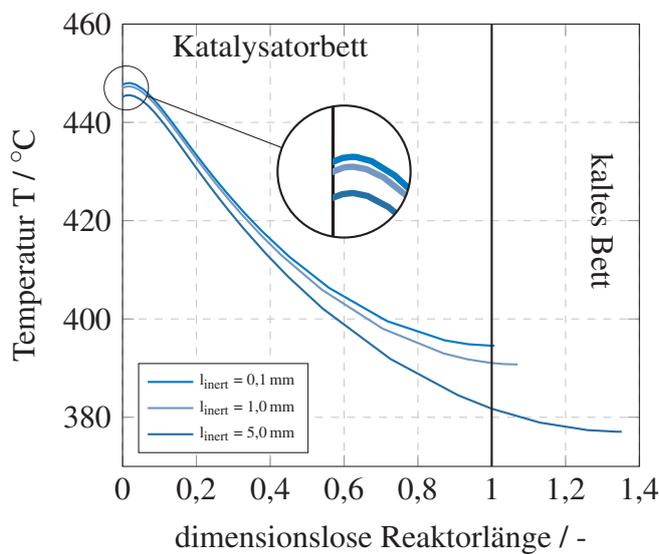
Temperatur auf  $410\text{ }^{\circ}\text{C}$  gesenkt werden. Gleichzeitig zu der Abnahme der Hotspottemperatur wandert der Hotspot auch vom Reaktoreingang weg in das Katalysatorbett hinein. Somit steigt die wärmeabführende Wirkung der kalten Schüttung mit steigender Länge. Durch die längere Schüttung wächst auch die Austauschfläche mit der Reaktorwand und dies führt schließlich zu der verbesserten Wärmeabfuhr. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Messungen von *Bett2* und *Bett3*, so lässt sich die verbesserte Wärmeabfuhr der Glasperlen durch ihre längere Schüttung erklären. Im zweiten Fall wird die SiC-Schüttung hinter der reaktiven Schüttung platziert. Dies ist in Abbildung 6.18b dargestellt. Auch hier kann die SiC-Schüttung Wärme aus dem Reaktor abführen. Dieser Effekt kommt vor allem bei der Temperatur am Reaktorausgang zum Tragen. Die Hotspottemperatur wird aufgrund der Entfernung der SiC-Schüttung kaum beeinflusst. Die Hotspottemperatur wird aufgrund der Entfernung der SiC-Schüttung kaum beeinflusst. Aufgrund der Struktur der Schüttung, kann die Wärmeleitung nur über Punktkontakte zwischen den einzelnen Partikeln erfolgen. Hierdurch ist die Wärmeleitfähigkeit deutlich herabgesetzt und die SiC-Schüttung kann den Hotspot von dieser Seite kaum beeinflussen.



**Abbildung 6.17:** Einfluss der Wärmeabfuhr durch das Thermocouple auf die Temperatur im Reaktor.



(a) Inerter Teil vor dem Reaktor.



(b) Inerter Teil hinter dem Reaktor.

**Abbildung 6.18:** Einfluss der Länge des inerten Teils des Reaktors auf den Temperaturverlauf in der reaktiven Schüttung bei 400 °C und 60 sccm.

## 6.5 Zusammenfassung

Mithilfe der Thermographie war es möglich, die Wärmetönung während der CO<sub>2</sub>-Methanisierung zu untersuchen. Die Parameterstudie zur Abhängigkeit des Hotspots von den eingestellten Prozessgrößen zeigt, dass der Hotspot sehr sensitiv gegenüber Änderungen dieser Prozessgrößen ist. So nimmt die Hotspottemperatur mit steigenden Volumenströmen deutlich zu, obwohl durch den erhöhten Fluss der Umsatz aufgrund der Verweilzeitverkürzung im Katalysatorbett

zu einem reduzierten Umsatz führt. Eine Erhöhung des Volumenstroms führt vor allem beim niedrig beladenen NiAl-System dazu, dass der Hotspot mit steigenden Volumenströmen durch das Katalysatorbett geschoben wird. Mit sinkenden Feedgasverdünnungen nimmt die Hotspottemperatur deutlich zu. Dies zeigt, dass nur durch sehr niedrige Volumenströme und hohe Feedgasverdünnungen ein isothermes Katalysatorbett erzeugt werden kann. Der letzte variierte Parameter war die Ofentemperatur. Hierdurch war es möglich den Abstand der Reaktion zum thermodynamischen Gleichgewicht zu variieren. Es zeigte sich, dass das Gleichgewicht als Dämpfer dient und den Hotspot limitiert, da mit steigenden Temperaturen der maximal mögliche Umsatz sinkt.

Um die Hotspottemperatur im katalytischen Bett zu beeinflussen, wurden vorgelagerte, massen-gleiche, kalte Festbetten verwendet. Diese kalten Betten zeigten gute Kühleffekte und konnten die Hotspottemperatur im Vergleich zum Standardbett deutlich reduzieren. Hierbei wurde neben SiC, welches ein guter Wärmeleiter ist, auch Glasperlen verwendet, die die Wärme schlecht leiten können. Dennoch zeigten die Glasperlen einen besseren wärmeabführenden Effekt als die SiC-Schüttung. Dies wurde vor allem durch das längere Glasperlenbett hervorgerufen. Die Implementierung eines pseudo-homogenen 1D-Rohrreaktormodells in Matlab<sup>®</sup> bestätigt diese Befunde.



# 7 Zusammenfassung und Ausblick

## 7.1 Zusammenfassung

Aufgrund des voranschreitenden Klimawandels und des sich daraus ergebenden Drucks auf die Gesellschaft, erneuerbare Energiequellen nutzbar zu machen und um der Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen zu entgehen, rückt die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung vor allem seit dem im Jahr 2010 vorgestellten Power-to-Gas Konzept [10] in den Fokus der Forschung. Hierbei soll mithilfe des aus der Wasserelektrolyse gewonnenen Wasserstoffs  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_4$  oder längerketigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden, um den Überschussstrom aus den erneuerbaren Energiequellen wie Wind- und Wasserkraft zu speichern. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, diese Energie leicht zu speichern und durch das vorhandene Erdgasnetz zu den Verbrauchern zu transportieren.

Industriell haben sich vor allem auf Ni-basierte Katalysatorsysteme durchgesetzt. Sie vereinen eine sehr hohe Selektivität zu  $\text{CH}_4$  sowie geringe Kosten im Vergleich zu anderen Edelmetallen. Jedoch wird auch an Ru- und Rh-Systemen geforscht. Da  $\text{CO}_2$  ein Sauer gas ist, werden vor allem basische Metalloxidträgermaterialien wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CeO}_2$  verwendet, es kommen aber auch eher sauer wirkende Materialien zum Einsatz wie  $\text{SiO}_2$ . Neben den reinen Ni-Katalysatoren wird auch versucht, eine Aktivitätssteigerung mit der Zugabe weiterer Metalle zu erzielen.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden zwei Anlagen zur Vermessung von Katalysatoren zur  $\text{CO}_2$ -Methanisierung aufgebaut. Die wesentlichen Bestandteile sind die Gasversorgung und die Analytik, die bei beiden Anlagen identisch sind. Hierdurch lassen sich maximale Volumenströme von  $800 \text{ mL min}^{-1}$  je nach verwendetem Gas bzw. eingestellter Gasmischung realisieren. Zur Analyse des Edukt- sowie Produktgases steht ein FTIR mit beheizter Flusszelle zur Verfügung. Die Begleitheizung der Produktgaslinie sowie der Messzelle ist notwendig, um ein Auskondensieren des Wassers zu verhindern. Mithilfe des FTIRs können die bei der Reaktion entstehenden bzw. nicht verbrauchten Komponenten analysiert werden. Für die Aktivitätsmessung der mittels CVD synthetisierten Katalysatoren standen glasbeschichtete Metallrohrreaktoren mit einem Innendurchmesser von 4 mm zu Verfügung. Der Heizblock konnte auf bis zu  $750^\circ\text{C}$  beheizt werden. Für die thermographischen Messungen stand ein Heizblock mit Sichtfenster und Quarzglasreaktoren mit einem Innendurchmesser von 4 mm zu Verfügung. Wie zuvor konnte

auch dieser Heizblock auf maximal 750 °C aufgeheizt werden. Die Messungen wurden nur bei Umgebungsdruck durchgeführt.

Um ein besseres Verständnis für die chemische Gasphasenabscheidung von Ni auf SiO<sub>2</sub> zu erhalten, wurde die Abscheidung in der Wirbelschicht mithilfe der statistischen Versuchsplanung untersucht. Hierzu wurde ausgehend von sechs möglichen Einflussparametern ihre Signifikanz auf den Beschichtungsprozess untersucht. Hierbei konnte mithilfe eines Plackett-Burman-Versuchsplans eine Reduktion auf drei signifikante Parameter (Beschichtungsdauer, Beschichtungstemperatur und Beschichtungsdruck) erzielt werden. Ausgehend von diesen drei Parametern wurde ein zentral zusammengesetzter vollfaktorieller Versuchsplan erstellt, um ein Modell zur Beschreibung des Einflusses der Versuchsparameter auf die Zielgröße (aktive Metalloberfläche) zu erhalten. Hierbei konnte ein quadratisches Modell gewonnen werden, mit dem diese Abhängigkeit beschrieben werden konnte. Bei der Aktivitätsuntersuchung konnten die mittels CVD hergestellten Katalysatoren bei gleichem Ni-Gehalt die Aktivität imprägnierter Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren deutlich übersteigen. Auch beim Vergleich mit imprägniertem Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder gefälltem NiAlO<sub>x</sub> mit gleichem Metallgehalt konnte eine ähnliche Aktivität erzielt werden. Dies ließ sich auf die deutlich gesteigerte aktive Metalloberfläche der CVD-Katalysatoren zurückführen, bei denen bis zu 24,6 m<sup>2</sup> g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> erreicht wurden. Durch die großen aktiven Metalloberflächen der CVD-Katalysatoren lässt sich der Nachteil des sauren Trägermaterials SiO<sub>2</sub> kompensieren und so die Aktivität der SiO<sub>2</sub>-geträgerten Katalysatoren auf das Niveau von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geträgerten Katalysatoren heben.

Um eine weitere Steigerung der Aktivität zu erzielen, wurden bimetallische Beschichtungen durchgeführt. Hierbei wurde neben FeCp<sub>2</sub> auch Mn<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>10</sub> verwendet. Es zeigte sich jedoch, dass es beim Beschichten mit mehr als einem Metall zu einer Konkurrenz um die vorhandenen Ankerplätze auf der Oberfläche des Trägermaterials kommt. Dieses Konkurrenzverhalten verhinderte, dass eine höhere Beladung als 1 wt% des Dotierungsmetalls auf dem Trägermaterial abgeschieden werden konnte, ohne die Verteilung und Menge des Ni zu beeinflussen.

Um dieses Limit beim bimetallischen Beschichten zu umgehen, wurde eine trockene Imprägnierung mit Metallnitratsalzlösungen der Beschichtung nachgeschaltet. Hier kamen vor allem Erdalkali, Cr und Mn zum Einsatz. Für alle Dotierungsmetalle konnte eine Abnahme der aktiven Metalloberfläche im Vergleich zum Referenzkatalysator festgestellt werden. Diese Abnahme lässt sich nicht nur auf das zusätzliche Metall zurückführen, sondern wird auch durch das für die Lösung benötigte H<sub>2</sub>O verursacht. Trotz der geringen aktiven Metalloberfläche konnte eine gesteigerte CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität festgestellt werden, die sich in einer deutlich gesteigerten WTY widerspiegelte. Vor allem Mn zeigte seinen positiven Einfluss auf die Methanisierungsaktivität.

Weiterhin wurde der Einfluss des Kohlenstoffs, der durch den metallorganischen Ni-Precursor während der CVD auf die Oberfläche des Trägermaterials gelangt, auf die Methanisierung untersucht. Durch das Standardkalzinierverfahren kann dieser vollständig entfernt werden. Durch Anpassung der Kalzinierbedingungen kann der Kohlenstoffrückstand beim finalen Katalysator

gesteigert werden. Die Kohlenstoffreste zeigten je nach Kalzinierbedingung positive Einflüsse auf die Methanisierung. Ein Kalzinieren unter Argonatmosphäre brachte keinen positiven Effekt, der Katalysator verlor eher an Aktivität. Wird das beschichtete Trägermaterial jedoch unter stehender Luftatmosphäre kalziniert, wodurch es zu einem Sauerstoffmangel während des Kalzinierens kommt, so kann die Aktivität bis zu 4 % bei 60 % geringerer aktiver Metalloberfläche gesteigert werden. Dieser Effekt wird vermutlich durch die Bildung von Graphit auf der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  hervorgerufen. XPS-Messungen lassen vermuten, dass sich das Graphit auf dem  $\text{SiO}_2$  und zwischen den Ni-Kristalliten befindet. Durch das zusätzliche Graphit kann die Aufnahmefähigkeit von  $\text{CO}_2$  deutlich gesteigert werden. Somit kann mithilfe des Graphits mehr  $\text{CO}_2$  an die  $\text{H}_2$ -reichen Ni-Kristalliten herantransportiert werden und zu  $\text{CH}_4$  weiter reagieren. Ein weiterer Effekt, der beobachtet wurde, war die gesteigerte Desaktivierungstoleranz des Katalysators mit Kohlenstoff auf der Oberfläche. Es liegt nahe, dass sich das Graphit zwischen den Ni-Kristalliten befindet und somit als Spacer fungiert. Diese Abstandshaltfunktion reduziert das thermische Sintern des Ni, wodurch der Aktivitätsverlust geringer ausfällt.

Mithilfe der Thermographie war es möglich, die Wärmetönung während der stark exothermen  $\text{CO}_2$ -Methanisierung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde zuerst ein Plattenreaktor entwickelt, der jedoch aufgrund seines Bypass zu einem Rohrreaktor weiterentwickelt wurde. Durch die Änderung der Geometrie von Platte zu Rohr konnte der Bypass verhindert werden. Außerdem zeigen die Quarzglasreaktoren das gleiche Verhalten wie die Standardmetallrohrreaktoren. Nach der Validierung der Quarzglasreaktoren wurde der Einfluss der Versuchsparameter Volumenstrom, Partialdruckvariation der Edukte und Lage der Reaktion zum thermodynamischen Gleichgewicht durch Variation der Ofentemperatur untersucht. Hierzu wurden zwei unterschiedliche NiAl-Systeme verwendet, die sich durch den Ni-Anteil unterscheiden (schwach aktives System: NiAl15, aktives System: NiAl11). Für beide Systeme konnte die gleiche Abhängigkeit beobachtet werden. Mit steigendem Partialdruck der Edukte und steigendem Volumenstrom nimmt die Wärmetönung deutlich zu. Erstaunlicherweise geht dies einher mit einer Umsatzreduktion. Da es sich bei den Edukten um sehr kleine Moleküle handelt und die verwendete Katalysatorkorngröße klein genug ist, kann eine innere Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden. Mit steigendem Volumenstrom nimmt auch die Grenzschicht um die Katalysatorpartikel weiter ab, wodurch auch die äußere Stofftransportlimitierung aufgehoben wird. Dies führt zu einem verbesserten Transport der Edukte zu den aktiven Zentren. So nimmt die absolut umgesetzte Menge an  $\text{CO}_2$  deutlich zu, auch wenn der relative Umsatz abnimmt. Dies führt dann schließlich zu einem deutlichen Temperaturanstieg im Katalysatorbett. Beim schwach aktiven NiAl15-System konnte beobachtet werden, dass mit steigendem Volumenstrom der Hotspot durch das Katalysatorbett wandert. Die geringe aktive Metalloberfläche reicht nicht aus, um den erhöhten Zustrom an Eduktgas am Bettanfang umzusetzen. So wandert die Reaktion durch das Bett hindurch, bis sie beim höchsten verwendeten Volumenstrom das gesamte Katalysatorbett benötigt. Dies ist auch daran erkennbar, dass der Umsatz sich deutlich vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt. Beim sehr aktiven NiAl11 konnte dieses Wandern

nicht beobachtet werden. Hier bleibt der Hotspot in den ersten 20 % des Katalysatorbettes. Dies zeigt, dass der eingesetzte Katalysator ausreichend aktive Oberfläche zu Verfügung stellen kann, um den Gleichgewichtsumsatz schon innerhalb des ersten Viertels des Katalysatorbettes zu erzielen. Aufgrund der hohen Aktivität des Katalysators befindet sich die Reaktionszone in einem relativ kurzen Bereich des Festbettes. Dies führt zu einem starken Anstieg der Temperatur in diesem Bereich verglichen mit dem NiAl15-System.

Durch die hohe Aktivität des NiAl11-Systems wurde über den betrachteten Temperaturbereich der Gleichgewichtsumsatz immer erreicht. Das NiAl15-System hingegen erzielte erst bei höheren Temperaturen den Gleichgewichtsumsatz. So konnte beobachtet werden, dass sich der Hotspot durch die Annäherung und später das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts in Richtung Bettanfang verschob. Diese Beobachtung wird durch die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Annähern an das Gleichgewicht verursacht.

Um zu untersuchen, wie die Wärmetönung im Reaktor durch die Bettgeometrie beeinflusst werden kann, wurden Versuche an beiden Systemen durchgeführt, bei denen eine kalte Schüttung vor dem Katalysatorbett platziert wurde. Diese kalte Schüttung bestand zum einen aus dem gleichen Verdünnungsmaterial wie im Katalysatorbett, SiC, zum anderen aus Glasperlen. Diese Variation wurde gemacht, um den Einfluss der Wärmeleitfähigkeit dieser kalten Schüttung auf die Wärmetönung zu analysieren. Es zeigte sich, dass mithilfe dieser kalten Betten, die Hotspottemperatur deutlich reduziert werden konnte. Dieser Effekt lässt sich durch die axiale Wärmedispersion entlang der Reaktorachse erklären. Weiterhin zeigte sich, dass die kalten Betten einen positiven Effekt auf die Überhitzung des Katalysatorbettes haben. So konnte mit den kalten Schüttungen eine Wärmetransportlimitierung im Vergleich zur Standardbettkonfiguration verhindert bzw. verzögert werden. Vor allem die Schüttung aus den Glaskugeln zeigte sich als probates Mittel, um diese Überhitzung zu reduzieren. Erstaunlicherweise ist die Wärmeleitfähigkeit des Glases deutlich geringer als die des SiC. Dieser Effekt, dass die Glasperlenschüttung besser die Wärme ableitet als die SiC-Schüttung lässt sich an zwei Punkten festmachen: Zum einen besitzt Glas eine geringere Dichte als das SiC. Da bei diesen Versuchen eine massenkonstante Schüttung verwendet wurde, war die Glasperlenschüttung länger als die SiC-Schüttung. Somit ist die Austauschfläche der Glasperlenschüttung größer, wodurch mehr Wärme abgeführt werden kann. Der zweite Punkt betrifft die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung. Auch wenn die Wärmeleitfähigkeit des Vollmaterials SiC um den Faktor 30 größer ist als die des Glases, so wird die effektive Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung aufgrund der Punktkontakte deutlich reduziert. Dieser stagnante Anteil ist materialspezifisch und ist somit für die Glasperlen deutlich kleiner als für das SiC (Faktor 5). Neben den stagnanten Anteil besitzt die effektive Wärmeleitfähigkeit einen dynamischen, der nur vom Gasstrom und der Partikelgeometrie abhängig ist. Dieser Anteil ist für beide Schüttungen gleich und führt dazu, dass sich die effektive Wärmeleitfähigkeit am Ende zwischen  $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and  $4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  befindet. Somit reduziert sich der Unterschied von einem anfänglichen Faktor 30 auf nur noch einen Faktor von maximal 2. Somit kann zwar die SiC-Schüttung die Wärme besser leiten, aber aufgrund der größeren Austauschfläche durch die längere Schüttung der Glasperlen, reduziert

diese die maximale Betttemperaturüberhöhung deutlich.

Beim Vergleich des Umsatzes mit der maximalen Betttemperaturüberhöhung kann man beim NiAl<sub>15</sub>-System ein deutliches Überhitzen des Bettes feststellen. Aufgrund dieser Überhitzung nimmt die Steigung der maximalen Betttemperaturüberhöhung in Abhängigkeit des Umsatzes deutlich zu und verlässt ihren linearen Verlauf. Mithilfe der kalten Schüttungen lässt sich das Eintreten verhindern bzw. verzögern. Jedoch beim Erreichen des Gleichgewichts kann ein Überhitzen für die gewählte Schüttungslänge nicht verhindert werden, sondern nur verzögert. Auch hier zeigte sich, dass das Katalysatorbett mit Glasperlenschüttung später den Bereich des Überhitzens erreicht. Bedingt durch die hohe Aktivität des NiAl<sub>11</sub>-Systems befindet sich dieses über den gesamten betrachteten Temperaturbereich im thermodynamischen Gleichgewicht. Aufgrund der Limitierung durch das Gleichgewicht ist ein eindeutiges Überhitzen nicht zu erkennen. Es liegt jedoch nahe, dass aufgrund der Aktivität dieses Systems es schon bei niedrigeren Volumenströmen überhitzt. Auch hier ist ein positiver Effekt der kalten Schüttungen erkennbar, wodurch die maximale Betttemperaturüberhöhung reduziert werden kann. Aufgrund einer vermutlichen Kondensation des Reaktionswassers sind die Umsätze dieser Messungen leicht zu niedrigeren Umsätzen verschoben und liegen somit etwas unterhalb des Gleichgewichtsumsatzes.

Mit einem pseudohomogenen Reaktormodell mit axialer Wärmedispersion wurde das Verhalten des optisch zugänglichen Reaktors abgebildet, um es besser interpretieren zu können. Unter den gewählten Annahmen konnte das Verhalten gut dargestellt und die Zusammenhänge zwischen Wärmeleitung im Bett, Länge der kalten Schüttung und Wärmeverlust durch das verwendete Thermocouple gut wiedergegeben werden. Dies bestätigte die zuvor gemachten Beobachtungen, dass die kalten Schüttungen als Wärmesenken dienen und die Hotspottemperatur deutlich senken können.

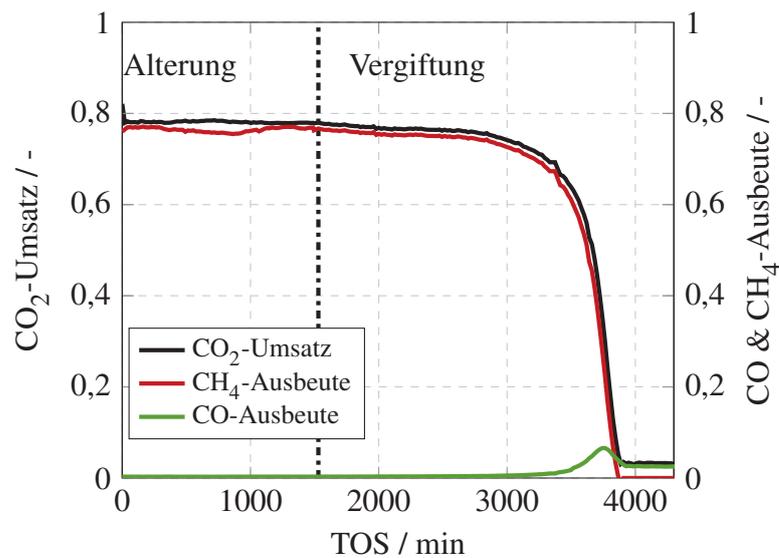
## 7.2 Ausblick

Beim Anfertigen dieser Arbeit sind einige Fragestellungen aufgekommen, die sich für eine weitere Forschung auf diesem Gebieten eignen würden. Für diese Arbeit wurde die grundsätzliche Eignung der CVD für die Synthese von Methanisierungskatalysatoren gezeigt. Ein interessanter Punkt wäre hier das Trägermaterial zu ändern. Hierdurch könnten weitere positive Eigenschaften anderer Trägermaterialien für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung nutzbar gemacht werden. Vor allem hochporöse basische Metalloxide wie CeO etc. würden sich hier anbieten. Auch eine Variation des Nickelprecursors sollte in Betracht gezogen werden.

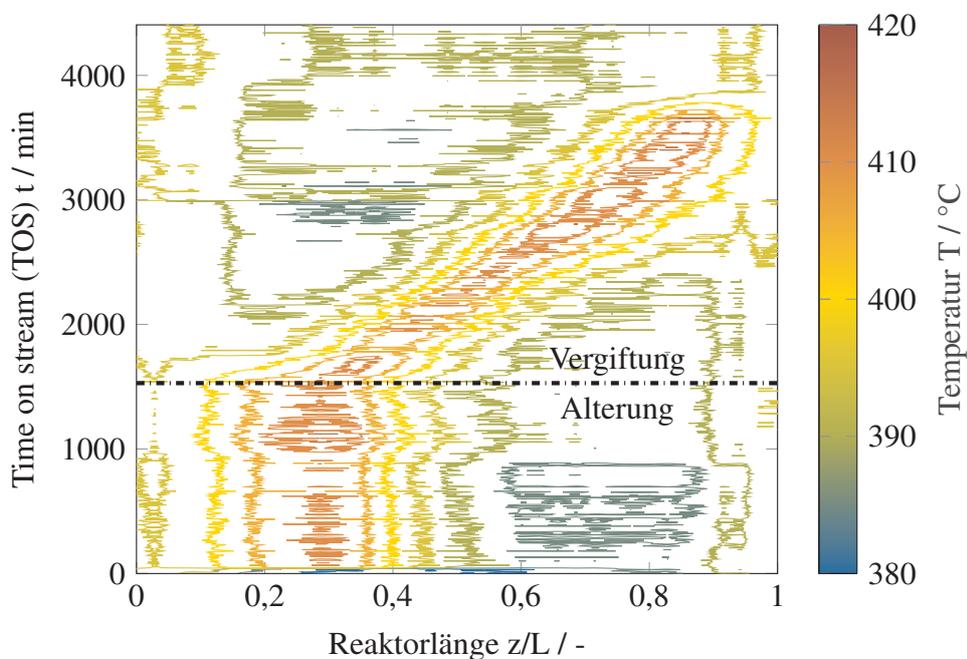
Der positive Einfluss des Graphits, welcher sich beim sauerstoffarmen Kalzinieren bildet, sollte weiter untersucht werden. Die genaue Art und Weise, wie der Kohlenstoff auf der Oberfläche

vorliegt, wäre zu klären. Hier würden sich neben intensiveren XPS-Untersuchungen auch UV-Raman-Messungen anbieten, wodurch die Fluoreszenz der Katalysatorproben vollständig verhindert werden könnte. Mit dem Wissen über die Art des Kohlenstoffs kann in einem anschließenden Schritt der Beschichtungs- bzw. Kalzinierprozess verbessert und optimiert werden. Hierdurch sollte eine Steigerung der Effekte auf die Aktivität sowie die Stabilität gegenüber thermischen Sintern erreicht werden. Auch eine Untersuchung der Gaszusammensetzung während des Kalzinierprozesses würde diese Optimierung weiter unterstützen.

Um einen verbesserten Wärmeübergang zwischen Heizblock und optisch zugänglichem Reaktor zu erhalten, könnte als erstes die Geometrie des Heizblockes verbessert werden, um noch näher an den Metallreaktor heranzukommen und den Wärmeaustausch durch freie Konvektion zu reduzieren und durch Wärmeleitung zu ersetzen. Durch den Wechsel der verwendeten Wellenlänge vom NIR-Bereich in den mittel- bzw. langwelligen Bereich würden auch tiefere Temperaturen zugänglich werden. Dies würde die Untersuchung der Wärmetönung im differentiellen Bereich erlauben. Eine weitere Optimierung der kalten Schüttungen bzgl. Wärmeleitfähigkeit, Länge und Material würde Erkenntnisse liefern, wie die Laborreaktoren ausgelegt werden müssten, um auch bei stark-exothermen Reaktionen ein relativ gutes isothermes Verhalten zu erhalten. Auch eine Untersuchung von strukturierten Packungen (Schäume, Monolithen) zur verbesserten Wärmeabfuhr wären denkbar. Durch die optisch-zugänglichen Reaktoren eröffnet sich auch die Möglichkeit, die Desaktivierung direkt im Katalysatorbett zu verfolgen. Abbildung 7.1 zeigt beispielhaft die Vergiftung eines NiAl<sub>11</sub>-System mithilfe von H<sub>2</sub>S über die Dauer von 72 h. Deutlich ist das Wandern des Hotspots und eine Aufweitung der reaktiven Zone zu sehen. Der Umsatz bleibt trotz der Desaktivierung konstant, bis die noch vorhandene aktive Metalloberfläche nicht mehr ausreichend ist. Mit Erreichen des Schüttungsende bricht der Umsatz aufgrund der abnehmenden aktiven Metalloberfläche merklich ein. Neben der Vergiftung durch Schwefel könnten auch weitere Desaktivierungsarten untersucht werden. Zum einen könnte die Stabilität unter hydrothermalen Desaktivierungsbedingungen untersucht werden, zum anderen würde sich das Verkoken während der CO-Methanisierung anbieten. Eine weitere Möglichkeit, die aufgrund der hohen Bildaufnahmegeschwindigkeit denkbar wäre, wäre die Untersuchung sehr schneller Temperaturänderungsphänomene im Reaktorbett.



(a) Umsatz und Ausbeuten während der Vergiftung mit H<sub>2</sub>S.



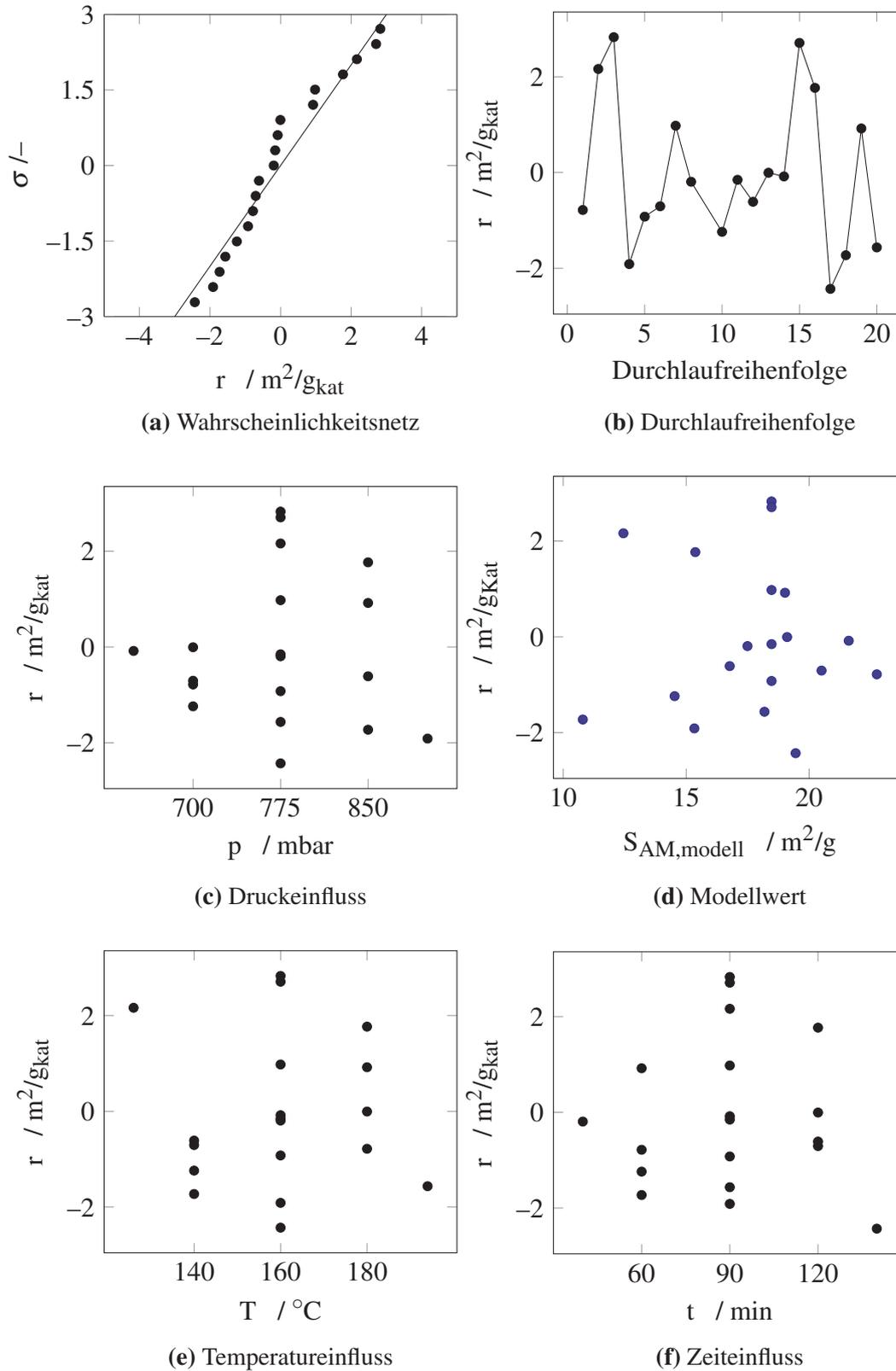
(b) Verlauf der reaktiven Zone entlang der Reaktorachse während der Vergiftung durch H<sub>2</sub>S.

**Abbildung 7.1:** Zeitlich aufgelöste Temperaturmessung während der Desaktivierung eines NiAl11-Systems mit H<sub>2</sub>S.

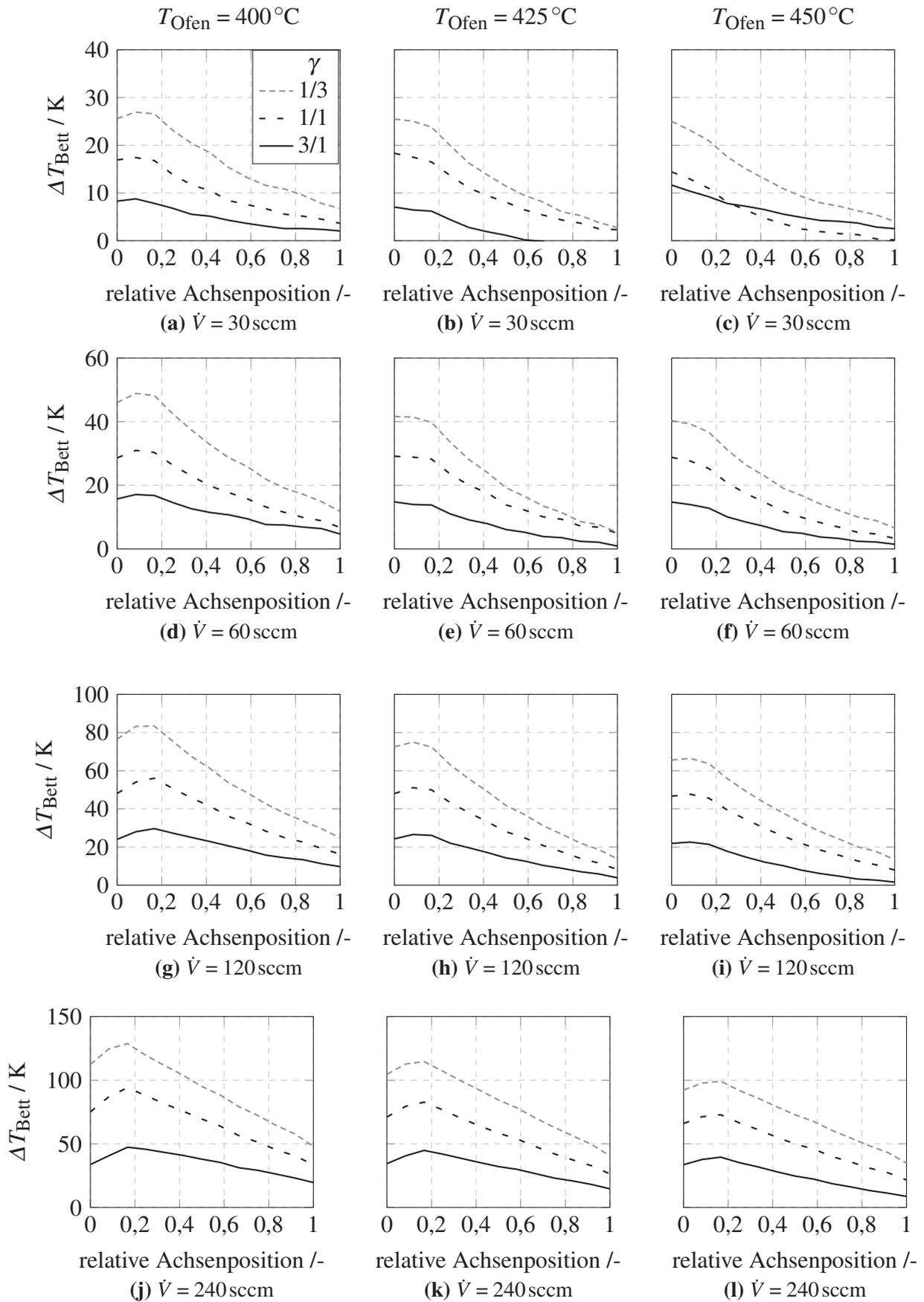




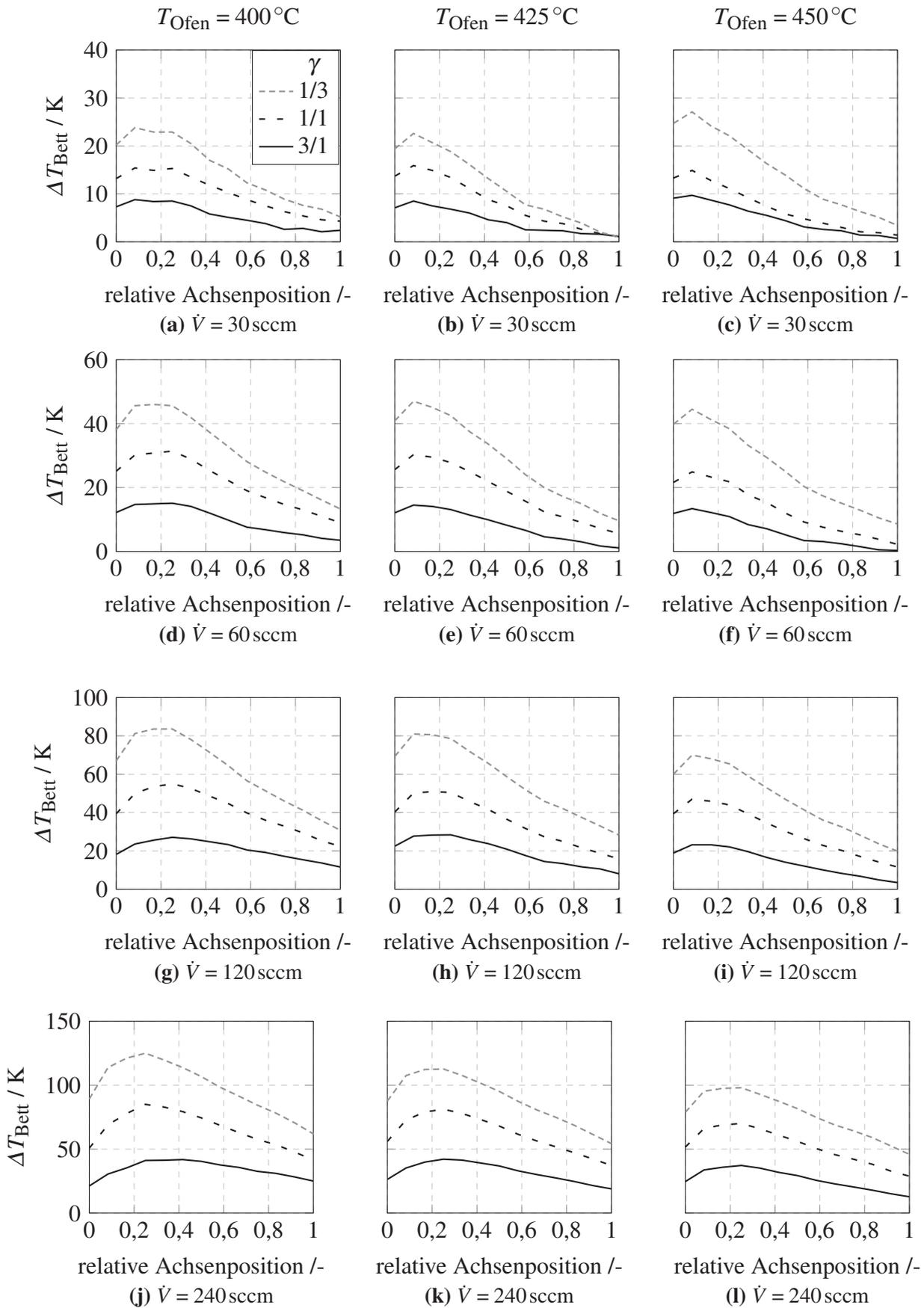
# A Appendix



**Abbildung A.1:** Residuen des quadratischen Modells zur Beschreibung der Beschichtung in der Wirbelschicht.



**Abbildung A.2:** Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom  $\dot{V}$ , Gasverdünnung  $\gamma$  und Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}$  mit 25 mg NiAl11 verdünnt mit 1/9 SiC unter Verwendung der Geometrie *Bett2*.



**Abbildung A.3:** Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom  $\dot{V}$ , Gasverdünnung  $\gamma$  und Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}$  mit 25 mg NiAl11 verdünnt mit 1/9 SiC unter Verwendung der Geometrie *Bett3*.

## B Literatur

- [1] A. Zaklar, C. Kemfert, *DIW Wochenbericht* **2016**, 83, 429–434.
- [2] R. L. Hirsch, R. Bezdek, R. Wendling, „Peaking of world oil production: Impacts, mitigation, & risk management“, Pittsburgh, **2005**.
- [3] W. Zittel, J. Zerhusen, M. Zerta, „Fossil and Nuclear Fuels – the Supply Outlook“, Berlin, **März 2013**.
- [4] United Nation Framework Convention on Climate Change, Hrsg., Adoption of the Paris Agreement, **Dezember 2015**.
- [5] European Climate Foundation, Roadmap 2050: A practical Guide to a prosperous, low-carbon Europe, (Hrsg.: European Climate Foundation).
- [6] BMWI, Erneuerbare Energien Gesetz: EEG, **2017**.
- [7] BMWI, Aktuelle Informationen: Erneuerbare Energien im Jahr 2016, **2016**.
- [8] Fraunhofer Insitut ISE, Hrsg., Stromproduktion in Deutschland, **17. August 2017**.
- [9] M. Sterner, M. Thema, F. Eckert, T. Lenck, P. Götz, Bedeutung und Notwendigkeit von Windgas für die Energiewende in Deutschland: Studie im Auftrag von Greenpeace Energy, Regensburg/Hamburg/Berlin, **2015**.
- [10] M. Sterner, *Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems: Limiting global warming by transforming energy systems: Zugl.: Kassel, Univ., Diss., 2009*, Kassel Univ. Press, Kassel, **2009**.
- [11] M. Fleige, *Direkte Methanisierung von Kohlenstoffdioxid aus dem Rauchgas konventioneller Kraftwerke: Experimentelle Untersuchung und Verfahrensaspekte*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.
- [12] M. Sterner, M. Specht, *Solarzeitalter* **2010**, 51–58.
- [13] K. Purr, D. Osiek, M. Lange, K. Adlunger, Integration von Power to Gas/Power to Liquid in den laufenden Transformationsprozess, (Hrsg.: Umweltbundesamt).
- [14] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catalysis* **2015**, 5, 1922–1938.
- [15] D. Stolten, V. Scherer, *Transition to renewable energy systems*, WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [16] E. S. Sanz-Pérez, C. R. Murdock, S. A. Didas, C. W. Jones, *Chemical reviews* **2016**, 116, 11840–11876.

- [17] R. H. Socolow, M. J. Desmond, R. Aines, J. J. Blackstock, O. Bolland, T. Kaarsberg, N. Lewis, M. Mazotti, A. Pfeffer, J. J. Siirola, K. Sawyer, B. Smit, J. Wilcox, Direct Air Capture of CO<sub>2</sub> with Chemicals: A Technology Assessment for the APS Panel on Public Affairs, (Hrsg.: American Physical Society Panel on Public), **2011**.
- [18] E. Johnson, Carbon capture from ambient air goes commercial, **7. August 2017**.
- [19] M. Specht, J. Brellocks, V. Frick, B. Stürmer, U. Zuberbühler, M. Sterner und G. Waldstein, *Erdöl Erdgas Kohle* **2010**, *126*, 342–346.
- [20] P. Sabatier, J.-B. Senderens, *Comptes Rendus de l'Acad'emie des Sciences* **1902**, *134*, 689–691.
- [21] Linstrom, Peter National Institute of Standards and Technology, NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database 69, **1997**.
- [22] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, *RSC Advances* **2012**, *2*, 2358–2368.
- [23] K. R. Thampi, J. Kiwi, M. Grätzel, *Nature* **1987**, *327*, 506–508.
- [24] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 3703–3727.
- [25] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, *Green Chemistry* **2015**, *17*, 2647–2663.
- [26] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, *RSC Advances* **2015**, *5*, 22759–22776.
- [27] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, *Catalysts* **2017**, *7*, 1–28.
- [28] M. Vannice, *Journal of Catalysis* **1975**, *37*, 449–461.
- [29] M. Vannice, *Journal of Catalysis* **1975**, *37*, 462–473.
- [30] M. Vannice, *Journal of Catalysis* **1975**, *40*, 129–134.
- [31] M. Vannice, *Journal of Catalysis* **1976**, *44*, 152–162.
- [32] M. Vannice, *Journal of Catalysis* **1977**, *50*, 228–236.
- [33] G. Weatherbee, C. H. Bartholomew, *Journal of Catalysis* **1984**, *87*, 352–362.
- [34] J.-N. Park, E. W. McFarland, *Journal of Catalysis* **2009**, *266*, 92–97.
- [35] M. Schubert, S. Pokhrel, A. Thomé, V. Zielasek, T. M. Gesing, F. Roessner, L. Mädler, M. Bäumer, *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 7449–7460.
- [36] M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Pure and Applied Chemistry* **1973**, *33*, 567–581.
- [37] D. Lee, A. S. Harper, J. M. DeSimone, R. W. Murray, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1096–1103.
- [38] G. Zhou, T. Wu, H. Xie, X. Zheng, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 10012–10018.
- [39] P. H. Choi, K.-W. Jun, S.-J. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, *Catalysis Letters* **1996**, *40*, 115–118.

- 
- [40] J. Zheng, C. Wang, W. Chu, Y. Zhou, K. Köhler, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 3197–3203.
- [41] P. J. Lunde, F. L. Kester, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1974**, *13*, 27–33.
- [42] InfoMine, Nickel Investing - Nickel Stocks, Mining Companies, Prices and News, (Hrsg.: InfoMine), **2017**.
- [43] InfoMine, Ruthenium Investing - Ruthenium Stocks, Mining Companies, Prices and News, (Hrsg.: InfoMine), **2017**.
- [44] J. Falconer, A. E. Zağli, *Journal of Catalysis* **1980**, *62*, 280–285.
- [45] A. Aksoylu, A. N. Akin, Z. Önsan, L. D. Trimm, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *145*, 185–193.
- [46] M. Cai, J. Wen, W. Chu, X. Cheng, Z. Li, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2011**, *20*, 318–324.
- [47] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, H. Metiu, *Journal of Catalysis* **2011**, *278*, 297–309.
- [48] H. Muroyama, Y. Tsuda, T. Asakoshi, H. Masitah, T. Okanishi, T. Matsui, K. Eguchi, *Journal of Catalysis* **2016**, *343*, 178–184.
- [49] N. Takezawa, H. Terunuma, M. Shimokawabe, H. Kobayashib, *Applied Catalysis* **1986**, *23*, 291–298.
- [50] 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.
- [51] D. Pandey, G. Deo, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *33*, 99–107.
- [52] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim, E. D. Park, *Catalysis Today* **2017**, *293-294*, 89–96.
- [53] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition: Principles, technology, and applications*, 2. ed., Noyes Publ, Park Ridge NJ, **1999**.
- [54] *Handbook of heterogeneous catalysis: 8 volumes*, 2., completely revised and enlarged ed., (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [55] *Chemical vapour deposition: Precursors, processes and applications*, (Hrsg.: A. C. Jones, M. L. Hitchman), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**.
- [56] C. Powell, Joseph H. Oxley, John M. Blocher, *Vapor deposition*, John Wiley & Sons, New York, **1966**.
- [57] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *Journal of Chemical Society Transaction* **1890**, *57*, 749–753.
- [58] L. Huang, Q. H. Chang, G. L. Guo, Y. Liu, Y. Q. Xie, T. Wang, B. Ling, H. F. Yang, *Carbon* **2012**, *50*, 551–556.

- [59] *Chemical vapor deposition*, (Hrsg.: M. L. Hitchman), Acad. Press, London u.a., **1993**.
- [60] T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1994**.
- [61] *Chemical vapor deposition*, (Hrsg.: J.-H. Park, T. S. Sudarshan), ASM International, Materials Park, Ohio, **2001**.
- [62] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chemical Vapor Deposition* **1995**, *1*, 8–23.
- [63] D. Welipitiya, C. Waldfried, C. N. Borca, P. A. Dowben, N. M. Boag, H. Jiang, I. Gobulukoglu, B. W. Robertson, *Surface Science* **1998**, *418*, 466–478.
- [64] D. L. Pugmire, C. M. Woodbridge, N. M. Boag, M. A. Langell, *Surface Science* **2001**, *472*, 155–171.
- [65] L. Brissonneau, A. Reynes, C. Vahlas, *Chemical Vapor Deposition* **1999**, *5*, 281–290.
- [66] L. Brissonneau, R. Sahnoun, C. Mijoule, C. Vahlas, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 1443–1448.
- [67] D. E. Wurster, US3253944 A.
- [68] P. Hirva, T. Venalainen, T. A. Pakkanen, *Journal of Catalysis* **1994**, *148*, 722–728.
- [69] S. Sar, P. Tapani A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *125*, 91–96.
- [70] S. Suvanto, T. A. Pakkanen, L. Backman, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *177*, 25–36.
- [71] S. Köhler, M. Reiche, C. Frobel, M. Baerns in *Preparation of catalysts VI*, (Hrsg.: G. Poncelet), Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 1009–1016.
- [72] P. Serp, R. Feurer, R. Morancho, P. Kalck, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1995**, *101*, L107–L110.
- [73] X. Mu, U. Bartmann, M. Guraya, G. W. Busser, U. Weckenmann, R. Fischer, M. Muhler, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *248*, 85–95.
- [74] J. Werther, E.-U. Hartge, S. Heinrich, *Chemie Ingenieur Technik* **2014**, *86*, 2022–2038.
- [75] M. Baerns et al., *Technische Chemie*, 2., erw. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [76] D. Geldart, *Powder Technology* **1972**, *6*, 201–215.
- [77] R. A. Fisher, *The Design of Experiments*, Oliver and Boyd, London, **1935**.
- [78] P. Schneider, G. Emig, H. Hofmann, *Chemie Ingenieur Technik* **1985**, *57*, 728–736.
- [79] K. Siebertz, D. van Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [80] W. Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, 6., überarb. Aufl., Hanser, München, **2009**.

- 
- [81] R. L. Plackett and J. P. Burman, *Biometrika* **1946**, *33*, 305–325.
- [82] G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, *Statistics for experimenters: An introduction to design, data analysis, and model building*, Wiley, New York, **1978**.
- [83] D. Vortmeyer, E. Haidegger, *Chemical Engineering Science* **1991**, *46*, 2651–2660.
- [84] B. C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *364*, 15–26.
- [85] J.-Y. Luo, X. Hou, P. Wijayakoon, S. J. Schmieg, W. Li, W. S. Epling, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *102*, 110–119.
- [86] K. Tomishige, S. Kanazawa, M. Sato, K. Ikushima, K. Kunimori, *Catalysis Letters* **2002**, *84*, 69–74.
- [87] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis* **2006**, *242*, 92–102.
- [88] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, L. D. Schmidt, *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 1298–1307.
- [89] O. Korup, S. Mavlyankariev, M. Geske, C. F. Goldsmith, R. Horn, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2011**, *50*, 998–1009.
- [90] M. Geske, O. Korup, R. Horn, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 169–175.
- [91] R. Horn, O. Korup, M. Geske, U. Zavyalova, I. Oprea, R. Schlögl, *The Review of scientific instruments* **2010**, *81*, 064102.
- [92] O. Korup, C. F. Goldsmith, G. Weinberg, M. Geske, T. Kandemir, R. Schlögl, R. Horn, *Journal of Catalysis* **2013**, *297*, 1–16.
- [93] F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* **2001**, *64*, 21–30.
- [94] M. Simeone, L. Salemme, C. Allouis, *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4798–4808.
- [95] M. Simeone, L. Salemme, D. Scognamiglio, C. Allouis, G. Volpicelli, *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1252–1261.
- [96] M. Simeone, L. Menna, L. Salemme, C. Allouis, *Experimental Thermal and Fluid Science* **2010**, *34*, 381–386.
- [97] M. Simeone, L. Salemme, L. Menna, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 9049–9057.
- [98] O. Shakir, A. Yezerets, N. W. Currier, W. S. Epling, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *365*, 301–308.
- [99] A. Russell, C. Henry, N. W. Currier, A. Yezerets, W. S. Epling, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *397*, 272–284.
- [100] M. Frey, T. Romero, A.-C. Roger, D. Edouard, *Catalysis Today* **2016**, *273*, 83–90.

- [101] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, F. Vogel, S. M. Biollaz, A. Wokaun, *Journal of Catalysis* **2010**, *271*, 262–279.
- [102] R. L. Burwell, JR., *Pure Appl. Chem.* **1976**, *46*, 71–90.
- [103] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* **1917**, *39*, 1848–1906.
- [104] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [105] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 1723–1732.
- [106] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.
- [107] S. Smeds, T. Salmi, L. P. Lindfors, O. Krause, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *144*, 177–194.
- [108] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Annalen der Physik* **1913**, *346*, 971–988.
- [109] W. H. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1913**, *89*, 246–248.
- [110] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1913**, *88*, 428–438.
- [111] *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Update, (Hrsg.: J. F. Moulder, J. Chastain), Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn., **1992**.
- [112] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8., überarb. u. erw. Aufl., Thieme, Stuttgart u.a., **2012**.
- [113] W. D. Perkins, *Topics in Chemical Instrumentation* **1986**, *63*.
- [114] W. D. Perkins, *Topics in Chemical Instrumentation* **1987**, *64*.
- [115] P. R. N. Childs, J. R. Greenwood, C. A. Long, *Review of Scientific Instruments* **2000**, *71*, 2959–2978.
- [116] L. Boltzmann, *Annalen der Physik* **1884**, *258*, 291–294.
- [117] N. M. Ravindra, S. Abedrabbo, W. Chen, F. M. Tong, A. K. Nanda, A. C. Speranza, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* **1998**, *11*, 30–39.
- [118] S. Abelló, C. Berrueco, D. Montané, *Fuel* **2013**, *113*, 598–609.
- [119] F. Koschany, Dissertation, Technische Universität München, München, **2016**.
- [120] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 504–516.
- [121] K. Hertwig, L. Martens, *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*, Oldenbourg, München, **2010**.

- 
- [122] G. F. Froment, K. B. Bischoff, J. de Wilde, *Chemical reactor analysis and design*, 3. ed., Wiley & Sons, Hoboken NJ, **2011**.
- [123] J. F. Wehner, R. H. Wilhelm, *Chemical Engineering Science* **1956**, *6*, 89–93.
- [124] *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [125] A. P. de Wasch, G. F. Froment, *Chemical Engineering Science* **1972**, *27*, 567–576.
- [126] E. Tsotsas and E.-U. Schlünder, *Chemical Engineering Science* **1990**, *45*, 819–837.
- [127] E. Tsotsas in *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, S. 422–430.
- [128] E. Tsotsas in *VDI-Wärmeatlas*, (Hrsg.: VDI), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, S. 1213–1227.
- [129] C. Y. Wen, Y. H. Yu, *AIChE Journal* **1966**, *12*, 610–612.
- [130] M. F. Llop, F. Madrid, J. Arnaldos, J. Casal, *Chemical Engineering Science* **1996**, *51*, 5149–5157.
- [131] J. Adánez, J. C. Abanades, *Powder Technology* **1991**, *67*, 113–119.
- [132] C. Vahlas, B. Caussat, P. Serp, G. N. Angelopoulos, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2006**, *53*, 1–72.
- [133] M. Guo, G. Lu, *Catalysis Communications* **2014**, *54*, 55–60.
- [134] Z.-H. Li, E.-S. Cho, S. J. Kwon, *Applied Surface Science* **2014**, *314*, 97–103.
- [135] A. Aksoylu, Z. Mısırlı, Z. Önsan, *Applied Catalysis A: General* **1998**, *168*, 385–397.
- [136] P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3085–3128.
- [137] Y.-H. Huang, J.-J. Wang, Z.-M. Liu, G.-D. Lin, H.-B. Zhang, *Applied Catalysis A: General* **2013**, *466*, 300–306.
- [138] G. Zhi, X. Guo, Y. Wang, G. Jin, X. Guo, *Catalysis Communications* **2011**, *16*, 56–59.
- [139] Z. Qin, J. Ren, M. Miao, Z. Li, J. Lin, K. Xie, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *164*, 18–30.
- [140] *The chemistry of metal enolates*, (Hrsg.: J. Zabicky), Wiley, Chichester.
- [141] Q. Liu, F. Gu, X. Lu, Y. Liu, H. Li, Z. Zhong, G. Xu, F. Su, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *488*, 37–47.
- [142] J. Zhang, Y. Bai, Q. Zhang, X. Wang, T. Zhang, Y. Tan, Y. Han, *Fuel* **2014**, *132*, 211–218.
- [143] Wan Abu Bakar, Wan Azelee, R. Ali, N. S. Mohammad, *Arabian Journal of Chemistry* **2015**, *8*, 632–643.
- [144] A. L. Kustov, A. M. Frey, K. E. Larsen, T. Johannessen, J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *320*, 98–104.

- [145] T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, Wiley-VCH, Hoboken, **2008**.
- [146] R. van Meerten, A. Beaumont, P. van Nisselrooij, J. Coenen, *Surface Science* **1983**, *135*, 565–579.
- [147] A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, M. Hongfang, D. Fang, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2012**, *21*, 170–177.
- [148] K. Zhao, Z. Li, L. Bian, *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2016**, *10*, 273–280.
- [149] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, *Catalysis Communications* **2014**, *45*, 74–78.
- [150] X. Wang, M. Shen, L. Song, Y. Su, J. Wang, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 15589–15596.
- [151] Z. Sun, L. Jin, S. He, Y. Zhao, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1909.
- [152] M. PRIMET, J. A. Dalmon, G. A. Martin, *Journal of Catalysis* **1977**, *46*, 25–36.
- [153] M. Agnelli, H. M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, C. Mirodatos, *Journal of Catalysis* **1998**, *175*, 117–128.
- [154] R. J. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalytic Reaction and Reactor Engineering EuropaCat V Limerick Sept 2-7 2001* **2002**, *90*, 173–183.
- [155] V. D. Fréchet, H. Kirsch, L. B. Sand, F. Trojer, E. H. P. Wecht, *Feuerfest-Siliciumcarbid, Bd. 11*, Springer Vienna, Vienna, **1977**.
- [156] L. van der Tempel, G. P. Melis, T. C. Brandsma, *Glass Physics and Chemistry* **2000**, *26*, 606–611.
- [157] Schott, SCHOTT BOROFLOAT ® 33: Produktinformation.
- [158] H. J. Kim, J. R. Skuza, Y. Park, G. C. King, S. H. Choi, A. Nagavalli, System to Measure Thermal Conductivity and Seebeck Coefficient for Thermoelectrics, **2012**.
- [159] D. R. Flynn, B. A. Peavy, *Thermal Conductivity: Proceedings, Bd. v. 302*, U.S. Government Printing Office, **1968**.
- [160] V. K. Bitjukov, V. A. Petrov, *High Temperature* **2000**, *38*, 293–299.

# Nomenklatur

## Lateinische Formelzeichen

$A$	präexponentieller Faktor	1/s
$A_m$	Molekülquerschnittsfläche	$\text{\AA}^2$
$\bar{a}_m$	mittlere spezifische Metalloberfläche	$\text{m}^2/\text{g}_{\text{Kat}}$
$c$	Proportionalitätskonstante	-
$c_i$	Konzentration der Spezies $i$	mol/L
$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	J/(mol K)
$d$	Netzebenenabstand	m
$d_{\text{kris}}$	Kristallitdurchmesser	nm
$d_p$	Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_r$	Reaktordurchmesser	m
$D$	Metalldispersion	%
$D_{r,\text{eff}}$	effektiver radialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_{z,\text{eff}}$	effektiver axialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$e_i$	Fehler	-
$E_a$	Aktivierungsenergie	J/mol
$f$	Formfaktor	-
$\Delta_r H_{298\text{K}}^\circ$	Standardreaktionsenthalpie bei 298 K	kJ/mol
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	mol/(s bar)
$k_0$	Arrheniusfaktor	mol/(s bar)
$k_w$	Wärmedurchgangskoeffizient	W/( $\text{m}^2\text{K}$ )
$K$	Gleichgewichts- oder Adsorptionskonstante	-
$n$	Ordnung der Reflektion	-
$n_{\text{ads}}$	adsorbierte Molmenge	mol
$N_A$	Avogadrokonstante	$6,022 \cdot 10^{23}/\text{mol}$
$m_{\text{kat}}$	Katalysatormasse	g
$m_p$	Precursormasse	g
$M$	molare Masse	mol/kg
$p$	Druck	bar
$p_0$	Referenzdruck	bar

$Q$	Abweichung	-
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s
$r$	Radius	m
$r_i$	Residuum	-
$r_{\text{wachstum}}$	Wachstumsgeschwindigkeit	1/s
$R^2$	Bestimmtheitsmaß	-
$R$	allgemeine Gaskonstante	8,31 J/(mol K)
$S$	Selektivität	-
$S_{AM}$	aktive spezifische Metalloberfläche	m <sup>2</sup> /g <sub>Kat</sub>
$S_{BET}$	spezifische Oberfläche	m <sup>2</sup> /g <sub>Kat</sub>
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	°C oder K
$T_{40\%}$	Temperatur bei 40 % Umsatz	°C
$u$	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
$V_{ads}$	adsorbiertes Gasvolumen	m <sup>3</sup>
$V_M$	Volumen der Monolage	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Gasstrom	mL/s
$\dot{V}_{mf}$	Gasstrom am Wirbelpunkt	mL/s
$w$	Massenfraktion	-
$WTY$	Raum-Zeit-Ausbeute	μmol/(s g <sub>Kat</sub> )
$x_j$	Einflussfaktor	-
$X$	Umsatz	-
$y_i$	Zielgröße	-
$Y$	Ausbeute	-
$z$	Reaktorachsenkoordinate	m

### Griechische Formelzeichen

$\alpha_{VP}$	Abstand zum Zentrumspunkt	-
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m <sup>2</sup> K)
$\beta_j$	Modellkoeffizient	-
$\gamma$	Gasverdünnung	-
$\Theta$	Einfalls- bzw. Austrittswinkel	°
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\lambda_{r,eff}$	effektive, radiale Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
$\lambda_{z,eff}$	effektive, axiale Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
$\nu$	stöchiometrischer Faktor	-

$\rho_s$	Feststoffdichte	$\text{kg/m}^3$
$\rho_f$	Fluiddichte	$\text{kg/m}^3$
$\chi_{\text{CO}_2}$	CO <sub>2</sub> -Volumenanteil	-

### Tiefgestellte Indizes

Bett	Katalysatorbett
eff	effektive Größe
exp	Experiment
f	Fluid
fluid	Fluid
g	Gas
in	eintretend
m	Katalysatormasse
max	maximal
mf	minimale Fluidisierung
modell	Modell
out	austretend, äußerer
p	Partikel
r	radial
s	Feststoff
S	Sättiger
Sättiger	Sättiger
w	Wand
z	axial

## Dimensionslose Kennzahlen

Nu	Nusselt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Re <sub>mf</sub>	Reynolds-Zahl bei minimaler Fluidisierung

## Abkürzungen

2FFW	Zweifachwechselwirkung
3FFW	Dreifachwechselwirkung
4FFW	Vierfachwechselwirkung
BET	Brunauer Emmett Teller
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DAC	direct air capture
DoE	statistische Versuchsplanung
FTIR	Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie
HE	Haupteffekt
MFC	Massendurchflussregler
MS	Massenspektrometrie
MOCVD	metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
NO <sub>x</sub>	Stickstoffoxide
PtG	Power-to-Gas
RWGS	reverse Wassergasshiftreaktion
SO <sub>x</sub>	Schwefeloxide
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrie
UHV	ultra hoch Vakuum
WGS	Wassergasshiftreaktion
WTY	Raum-Zeit-Ausbeute
XRD	Röntgendiffraktometrie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht über den Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromproduktion in Deutschland im Juli 2017 [8]. . . . .	2
1.2	Gegenüberstellung verschiedener Energie- bzw. Stromspeichersysteme anhand ihrer Kapazität und Entladedauer. Chemische Speicherung (Windgas) ist eine der wenigen Optionen zur Langzeitspeicherung von Energie [9]. . . . .	3
1.3	Einbindung der CO <sub>2</sub> -Methanisierung in das bestehende Energienetzwerk zur Speicherung erneuerbarer Energien [12]. . . . .	4
2.1	Einfluss des Drucks und der Temperatur auf die Gleichgewichtslage der CO <sub>2</sub> -Methanisierung bei einer stöchiometrischen Mischung von CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> = 1:4. . . . .	8
2.2	Mechanistische Teilschritte der chemischen Gasphasenabscheidung nach <i>Hitchman und Jensen</i> [59]. . . . .	11
2.3	Temperaturabhängigkeit der Abscheidungsrate in Anlehnung an die Auftragung nach Arrhenius [55]. . . . .	12
2.4	Wirbelschichtzustände in Abhängigkeit des Fluidvolumenstroms $\dot{V}$ [75]. . . . .	15
2.5	Diagramm zur Einteilung der Schüttgüter nach <i>Geldart</i> [76]. . . . .	15
2.6	Sternpunkte und Zentrumspunkt des zentral zusammengesetzten, vollständigen faktoriellen Versuchsplans [80]. . . . .	18
3.1	Schematischer Aufbau der zur Beschichtung verwendeten CVD-Anlage. . . . .	31
3.2	Schematischer Aufbau der zur katalytischen Aktivitätsmessung verwendeten Anlage. . . . .	32
3.3	Schematischer Aufbau der zur Thermographie-Messung verwendeten Anlage. . . . .	33
3.4	Schematische Zeichnung des Reaktoreinsatzes sowie Bilder der einzelnen Bestandteile des Plattenreaktors im nicht zusammengebauten und im zusammengebauten Zustand. . . . .	34
4.1	Vergleich der Druckverlustcharakteristiken von SiO <sub>2</sub> (a) und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) beim Ausbilden der Wirbelschicht in der CVD-Anlage. . . . .	42
4.2	Ausdehnung des Festbetts und Übergang in ein Fließbett durch Erhöhung des Volumenstroms von ca. 40 auf 150 sccm [132]. . . . .	43
4.3	Ausbildung einer homogenen Wirbelschicht bei Erhöhung des Volumenstroms von 150 auf 350 sccm [132]. . . . .	43

4.4	Verschiedene Zustände des Fließbettes bei weiterer Erhöhung des Volumenstroms 350 auf 450 sccm [132]. . . . .	44
4.5	Ausbildung einer blasenbildende Wirbelschicht durch weitere Erhöhung des Volumenstroms von 450 auf 700 sccm [132]. . . . .	44
4.6	Temperaturverlauf, Massenverlust und Massenspektren bei der temperaturprogrammierten Oxidation mit anschließender Reduktion von NiCp <sub>2</sub> beschichtetem SiO <sub>2</sub> . . . . .	46
4.7	Temperaturverlauf, Massenverlust und Massenspektren bei der temperaturprogrammierten Desorption mit anschließender Reduktion von NiCp <sub>2</sub> beschichtetem SiO <sub>2</sub> . . . . .	46
4.8	Temperaturverlauf, Massenverlust und Massenspektren bei der temperaturprogrammierten Reduktion mit anschließender Oxidation von NiCp <sub>2</sub> beschichtetem SiO <sub>2</sub> . . . . .	47
4.9	Darstellung des absoluten Effekts in einem halbnormalen Wahrscheinlichkeitsnetz. . . . .	49
4.10	Übersicht der Haupteffekte der Versuchsparameter des Plackett-Burman-Versuchsplans auf die Beladung der synthetisierten Ni-Katalysatoren. . . . .	50
4.11	Übersicht über die Haupteffekte der Versuchsparameter Temperatur, Druck und Beschichtungsdauer mit der aktiven Metalloberfläche als Antwortfunktion. . . . .	52
4.12	Wechselwirkungsdiagramm der in den Versuchen variierten Parameter und dessen Einfluss auf die aktive Metalloberfläche. . . . .	53
4.13	Wirkungsflächendiagramm des Regressionsmodells. Die Graphen zeigen den Einfluss der Versuchsparameter in Abhängigkeit unterschiedlicher Beschichtungszeiten auf die spezifische Metalloberfläche des Katalysators. . . . .	54
4.14	Ni-Beladung der in der Wirbelschicht hergestellten Katalysatoren und ihr Zusammenhang mit den Syntheseparametern. . . . .	55
4.15	Vergleich der Kristallstruktur zweier Ni/SiO <sub>2</sub> -Katalysatoren, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) und trockener Imprägnierung (IWI) einer Ni-Nitratlösung hergestellt wurden. . . . .	56
4.16	<i>in-situ</i> XRD einer temperaturprogrammierten Reduktion eines CVD-Katalysators. . . . .	57
4.17	BET-Isothermen des reinen Trägermaterials sowie von CVD-Katalysatoren mit unterschiedlichen Ni-Beladungen. . . . .	58
4.18	Zusammenhang zwischen der Ni-Beladung des Katalysators und der spezifischen Oberfläche sowie der spezifischen Metalloberfläche des Katalysators. . . . .	59
4.19	Zusammenhang zwischen der Ni-Beladung des Katalysators und der Metalldispersion. . . . .	60
4.20	TEM-Dunkelfeldaufnahme eines 12 wt% Ni/SiO <sub>2</sub> -Katalysators. . . . .	61
4.21	Abhängigkeit der spezifischen Metalloberfläche des Katalysators von der gewählten Kalziniertemperatur. . . . .	61

4.22	CO <sub>2</sub> -Umsatzkurven zweier CVD-Katalysatoren mit unterschiedlichen spezifischen Metalloberflächen. ( $p = 7$ bar, $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ , $\dot{V} = 62,5$ sccm) . . .	62
4.23	Zusammenhang der Methanbildungsrate (WTY) und der aktiven spezifischen Metalloberfläche. ( $p = 7$ bar, $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ , $\dot{V} = 62,5$ sccm, TOS = 0 h) .	62
4.24	CO <sub>2</sub> -Umsatzkurven über Temperatur zweier mittels unterschiedlicher Synthesemethoden hergestellter Ni-Katalysatoren ( $p = 1$ bar, $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ , $\dot{V} = 62,5$ sccm). . . . .	63
5.1	Abhängigkeit der CO <sub>2</sub> -Aufnahme von CVD-Katalysatoren von der Mn-Beladung.	68
5.2	Methanformierungsrate von CVD-Katalysatoren mit unterschiedlichen Mn-Beladung bei 450 °C Ofentemperatur. . . . .	69
5.3	CO <sub>2</sub> -Umsatzkurven eines undotierten sowie eines mit Mn-dotierten Ni/SiO <sub>2</sub> -Katalysators. . . . .	70
5.4	Vergleich der XRD-Spektren eines undotierten CVD-Katalysators mit durch Imprägnierung dotierten CVD-Katalysatoren. . . . .	71
5.5	Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Dotierungsmetalle und ihr Gehalt auf den CO <sub>2</sub> -Umsatz. . . . .	72
5.6	CH <sub>4</sub> -Selektivität als Funktion der Temperatur der untersuchten Katalysatoren. .	73
5.7	Methanbildungsrate als Funktion der spezifische Metalloberfläche bei 375 °C. .	74
5.8	Temperatur, Massenverlust und Massenspektren bei der temperaturprogrammierten Reduktion mit anschließender Oxidation eines kohlenstoffhaltigen sowie eines kohlenstofffreien Katalysators. . . . .	75
5.9	Röntgendiffraktogramme eines kohlenstofffreien und kohlenstoffhaltigen CVD-Katalysators. . . . .	76
5.10	Vergleich der <i>in-situ</i> IR-Spektren von SiO <sub>2</sub> und jeweils einem Ni/SiO <sub>2</sub> -Katalysators mit und ohne Kohlenstoff bei unterschiedlichen Gleichgewichtsdrücken von CO <sub>2</sub> .	79
5.11	Vergleich der Infrarotspektren der drei untersuchten Materialien bei einem Gleichgewichtsdruck von 1 mbar CO <sub>2</sub> . . . . .	80
5.12	Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts des kalzinierten Katalysators von den Kalzinierbedingungen. . . . .	80
5.13	Abhängigkeit der Methanbildungsrate bei 325 °C von der spezifischen Oberfläche für kohlenstoffhaltige sowie kohlenstofffreie CVD-Katalysatoren. ( $p = 7$ bar, $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ , $\dot{V} = 62,5$ sccm) . . . . .	82
5.14	Einfluss der thermischen Alterung des Katalysators auf die Aktivität. S1 bezeichnet die Umsatzkurve vor der thermischen Behandlung, S2 die Umsatzkurve nach der thermischen Behandlung. ( $p = 7$ bar, $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CO}_2 = 5/4/1$ , $\dot{V} = 62,5$ sccm) . . . . .	82
5.15	Vergleich des Aktivitätsverlust zwischen den Umsatzkurven S1 und S2 durch thermische Behandlung der Katalysatoren mit unterschiedlichen Kohlenstoffbeladungen im Temperaturbereich zwischen 175 °C and 500 °C. . . . .	83

5.16	Aktivität und Stabilität verschiedener kohlenstoffhaltiger Katalysatoren normiert auf einen kohlenstofffreien Katalysator bei $T_{40\%}$ . . . . .	84
5.17	CO <sub>2</sub> -Aufnahmefähigkeit unterschiedlicher Ni-Katalysatoren in Abhängigkeit der H <sub>2</sub> -Aufnahmefähigkeit. . . . .	84
6.1	XRD-Spektren der für die <i>in-situ</i> Temperaturmessung verwendeten Katalysatorsysteme. . . . .	88
6.2	Verlauf des Emissionsgrads unterschiedlicher Schüttungsmaterialien in Abhängigkeit der Temperatur im Plattenreaktor. . . . .	89
6.3	Verlauf des Emissionsgrads unterschiedlicher Schüttungsmaterialien in Abhängigkeit der Temperatur im Glasrohrreaktor. . . . .	90
6.4	Vergleich des Emissionsgrads von SiC in Abhängigkeit der Temperatur für beide verwendeten Reaktorgeometrien. . . . .	90
6.5	Temperaturprofile im Plattenreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom $\dot{V}$ , Gasverdünnung $\gamma$ und Ofentemperatur $T_{\text{Ofen}}$ mit 25 mg NiAl11 verdünnt mit 1/5 SiC. . . . .	92
6.6	Vergleich der erreichbaren Umsätze des Plattenreaktors sowie eines Standardrohrreaktors mit jeweils 25 mg NiAl11 verdünnt mit SiC im Verhältnis 1:9. ( $p = 1$ bar, Ar/H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 5/4/1, $\dot{V} = 62,5$ sccm) . . . . .	93
6.7	Vergleich der Umsatzkurven eines NiAl11- und eines NiAl15-Katalysators jeweils in einem Metallreaktor sowie im <i>in-situ</i> Thermographiereaktor (Glasreaktor). Es wurden jeweils 25 mg des Katalysators im Verhältnis 1/9 mit SiC verdünnt. ( $p = 1$ bar, Ar/H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 5/4/1, $\dot{V} = 62,5$ sccm) . . . . .	94
6.8	Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für die Feedgasvolumenstrom $\dot{V}$ , Gasverdünnung $\gamma$ und Ofentemperatur $T_{\text{Ofen}}$ mit 25 mg NiAl15 verdünnt mit 1/9 SiC. . . . .	96
6.9	Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom $\dot{V}$ , Gasverdünnung $\gamma$ und Ofentemperatur $T_{\text{Ofen}}$ mit 25 mg NiAl11 verdünnt mit 1/9 SiC. . . . .	98
6.10	Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Reaktorbettgeometrien. . . . .	99
6.11	Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom $\dot{V}$ , Gasverdünnung $\gamma$ und Ofentemperatur $T_{\text{Ofen}}$ mit 25 mg NiAl15 verdünnt mit 1/9 SiC unter Verwendung der Geometrie <i>Bett2</i> . . . . .	101
6.12	Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom $\dot{V}$ , Gasverdünnung $\gamma$ und Ofentemperatur $T_{\text{Ofen}}$ mit 25 mg NiAl15 verdünnt mit 1/9 SiC unter Verwendung der Geometrie <i>Bett3</i> . . . . .	102
6.13	Einfluss der drei unterschiedlichen Bettgeometrien auf das Temperaturprofil im Katalysatorbett (NiAl15) bei einem Feedgasstrom von 240 sccm. . . . .	103

---

6.14	Vergleich der erzielten Umsätze und der maximalen Betttemperaturüberhöhung mit konstantem $\gamma = 1/1$ und $\dot{V} = 30-240$ sccm. Die gezeigten Linien dienen zur besseren Visualisierung des Trends der Temperaturerhöhung der einzelnen Bettgeometrien. . . . .	104
6.15	Vergleich der erzielten Umsätze und der maximalen Betttemperaturüberhöhung bei einem konstanten $\gamma = 1/1$ mit dem NiAl11-System. Zum besseren Vergleich sind auch die Werte für ein NiAl15-System mit <i>Bett1</i> Geometrie mit dargestellt. . . . .	108
6.16	Vergleich einer Messung bei $T_{Bett} = 377$ °C, 60 sccm, $\gamma = 1/1$ und den Ergebnissen aus dem Modell. . . . .	110
6.17	Einfluss der Wärmeabfuhr durch das Thermocouple auf die Temperatur im Reaktor. . . . .	111
6.18	Einfluss der Länge des inerten Teils des Reaktors auf den Temperaturverlauf in der reaktiven Schüttung bei 400 °C und 60 sccm. . . . .	112
7.1	Zeitlich aufgelöste Temperaturmessung während der Desaktivierung eines NiAl11-Systems mit H <sub>2</sub> S. . . . .	121
A.1	Residuen des quadratischen Modells zur Beschreibung der Beschichtung in der Wirbelschicht. . . . .	124
A.2	Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom $\dot{V}$ , Gasverdünnung $\gamma$ und Ofentemperatur $T_{Ofen}$ mit 25 mg NiAl11 verdünnt mit 1/9 SiC unter Verwendung der Geometrie <i>Bett2</i> . . . . .	125
A.3	Temperaturprofile im Rohrreaktor bei unterschiedlichen Werten für den Feedgasvolumenstrom $\dot{V}$ , Gasverdünnung $\gamma$ und Ofentemperatur $T_{Ofen}$ mit 25 mg NiAl11 verdünnt mit 1/9 SiC unter Verwendung der Geometrie <i>Bett3</i> . . . . .	126



# Tabellenverzeichnis

2.1	Auflösung von Versuchsplänen [80]. . . . .	17
2.2	Systematische Reihenfolge der singulären Faktorstufenkombinationen des Versuchsplans nach Kleppmann [80] . . . . .	19
3.1	Parameter zur Reaktionsgeschwindigkeitsberechnung [120]. . . . .	37
4.1	Vergleich der experimentell gemessenen minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit mit theoretisch bestimmten minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeiten von Wen [129], Llop [130] und Adánez [131]. . . . .	42
4.2	Übersicht über die für das Screening verwendeten Versuchsparameter sowie die erzielte Beladung $y_1$ . . . . .	48
4.3	Ergebnisse der Signifikanzanalyse mit Minitab <sup>®</sup> 17. . . . .	48
4.4	Übersicht über die für den CCD-Versuchsplan verwendeten Versuchsparameter sowie die erzielte spezifischen Metalloberflächen, Dispersionen, Kristallitgrößen und Ni-Beladungen. . . . .	51
4.5	Übersicht der Varianzanalyse (ANOVA) für die spezifische Metalloberfläche. . . . .	52
5.1	Auflistung der für die FBCVD verwendbaren Metalle und Precursor. . . . .	66
5.2	Übersicht über die Ergebnisse der bimetallischen Katalysatoren. . . . .	67
5.3	Übersicht über die Ergebnisse der Mn-dotierten Katalysatoren. . . . .	68
5.4	Übersicht über die Ergebnisse der nachträglich imprägnierten CVD-Katalysatoren. . . . .	72
5.5	Mögliche IR-Banden von adsorbierten CO <sub>2</sub> -Oberflächenspezien [151–153]. . . . .	77
6.1	Übersicht über die Charakterisierungsergebnisse der gefällten NiAlO <sub>x</sub> für die <i>in-situ</i> Temperaturmessungen. . . . .	88



# C Publikationen

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- H. Marschall, K. Hinterberger, C. Schüler, F. Habla, O. Hinrichsen, *Numerical simulation of species transfer across fluid interfaces in free-surface flows using OpenFOAM*, Chemical Engineering Science, 2012, 78, 111-127.
- C. Schüler, O. Hinrichsen, *Entwicklung eines optisch zugänglichen Reaktors zur Thermographiemessung in einer Katalysatorschüttung*, Chemie Ingenieur Technik, 2016, 88 (11), 1696-1702
- C. Schüler, F. Betzenbichler, C. Drescher, O. Hinrichsen, *The preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts via chemical vapor deposition in a fluidized-bed reactor*, Chemical Engineering Research and Design, 2018, 132, 303-312
- C. Schüler, M. Wolf, O. Hinrichsen, *Contactless temperature measurements under static and dynamic reaction conditions in a single-pass fixed bed reactor for the CO<sub>2</sub> methanation*, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2018, 25, 158-168
- C. Schüler, O. Hinrichsen, *Synthesis of bimetallic catalysts in a fluidized-bed reactor by means of the chemical vapor deposition*, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, eingereicht

## Konferenzbeiträge

### Poster

- C. Schüler, O. Hinrichsen, *Preparation of Highly Active, Silica Supported Low Loaded Nickel Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation in a Fluidized Bed*, 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2015, Weimar

- C. Schüler, O. Hinrichsen, *Preparation of Highly Active, Silica Supported Low Loaded Nickel Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation in a Fluidized Bed*, European Symposium on Chemical Reaction Engineering 2015, Fürstenfeldbruck
- C. Schüler, O. Hinrichsen, *Preparation of Bimetallic Nickel Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation via Chemical Vapor Deposition*, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2016, Weimar
- C. Schüler, V. Berova and O. Hinrichsen, *Synthesis of Highly Dispersed Ni Supported on SiO<sub>2</sub> via Chemical Vapor Deposition*, 6th International Congress on Catalysis 2016, Beijing, China
- C. Schüler, O. Hinrichsen, *Preparation of Carbon-enhanced Nickel Catalyst for the CO<sub>2</sub> Methanation Reaction in a Fluidized Bed*, 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2017, Weimar
- C. Schüler, M. Wolf, O. Hinrichsen, *Carbon-enhanced Nickel Catalyst for the CO<sub>2</sub> Methanation Reaction Prepared in a Fluidized Bed*, EUROPACAT 2017 13th European Congress on Catalysis, Florence, Italy
- C. Schüler, M. Wolf, O. Hinrichsen, *Contactless temperature measurements under static and dynamic reaction conditions in a single-pass fixed bed reactor for CO<sub>2</sub> methanation*, 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2018, Weimar

# Erklärung

Die von mir vorgelegte Arbeit ist von Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen betreut worden.

## **Versicherung**

Ich versichere hiermit, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel aus der Primär- und Sekundärliteratur vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die dieser Literatur im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Desweiteren versichere ich, dass diese Arbeit bisher von mir nicht an Dritte weitergeleitet oder veröffentlicht worden ist. Weiterhin wurde diese Arbeit auch noch keinem weiteren Prüfungsausschuss vorgelegt. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung der Technischen Universität München sind von mir beachtet worden.

## **Bemerkung zum Internet**

Das Internet wurde während der gesamten Arbeit für Recherchen und Gegenrecherchen genutzt. Viele der hier gegebenen Stichworte, Referenzen und sonstigen Angaben können im Internet nachgeprüft werden. Es werden aber keine Quellen angegeben, da sämtliche in dieser Arbeit getroffenen Aussagen durch die genannten Literaturquellen vollständig abgedeckt sind. Wegen der Schnelllebigkeit des Mediums "Internet" scheint die Angabe von Adressen zu Webseiten auch nur bedingt verlässlich. Dennoch war das Internet für das Gelingen dieser Arbeit ein wichtiges Hilfsmittel.

Garching, 26. Februar 2018

---

Christian Schüler

