

Entwicklung von hochbeladenen Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren für die Erzeugung von synthetischem Erdgas durch CO₂-Hydrierung

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dennis Beierlein
aus Stuttgart

Hauptberichter:

Apl. Prof. Dr. Yvonne Traa

Mitberichter:

Prof. Dr. Thomas Schleid

Tag der mündlichen Prüfung:

30.07.2020

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2021

Meiner Mutter gewidmet

Danksagung und Vorwort

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Apl. Prof. Dr. Yvonne Traa für die engagierte und stets freundliche Betreuung sowie die Unterstützung bei der Anfertigung der Veröffentlichungen, der Dissertation und die Übernahme des Erstgutachtens. Herrn Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm möchte ich sehr für die wertschätzende Betreuung und die viele Hilfe während der Promotionszeit danken. Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid danke ich für die Übernahme des Mitberichts. Bei Herrn Prof. Dr. Andreas Köhn möchte ich mich für die Übernahme des Vorsitzes bedanken.

Frau Barbara Gehring, Frau Heike Fingerle, Herrn Matthias Schreibe, Herrn Dr. Moritz Heuchel, Herrn Dennis Kopljar danke ich für die Charakterisierung verschiedener Katalysatoren. Mein Dank gilt auch Herrn Felix Neher, Herrn Dr. Philipp Eversfield, Herrn Dr. Gregor Näfe, Herrn Dr. Tobias Holl, Herrn Andreas Stieber und Frau Ines Lauerwald für die Diskussionen und die Unterstützung beim Anlagenbau.

Allen Bachelorstudenten (Antonia Eppinger, Zemen Berhe, Lia Berthold, Fiona Schneider) und Masterstudenten (Tamara Thürmer, Dorothea Häußermann) danke ich sehr für den Beitrag, den sie im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten zur vorliegenden Arbeit geleistet haben. Allen Kollegen am ITC danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit.

Bei Herrn Mirko Peifer, Herrn Dr. Thomas Schwarz und Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe bedanke ich mich für die Herstellung der nass-, trockenimprägnierten und aufgefällten Katalysatoren.

Herrn Dr. Steffen Schirrmeister und der thyssenkrupp Industrial Solutions AG danke ich für die interessanten Projekttreffen und die finanzielle Unterstützung.

Meiner gesamten Familie, insbesondere meiner Mutter, danke ich für die große Unterstützung während meiner Promotionszeit und des gesamten Studiums.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Dezember 2013 und September 2019 angefertigt. Aus der Arbeit gingen zwei Veröffentlichungen hervor:

- **D. Beierlein, S. Schirrmeister, Y. Traa, E. Klemm**, Experimental approach for identifying hotspots in lab-scale fixed-bed reactors exemplified by the Sabatier reaction, *React. Kinet. Mech. Cat.* 125 (2018) 157-170.
- **D. Beierlein, D. Häussermann, M. Pfeifer, T. Schwarz, K. Stöwe, Y. Traa, E. Klemm**, Is the CO₂ methanation on highly loaded Ni-Al₂O₃ catalysts really structure-sensitive? *Appl. Catal. B Environ.* 247 (2019) 200-219.
- **D. Beierlein, D. Häussermann, Y. Traa, E. Klemm**, Rapid Aging as a Key to Understand Deactivation of Ni/Al₂O₃ Catalysts Applied for the CO₂ Methanation, in Bearbeitung.

Die erste und die zweite Veröffentlichung werden in der vorliegenden Arbeit mit den Referenzen [216] und [217] zitiert.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Entwicklung von hochbeladenen Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren für die Erzeugung von synthetischem Erdgas durch CO₂-Hydrierung

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

Development of highly loaded nickel alumina catalysts for synthetic natural gas production by CO₂ hydrogenation

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Dennis Beierlein

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung.....	1
2	Summary.....	3
3	Einleitung.....	4
4	Stand des Wissens.....	8
4.1	CO ₂ -Methanisierung.....	8
4.2	Katalytische Messungen.....	11
4.3	Bestimmung der Metall-Oberfläche und der Partikelgröße von Ni-Katalysatoren...	14
4.4	Mechanismus der CO ₂ -Methanisierung.....	18
4.4.1	Standard-Mechanismus der 80er Jahre.....	19
4.4.2	Umsetzung von CO ₂ zu CO.....	21
4.4.3	Umsetzung von CO zu Methan.....	22
4.4.4	Zusammenfassung und mechanistische Überlegungen.....	23
4.5	Katalysatoren für die CO ₂ -Methanisierung.....	24
4.5.1	Einfluss der Metalle.....	25
4.5.2	Einfluss des Trägers.....	26
4.5.3	Einfluss der Partikelgröße.....	30
4.6	Wechselwirkung zwischen NiO und Al ₂ O ₃	38
4.6.1	Wechselwirkung zwischen NiO und Al ₂ O ₃ bei einer Co-Fällung.....	38
4.6.2	Wechselwirkung zwischen NiO und dem Al ₂ O ₃ -Träger.....	41
4.7	Katalysatorsynthese.....	48
4.7.1	Vorüberlegungen zur Katalysatorsynthese.....	49
4.7.2	Imprägnierung.....	50
4.7.3	Auffällung.....	59
4.7.4	Co-Fällung.....	60
5	Motivation und Aufgabenstellung.....	63
6	Experimenteller Teil.....	65
6.1	Verwendete Chemikalien.....	65
6.2	Darstellung der Katalysatoren.....	65
6.2.1	Synthese des Nickeloxid-Standards.....	65
6.2.2	Nassimprägnierung.....	66
6.2.3	Trockenimprägnierung.....	66
6.2.4	Auffällung.....	67
6.2.5	Co-Fällung.....	68
6.3	Vorbehandlung der Katalysatoren.....	68
6.3.1	Fraktionierung der Katalysatoren.....	68
6.3.2	Reduktion und Passivierung.....	69
6.3.3	Alterungsexperimente.....	69
6.4	Charakterisierungsmethoden.....	70
6.4.1	Chemische Analyse.....	70
6.4.2	Stickstoff-Physisorption.....	70
6.4.3	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	71
6.4.4	Temperatur-programmierte Reduktion TPR.....	71
6.4.5	Thermogravimetrie.....	72

6.4.6	H ₂ -Chemisorption.....	73
6.5	Katalytische Messung.....	74
6.5.1	Aufbau des Versuchsstandes.....	74
6.5.2	Produktanalytik und Definition relevanter Größen.....	76
6.5.3	Durchführung der katalytischen Messungen.....	79
7	Ergebnisse und Diskussion.....	81
7.1	Bestimmung der Zusammensetzung mittels ICP-OES.....	81
7.2	Stickstoff-Physisorption.....	83
7.2.1	Textur der hochbeladenen Trägerkatalysatoren.....	84
7.2.2	Textur der co-gefällten Katalysatoren.....	100
7.3	XRD-Untersuchungen.....	103
7.3.1	Trägerkatalysatoren.....	103
7.3.2	Co-gefällte Proben.....	109
7.3.3	Vergleich der verschiedenen Synthesemethoden.....	113
7.4	Temperatur-programmierte Reduktion.....	115
7.4.1	Trägerkatalysatoren.....	116
7.4.2	Co-gefällte Proben.....	127
7.5	Chemisorption und Reduktionsgrad.....	129
7.5.1	Nassimprägnierte Proben.....	129
7.5.2	Trockenimprägnierte Proben.....	131
7.5.3	Aufgefällte Proben.....	133
7.5.4	Co-gefällte Proben.....	134
7.6	Vergleich der Herstellungsmethoden.....	136
7.6.1	Einflussfaktoren bei der Synthese von Ni/γ-Al ₂ O ₃ -Trägerkatalysatoren.....	136
7.6.2	Wissensbasierte Katalysatorentwicklung von Ni/γ-Al ₂ O ₃ -Trägerkatalysatoren.....	143
7.6.3	Wissensbasierte Katalysatorentwicklung von co-gefällten Katalysatoren.....	147
7.6.4	Optimale Synthesemethode zur Herstellung hochbeladener Ni-Al ₂ O ₃ -Katalysatoren.....	150
7.7	Katalytische Untersuchung.....	151
7.7.1	Voruntersuchungen.....	151
7.7.2	Untersuchung der katalytischen Aktivität.....	157
7.7.3	CO-Selektivität.....	165
7.7.4	Reaktionstechnische Untersuchung.....	169
7.8	Desaktivierung.....	177
7.8.1	Desaktivierung während der reaktionstechnischen Messung.....	177
7.8.2	Stabilitätstest ausgewählter Katalysatoren.....	183
7.8.3	Entwicklung einer Methode zur schnellen Voralterung.....	186
8	Zusammenfassung.....	200
9	Literatur.....	202

Abkürzungsverzeichnis

AF	Auffällung
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BRD	Bundesrepublik Deutschland
C	Regelung (engl. control) bei mess- und regeltechnischen Bauelementen
CF	Co-Fällung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DGM	dichtest-gepackte Monolage
DRIFT	diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GBS	geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt
GG	Gleichgewicht
GHSV	engl. gas hourly space velocity
HAADF	engl. high-angle annular dark field
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
I	Anzeige (engl. indikation) bei mess- und regeltechnischen
IC	engl. incorporation
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
ISE	Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme
ISS	Ionenstreuungsspektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IWI	engl. incipient-wetness impregnation
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LZV	Laufzeitverhalten
M	Metall
Ma.-%	Massenprozent
MCM	Mobil Composition of Matter
MCR2X	Eigenname eines kommerziellen Katalysators von HaldorTopsøe
MFC	Massendurchflussregler (engl. mass flow controller)
MFM	Massendurchflussmesser
MOF	Metallorganische Gerüstverbindungen
MSN	mesostrukturierte Siliciumoxid-Nanopartikel
NDIR	nicht-dispersives Infrarot
NI	Nassimprägnierung
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PtG	engl. power to gas

PZC	engl. point of zero charge
R	Reaktion
RP	Rückkehrpunkt
RWGS	Reverse Wassergas-Shift-Reaktion
SAXS	engl. small angle X-ray scattering
SBA	Santa Barbara Amorphous
SMSI	engl. strong metal support interactions
SNG	engl. substitute/synthetic natural gas
SSITKA	engl. steady-state isotope transient kinetic analysis
STP	engl. standard temperature and pressure ($T = 0\text{ °C}$, $p = 1\text{ bar}$)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TI	Trockenimprägnierung
TPD	temperatur-programmierte Desorption
TPO	temperatur-programmierte Oxidation
TPR	temperatur-programmierte Reduktion
U	Umdrehung
UHV	Ultrahochvakuum
USY	Ultrastabiler Y-Zeolith
V(x)-NI	Verdampfungs-Nassimprägnierung mit x Schritten
Vol.	Volumen
w. E.	willkürliche Einheit
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	mit Ytterbium stabilisiertes ZrO_2

Symbolverzeichnis

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
α		Grad der Strukturempfindlichkeit
β	°	Halbwertsbreite
β_{H}	°C min ⁻¹	Heizrate
η		Wirkungsgrad
θ	°	Bragg-Winkel
θ_{CO}		CO-Belegungsgrad
λ	nm	Wellenlänge
ν		stöchiometrischer Faktor
ξ		Reaktionslaufzahl
$\rho_{\text{Schütt.}}$	g cm ⁻³	Schüttdichte
τ_{mod}	kg s m ⁻³	modifizierte Verweilzeit

A		präexponentieller Faktor
A_{Ar}		Peakfläche von Ar
A_{Ni}	m^2	Platzbedarf eines Ni-Oberflächenatoms
C		konzentrationsabhängiger Anteil
c	$mol\ dm^{-3}$	Konzentration
d	m	Durchmesser
\bar{d}	nm	mittlerer Durchmesser
$D(Ni)$		Ni-Dispersion
E_A	$kJ\ mol^{-1}$	Aktivierungsenergie
f		Reduktionsgrad
$\Delta_R G^0$	$kJ\ mol^{-1}$	freie Standard-Reaktionsenthalpie
H		relative Häufigkeit
$\Delta_R H^0$	$kJ\ mol^{-1}$	Standard-Reaktionsenthalpie
k	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante
k_B	$kJ\ K^{-1}$	Boltzmann-Konstante
K	s	Kriterium von Monti und Baiker
K_F		Formfaktor
K_{GG}		Gleichgewichtskonstante
L	cm	Festbettlänge
MZA	h^{-1}	Massen-Zeit-Ausbeute
$m_{Kat.}$	g	Trockenmasse des reduzierten und passivierten Katalysators
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	$mol\ min^{-1}$	Stoffmengenstrom
N		Dimension der aktiven Zentren
N_A	mol^{-1}	Avogadro-Konstante
N_T		Teilchenzahl
N_Z		Anzahl an aktiven Zentren
P	K	Kriterium von Malet und Caballero
Q	$kg\ m^2\ s^{-2}$	Wärme
r	$mol\ s^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
R	$kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$	ideale Gaskonstante
R^2		Bestimmtheitsmaß
rA	$mmol\ g^{-1}\ s^{-1}$	relative Aktivität
RZA	$kg\ dm^{-3}\ h^{-1}$	Raum-Zeit-Ausbeute
S		Selektivität
$S(Ni)$	$m^2\ g^{-1}$	Ni-Oberfläche
$S(BET)$	$m^2\ g^{-1}$	BET-Oberfläche
T	$^{\circ}C$	Temperatur
T_H	$^{\circ}C$	Temperatur des Heizblocks
t	s	Zeit

TOF	s^{-1}	Umlaufzahl (engl. turnover frequency)
\dot{V}	$cm^3 \text{ min}^{-1}$	Volumenstrom
V_{ads}	$cm^3 \text{ g}^{-1}$	adsorbiertes Volumen
V_{H_2}	$mol \text{ g}^{-1}$	adsorbierte H ₂ -Stoffmenge
V_L	cm^3	Volumen der Imprägnierungslösung
V_P	$cm^3 \text{ g}^{-1}$	Porenvolumen
V_R	cm^3	Reaktorvolumen
w_{Ni}		Massenanteil an Nickel
X		Umsatz
$\Delta\bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP}}$		relative Umsatzänderung bei Rückkehrpunkt
$\Delta X(\text{CO}_2)_{\text{LZV}}$		relative Umsatzänderung im Laufzeitverhalten
z	cm	Eindringtiefe des Thermoelements
Z		Anzahl der Imprägnierungsschritte

Indizes

a	adsorbiert
A	Anzahl
abs.	absolut
Alt.	Alterung
chem.	chemisch
el.	elektrisch
F	flächengewichtet
ges.	gesamt
Hüt.	Hüttig
irrev.	irreversibel
K	Kristallit
Kalz.	Kalzinierung
Kat.	Katalysator
max.	Maximum
med.	Median
min.	Minimum
mod	modifiziert
P	Partikel
Red.	Reduktion
Ref.	Referenz
rev.	reversibel
Tam.	Tamman
V	volumengewichtet

1 Kurzfassung

Das Bestreben die CO₂-Emission und den Verbrauch an fossilen Rohstoffen zu verringern, führt zu einem umfassenden Ausbau der erneuerbaren Energieträger. Aufgrund der fluktuierenden Stromproduktion der erneuerbaren Energieträger sind Energiespeicher notwendig. Ein vielversprechender Ansatz zur Energiespeicherung ist die Herstellung von „Synthetischem Erdgas“ (SNG) über den „Power-to-Gas“ (PtG)-Prozess. Im PtG-Prozess wird CO₂ mit H₂ zu CH₄ umgesetzt. Aufgrund einer kinetischen Limitierung der CO₂-Methanisierung ist für eine signifikante Reaktionsgeschwindigkeit ein Katalysator notwendig. In der vorliegenden Arbeit werden hochbeladene Ni-Al₂O₃-Katalysatoren ($w_{Ni} = 14 - 88 \%$) mit verschiedenen Methoden hergestellt und ihre Eigenschaften in der CO₂-Methanisierung untersucht. Anhand von ICP-OES, XRD, TPR, H₂-Chemisorption, N₂-Physisorption und Thermogravimetrie werden die Katalysatoren charakterisiert. Hierbei werden verschiedene Ni-Spezies identifiziert und deren Abhängigkeit von der Synthesemethode und der Metallbeladung untersucht. Die Katalysatoren weisen Ni-Partikelgrößen und Ni-Oberflächen von 5 - 91 nm und 5 - 51 m² g⁻¹ auf.

Für die belastbare Bestimmung der intrinsischen Aktivität werden ausführliche Voruntersuchungen durchgeführt und hierdurch sichergestellt, dass während der katalytischen Messung ein isothermes Festbett vorliegt. In katalytischen Untersuchungen wird gezeigt, dass die Umlauffrequenz (TOF) nicht von Metall-Träger-Wechselwirkungen, der Metall-Träger-Grenzfläche oder der Partikelgröße abhängt. Die CO₂-Methanisierung an Ni-Al₂O₃-Katalysatoren ist demnach eine struktur-unempfindliche Reaktion. Bei einer konstanten modifizierten Verweilzeit wird eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Umsatz und der Ni-Oberfläche beobachtet. Infolgedessen erreichen die Katalysatoren mit den höchsten Ni-Oberflächen die größten Massen-Zeit-Ausbeuten. Anhand der verschiedenen Katalysatorsynthesen wird die Voraussetzung für große Ni-Oberflächen bei hohen Metallbeladungen aufgeklärt: Das Ni muss bei der Synthese vollständig in die Mesoporen des Trägers gelangen. Weiterhin wird eine lineare Abhängigkeit zwischen CO-Selektivität und Na-Massenanteil beobachtet.

Die Stabilität der Trägerkatalysatoren wird erheblich von der räumlichen Verteilung des Ni und der Stabilität des Trägers beeinflusst: Eine hohe Dispersion oder das Vorliegen von ungeträgertem Ni führt zu einer geringen Stabilität. Die Stabilität der Trägerkatalysatoren ist geringer als die der co-gefällten Katalysatoren. Bei den co-gefällten Katalysatoren nimmt die Stabilität mit zunehmendem n_{Ni}/n_{Al} -Verhältnis ab.

Von allen Katalysatoren erreicht der co-gefällte Katalysator mit $w_{\text{Ni}} = 68 \%$ die höchste Massen-Zeit-Ausbeute, wohingegen der co-gefällte Katalysator mit $w_{\text{Ni}} = 65 \%$ die höchste Stabilität aufweist. Der letztere Katalysator stellt einen guten Kompromiss zwischen Aktivität und Stabilität dar. Als CO_2 -Methanisierungskatalysator ist daher der co-gefällte Katalysator mit $w_{\text{Ni}} = 65 \%$ am besten geeignet.

2 Summary

Efforts of reducing CO₂ emission and the usage of fossil resources cause an essential increase of renewable energies. Thus, energy storage is necessary due to the fluctuations of renewable energy production. A promising approach of energy storage is the synthetic natural gas production by means of the “power-to-gas” process (PtG). This process converts CO₂ to CH₄ with H₂. Because of kinetic limitations, a catalyst is needed so that the reaction rate is sufficient. Highly loaded Ni-Al₂O₃ catalysts ($w_{\text{Ni}} = 14 - 88 \%$) are prepared by dry impregnation, wet impregnation, deposition precipitation and coprecipitation and tested in the CO₂ methanation. Different Ni species are identified and their dependence on the synthesis method and the Ni loading is investigated by means of ICP-OES, XRD, TPR, H₂ chemisorption, N₂ physisorption and thermogravimetry. The catalysts prepared have Ni particle sizes of 5 - 91 nm and Ni surface areas of 5 - 51 m² g⁻¹.

For a reliable determination of the intrinsic catalytic activity, preliminary experiments are conducted to ensure an isothermal fixed-bed during the catalytic measurements. It could be shown that the turnover frequency (TOF) does not depend on metal-support interactions, the metal-support interface or the particle size. Hence, the CO₂ methanation on Ni-Al₂O₃ catalysts is clearly a structure-insensitive reaction. There is a linear correlation between the conversion and the Ni surface area at constant modified residence time. Hence, catalysts with the highest Ni surfaces, i.e., the samples prepared by deposition precipitation and coprecipitation, reach the highest weight time yields. The prerequisites for high Ni surface areas with high Ni loadings could be elucidated: During the synthesis, Ni has to be able to completely penetrate the mesopores of the support. Furthermore, a linear correlation between the selectivity to CO and the weight percentage of the impurity Na could be revealed.

The stability of the supported catalysts highly depends on the spatial distribution of Ni and on the stability of the support: A high dispersion or the presence of unsupported Ni reduce the stability. Furthermore, the stability of the supported catalysts is smaller than the one of the coprecipitated catalysts. The stability of coprecipitated catalysts decreases with increasing $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$.

The highest weight time yield is obtained with the coprecipitated catalyst with $w_{\text{Ni}} = 68 \%$, whereas the highest stability is reached with the coprecipitated catalyst with $w_{\text{Ni}} = 65 \%$. The latter one is a good compromise between activity and stability. The most suitable CO₂ methanation catalyst is the coprecipitated catalyst with $w_{\text{Ni}} = 65 \%$.

3 Einleitung

In den letzten Jahren kam es weltweit zu einem erheblichen Ausbau der erneuerbaren Energieträger. Bei der Stromerzeugung nahm der Anteil an erneuerbaren Energien in Deutschland von 8,3 % (2003) auf 40,1 % (2018) zu [1]. Weltweit erreichten die erneuerbaren Energien 2017 einen Gesamtanteil von 8,4 % [2], was einer Zunahme gegenüber dem Vorjahr von 17 % entspricht. Die erhebliche Zunahme der erneuerbaren Energien ist hauptsächlich auf zwei Gründe zurückzuführen:

Zum einen zeigen die Daten aus Wissenschaft [3,4] und Industrie [2,5] übereinstimmend, dass die Vorkommen an fossilen Energieträgern und Kern-Brennstoffen begrenzt sind. Die statische Reichweite von Erdgas, Erdöl und Uran ist mittlerweile geringer als 100 Jahre [3,4]. Durch das Bevölkerungswachstum und den steigenden Energieverbrauch sollten die statischen Reichweiten in den kommenden Jahren deutlich abnehmen. Auch wenn die Reserven an Kohle noch mehrere hundert Jahre ausreichen und nicht-konventionelle Fördertechniken des Schiefergas-/Schieferölabbau etabliert werden, ist eine langfristige Substitution durch erneuerbare Energien unvermeidbar.

Ein weiterer Grund für den Ausbau der erneuerbaren Energien ist das Bestreben die CO₂-Emission zu reduzieren, da CO₂ ein Treibhausgas ist, welches maßgeblich zur globalen Erwärmung beiträgt [6,7]. Für die Reduktion des CO₂-Ausstoßes hat die Europäische Kommission eine langfristige Strategie mit folgenden Meilensteinen definiert: Bis 2020 [8] soll die Treibhausgas-Emission gegenüber 1990 um 20 %, bis 2030 [9] um 40 % und bis 2050 [10] um 80 - 95 % verringert werden. Zur Verringerung der CO₂-Emission soll in Deutschland der elektrische Strom ab 2025 zu 45 % aus erneuerbaren Energiequellen stammen („Erneuerbare-Energien-Gesetz“) [11]. Eine der wichtigsten Maßnahmen zur Reduktion der CO₂-Emission und der Substitution fossiler Rohstoffe ist die Umstellung der elektrischen Stromproduktion auf erneuerbare Energieträger. Erneuerbare Energien haben den Nachteil, dass die Stromproduktion von Wettereinflüssen, der Tageszeit (Tag/Nacht) und der Jahreszeit abhängt [12,13]. Das Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) stellt im Internet „Energy Charts“ (interaktive Grafiken) zur Verfügung, mit welchen die tageszeitlichen und die saisonalen Schwankungen aller relevanten Energieträger zur Stromproduktion eingesehen werden können [1].

Um eine konstante Stromversorgung bei der fluktuierenden Stromproduktion der erneuerbaren Energien zu gewährleisten, sind Energiespeicher notwendig [12,13,14]. Es stehen verschiedene Energiespeichertechnologien zur Verfügung: Energiespeichersysteme, die auf

einem physikalischen Wirkungsprinzip basieren (Kondensatoren, Spulen, Schwungräder), weisen einen hohen Wirkungsgrad, aber nur eine geringe Speicherkapazität auf [15]. Bei chemischen Energiespeichersystemen kann eine erheblich größere Speicherkapazität erreicht werden, allerdings ist der Wirkungsgrad deutlich geringer. Für eine sichere Stromversorgung, die vollständig auf erneuerbaren Energien basiert, wird eine minimale Speicherkapazität von 20 TWh empfohlen [15]. Mit dieser Speicherkapazität kann eine Stromversorgung der BRD für zwei Wochen sichergestellt werden. Die aktuelle Speicherkapazität beträgt nur 0,04 TWh und basiert auf Pumpspeicherwasserkraftwerken. Demnach müsste die Speicherkapazität um den Faktor 500 ausgebaut werden, um die empfohlene Speicherkapazität von 20 TWh zu erreichen. Specht et al. [15] betonen, dass diese große Speicherkapazität nur durch chemische Energieträger erreichbar ist.

Ein vielversprechender Ansatz der chemischen Energiespeicherung ist der Power-to-Gas (PtG)-Prozess, bei welchem der überschüssige Strom zur Wasserstoffherstellung via Wasser-Elektrolyse genutzt wird. Als Elektrolysetechnologien werden die alkalische, die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-, und die Festoxid-Elektrolyse diskutiert [12]. Die Festoxid-Elektrolyse befindet sich noch im Entwicklungsstadium, während die alkalische und die PEM-Elektrolyse kommerziell etabliert sind. Der Vorteil der alkalischen Elektrolyse ist, dass sie kostengünstiger und im größeren Maßstab realisierbar ist. Die PEM-Elektrolyse ist wiederum für einen dynamischen Betrieb besser geeignet (kürzere Kaltstartzeit innerhalb von Sekunden und eine deutlich geringere „minimale Betriebsleistung“ von 5 % der maximalen Last) [12].

Der produzierte Wasserstoff kann direkt als Energieträger genutzt werden. Für eine Energiespeicherung ist die geringe Energiedichte des Wasserstoffs ein Nachteil, da zur Speicherung hohe Drücke oder niedrige Temperaturen notwendig sind [16]. Ein weiterer Nachteil ist, dass abseits von Chemieparcs keine Wasserstoff-Infrastruktur existiert und eine Wasserstoff-Infrastruktur deshalb erst neu aufgebaut werden müsste. In das Erdgasnetz darf nach der aktuellen DVGW-Verordnung nur 5 Vol.-% Wasserstoff eingespeist werden [16,17]. Ein höherer Volumenanteil kann zu Problemen mit den Bauteilen und den nachgeschalteten Anwendungen führen. Deshalb besteht eine Strategie darin Wasserstoff mit CO₂ zu Methan oder Methanol umzusetzen. CO₂ kann aus Kohlekraftwerken, der Zementindustrie, aus Biogasanlagen oder der Atmosphäre kommen [12,13,16,17]. Gegenüber Methanol bietet Methan folgende Vorteile: Mit dem Erdgasnetz steht schon eine Infrastruktur zur Verfügung, und es existieren bereits Gaskraftwerke. Die Methanisierung ist zur dynamischen Fahrweise

besser geeignet als die Methanol-Synthese. Des Weiteren ist die Produktaufreinigung (simple Kondensation) deutlich einfacher als bei der Methanol-Synthese [16,17]. Die Herstellung von Wasserstoff aus elektrischem Strom ist ein PtG-Prozess, wobei mit dem PtG-Prozess im Allgemeinen die Herstellung von Methan gemeint ist. Eine schematische Übersicht des PtG-Prozesses ist in Abbildung 1 aufgeführt.

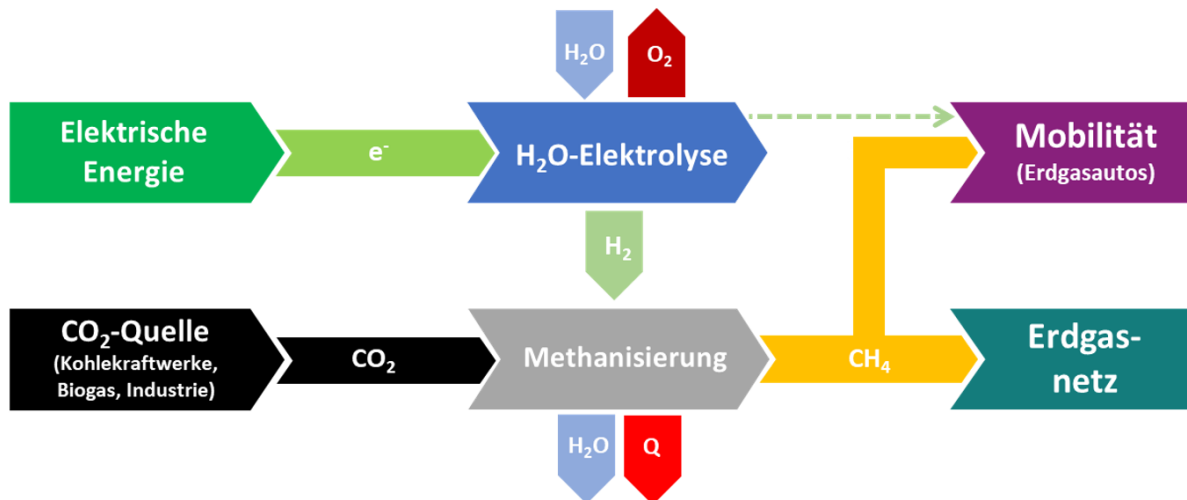


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Power-to-Gas-Prozesses (nach [12]; Q = Wärme).

In der Methanisierung entsteht ein methanreiches Produktgas (≥ 98 Vol.-%), welches „substitute bzw. synthetic natural gas“ (SNG) genannt wird. Das SNG kann im Erdgasnetz zur chemischen Energiespeicherung eingespeist und bei Bedarf in effizienten Gaskraftwerken zur Stromproduktion genutzt werden (Rückverstromung). Das Erdgasnetz umfasst eine Speicherkapazität, die einer Strommenge von 110 TWh entspricht. Mit dieser Speicherkapazität wäre eine vollständige Stromversorgung von fast drei Monaten gewährleistet.

Über den Wirkungsgrad des PtG-Prozesses herrscht in der Presse viel Verwirrung, da selten exakt angegeben wird, wie der aufgeführte Wirkungsgrad definiert ist. Der Wirkungsgrad der alkalischen Elektrolyse beträgt zwischen 65 und 80 % [12,14,17]. Bei einer Integration der Reaktionswärme hat die Methanisierung einen Wirkungsgrad von bis zu 80 % [14,16,17]. Damit wird im besten Fall ein Gesamt-Wirkungsgrad von 64 % erhalten. Häufig wird im Zusammenhang des PtG-Prozesses dieser „elektrische Energie zu chemischer Energie“-Wirkungsgrad $\eta_{el. \rightarrow chem.}$ angegeben. Doch gerade bei Energiespeichersystemen zur Stromspeicherung ist der gesamte Wirkungsgrad einschließlich der Rückverstromung von Interesse. In modernen wärmeintegrierten Gaskraftwerken kann SNG mit einem Wirkungsgrad von maximal 55 % zu Strom umgewandelt werden [17]. Der „elektrische Energie zu elektrischer Energie“-Wirkungsgrad $\eta_{el. \rightarrow el.}$ des PtG-Prozesses beträgt demnach maximal 35 %.

Zur Erhöhung der Effizienz des PtG-Prozesses werden verschiedene Möglichkeiten untersucht: Bei Biogasanlagen entsteht ein Produktgas, welches aus ca. 50 - 70 Vol.-% CH₄ und ca. 30 - 50 Vol.-% CO₂ besteht [12]. Um die energetisch aufwendige CO₂-Abtrennung zu vermeiden, kann das restliche CO₂ mit dem PtG-Prozess zu Methan umgesetzt werden. Weiter besteht die Möglichkeit, das produzierte SNG als Kraftstoff im Mobilitätssektor, der Industrie und dem privaten Sektor zu nutzen.

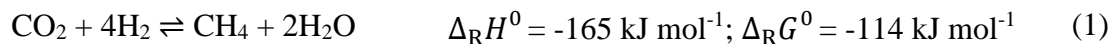
Auch wenn der gesamte Wirkungsgrad $\eta_{el. \rightarrow el.}$ des PtG-Prozesses geringer als der Wirkungsgrad von physikalischen Energiespeichersystemen ist, kann der hohe Bedarf an Speicherkapazität nur von chemischen Energieträgern erreicht werden. Andere Energiespeichersysteme mit einer ähnlich hohen Speicherkapazität sind nicht in Sicht [15]. Aufgrund der Notwendigkeit des PtG-Prozesses kann zumindest versucht werden, die Investitionskosten und die Betriebskosten soweit wie möglich zu reduzieren. In Bezug auf die Methanisierungseinheit kann dies durch ein intelligentes Katalysatordesign geschehen. Zum einen müssen die Katalysatorkosten möglichst gering gehalten werden. Die Verwendung von teuren Metallen und teuren Trägermaterialien ist aus ökonomischer Sicht für den PtG-Prozess nicht geeignet.

Zum anderen können die Kosten durch eine Maximierung der Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA, kleinere Reaktoren) und eine Maximierung der Selektivität (simple Produktseparation, keine Rückführung) optimiert werden. Einen wichtigen Einfluss auf die Betriebskosten hat die Stabilität des Katalysators: Bei der CO₂-Methanisierung ist eine Desaktivierung des Katalysators möglich, weshalb die Katalysatorstabilität einer besonderen Aufmerksamkeit bedarf. Durch eine hohe Stabilität können kostenintensive „Shut-downs“ der Anlage und die Ersatz- bzw. die Regenerationskosten des Katalysators vermieden werden. Das Ziel eines Katalysatordesigns für die CO₂-Methanisierung ist demnach die Entwicklung eines kostengünstigen Katalysators mit einer hohen RZA, Selektivität und Stabilität.

4 Stand des Wissens

4.1 CO₂-Methanisierung

Die CO₂-Methanisierung hat in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erfahren. Zwischen 1973 - 2016 wurden verschiedene Reviews veröffentlicht, welche CO₂-Methanisierungskatalysatoren [18,19,20,21,22,23,24] und den Mechanismus [25] zum Gegenstand haben. Die katalytische Umsetzung von CO₂ zu Methan wurde zum ersten Mal von Sabatier und Senderens beschrieben [26]. Zu Ehren Sabatiers wird die CO₂-Methanisierung deshalb auch als Sabatier-Reaktion bezeichnet. Die CO₂-Methanisierung ist thermodynamisch begünstigt und deutlich exotherm (Gleichung (1)):



Für das grundlegende Verständnis einer Reaktion sollte zu Beginn einer katalytischen Untersuchung eine thermodynamische Betrachtung erfolgen. Nur wenn thermodynamische Größen wie der Gleichgewichtsumsatz und die Gleichgewichtszusammensetzung bekannt sind, kann zwischen einer thermodynamischen und einer kinetischen Limitierung unterschieden werden. Bei einer thermodynamischen Analyse muss berücksichtigt werden, dass ein reales Reaktionssystem ein komplexes Netzwerk aus vielen möglichen Reaktionen ist. Die Reaktionen, die unter den Bedingungen der CO₂-Methanisierung relevant sind, werden in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Thermodynamik der CO₂-Methanisierung wurde in verschiedenen Veröffentlichungen untersucht [27,28,29]. In der detaillierten Untersuchung von Gao et al. [28] wurden alle Reaktionen aus Tabelle 1 berücksichtigt. Bei 1 bar liegt der CO₂-Gleichgewichtsumsatz bis 250 °C nahe 100 %, und die Gleichgewichtszusammensetzung besteht aus Methan und Wasser. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht der exothermen CO₂-Methanisierung auf die Seite der Reaktanden, wodurch der Gleichgewichtsumsatz über 250 °C abnimmt. Bei Temperaturen über 500 °C nimmt die endotherme Reverse Wassergas-Shift (RWGS)-Reaktion zu, wodurch der CO₂-Gleichgewichtsumsatz wieder ansteigt. Durch das entstehende CO kommt es zu einer Abnahme der Methan-Gleichgewichtselektivität.

Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt sich das Gleichgewicht der CO₂-Methanisierung bei einer Druckerhöhung auf die Seite der Produkte, da die CO₂-Methanisierung unter Volumenverlust verläuft (vgl. Teilchenzahländerung in Tab. 1).

Eine Druckerhöhung führt deshalb zu einem deutlichen Anstieg des CO₂-Gleichgewichtsumsatzes. Durch eine Druckerhöhung wird die CO₂-Methanisierung gegenüber der RWGS-Reaktion begünstigt, da bei der RWGS-Reaktion keine Volumenkontraktion auftritt (vgl. R5). Mit zunehmendem Druck ist deshalb auch ein Anstieg der Methan-Gleichgewichtsselektivität zu beobachten.

Tabelle 1: Mögliche Reaktionen unter den Bedingungen der CO₂-Methanisierung [28], ΔN_T Teilchenzahl-änderung der Gasphase ($\Delta N_T = \sum N_T(\text{Produkte in der Gasphase}) - \sum N_T(\text{Reaktanden in der Gasphase})$).

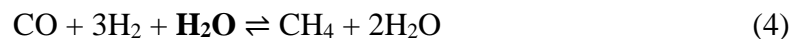
Reaktion	Reaktionsgleichung	ΔN_T	$\Delta_R H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Bezeichnung
R1	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-2	-206,1	CO-Methanisierung
R2	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-2	-165,0	CO ₂ -Methanisierung
R3	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-2	-247,3	Inverse Methan Trockenreformierung
R4	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-1	-172,4	Boudouard-Reaktion
R5	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	0	-41,2	Wassergas-Shift-Reaktion
R6	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{C}$	1	74,8	Methan-Zersetzung
R7	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-1	-131,3	CO-Reduktion
R8	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1	-90,1	CO ₂ -Reduktion
R9	$n\text{CO} + (2n+1) \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$	-	-	Fischer-Tropsch-Synthese
R10	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$	-	-	Fischer-Tropsch-Synthese

Neben der mathematischen Minimierung der freien Enthalpie [28] gibt es auch empirische Ansätze zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes. Aparicio [30] ermittelte empirische Gleichungen zur Beschreibung der Gleichgewichtskonstante der CO-Methanisierung und der RWGS-Reaktion. Anhand dieser Ergebnisse bestimmten Koschany et al. [31] eine empirische Gleichung, mit welcher die Gleichgewichtskonstante der CO₂-Methanisierung berechnet werden kann (Gleichung (2)):

$$K_{GG} = 137 T^{-3,998} \exp\left(\frac{158,7 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (2)$$

Die thermodynamische Analyse von Gao et al. [28] zeigt, dass eine Kohlenstoff-Ablagerung unter den Bedingungen der CO₂-Methanisierung thermodynamisch nicht begünstigt ist. Dies ist ein deutlicher Unterschied zur CO-Methanisierung und interessant für die Diskussion der Katalysator-Desaktivierung. Bei der CO-Methanisierung sind Kohlenstoff-

Ablagerungen zwischen 450 - 600 °C durch die Boudouard-Reaktion thermodynamisch begünstigt. In der CO₂-Methanisierung liegt das Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion auf der Seite der Reaktanden, da ein geringer CO-Partialdruck und ein hoher CO₂-Partialdruck vorliegen. Ist die Temperatur größer als 600 °C, entsteht bei der CO-Methanisierung auch Kohlenstoff über die Methan-Zersetzung (R6) [28]. Die Bildung von Kohlenstoff durch die Methan-Zersetzung ist unter CO₂-Methanisierungsbedingungen jedoch nicht begünstigt: Thermodynamisch kann die CO₂-Methanisierung als eine Reaktionsfolge der RWGS-Reaktion und der CO-Methanisierung angesehen werden [28] (Gleichungen (3) und (4)). Die Anwesenheit von Wasser führt dazu, dass die Kohlenstoff-Ablagerungen infolge der Rückreaktionen von den Kohlenstoffoxid-Reduktionen (R7 und R8) gasifiziert werden [28]. Aus diesen verschiedenen Gründen sind Kohlenstoff-Ablagerungen in der CO₂-Methanisierung thermodynamisch nicht begünstigt.



Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die thermodynamischen Voraussetzungen für die CO₂-Methanisierung günstig sind. Aus thermodynamischer Sicht bietet sich eine industrielle CO₂-Methanisierung unter erhöhtem Druck bei niedrigen Temperaturen an. Auch wenn die CO₂-Methanisierung nicht thermodynamisch limitiert ist, liegt eine deutliche kinetische Limitierung vor. Die kinetische Limitierung wird damit erklärt, dass der Kohlenstoff in der CO₂-Methanisierung eine 8-Elektronen-Reduktion durchläuft [28,32,33]. Aufgrund der kinetischen Limitierung wird bei niedrigen Temperaturen ein geringer Umsatz erhalten. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann die Temperatur erhöht werden, wodurch allerdings der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz abnimmt. Ein Ausweg aus diesem Dilemma bietet die Verwendung eines Katalysators, welcher die Aktivierungsenergie herabsetzt, wodurch eine akzeptable Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen möglich ist.

Bevor nun detaillierter auf weitere Literatur zur CO₂-Methanisierung eingegangen wird, soll in den nächsten beiden Kapiteln beschrieben werden, welche wichtigen Grundlagen berücksichtigt werden müssen, damit die Ergebnisse aus der Literatur belastbar sind.

4.2 Katalytische Messungen

Für eine industrielle Anwendung sind Katalysatoren mit einer möglichst hohen Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) und Stabilität von Interesse. Der erste Schritt einer gezielten Katalysatorentwicklung besteht darin zu verstehen, von welchen mikroskopischen Katalysatoreigenschaften die Aktivität abhängt. Hierzu müssen katalytische Messungen durchgeführt werden. Zu Beginn stellt sich die grundlegende Frage, welches die beste Größe zur Quantifizierung der Aktivität von Katalysatoren ist. In den modernen Grundlagenwerken zur heterogenen Katalyse wird angegeben, dass die Umlauffrequenz TOF („turnover frequency“) die beste Größe zur Darstellung der katalytischen Aktivität in der Metall-Katalyse ist [34,35,36,37]. Die Verwendung der TOF war ein Schlüsselschritt zum Verständnis der heterogenen Katalyse.

Mit der TOF werden die katalytischen Umläufe pro aktivem Zentrum pro Zeiteinheit definiert. Bei der Bestimmung der „katalytischen Umläufe pro aktivem Zentrum pro Zeiteinheit“ stellt sich direkt die Frage, was das aktive Zentrum des Katalysators eigentlich ist. Anders als in der homogenen Katalyse und der Biokatalyse, bei welchen Übergangsmetallkomplexe und Enzyme als aktive Zentren eindeutig definiert werden können, ist die Sachlage in der heterogenen Katalyse weniger eindeutig: In der heterogenen Katalyse befinden sich die aktiven Zentren an der Oberfläche der Katalysatoren. Durch die Komplexität der Oberfläche von Feststoff-Katalysatoren kommen viele Oberflächenanordnungen als mögliche aktive Zentren in Betracht.

Bei Hydrierreaktionen besteht die Möglichkeit, dass jedes Metall-Oberflächenatom ein aktives Zentrum darstellt [35]. In diesem Fall wird von einer struktur-unempfindlichen Reaktion gesprochen. Es ist aber auch möglich, dass das aktive Zentrum durch ein bestimmtes „Ensemble“ (Anordnung von Oberflächenatomen) gebildet wird. Da in diesem Fall das aktive Zentrum nur durch eine bestimmte Anordnung von Oberflächenatomen entsteht, werden diese Reaktionen als „struktur-empfindliche“ Reaktionen bezeichnet [35]. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Reaktion an mehreren verschiedenen aktiven Zentren mit unterschiedlichen TOFs abläuft. Hierdurch liegt eine Verteilung an TOFs vor [38].

Zur Verringerung der Komplexität wird im Allgemeinen zur Berechnung der TOF angenommen, dass jedes Metall-Oberflächenatom ein aktives Zentrum darstellt [35]. Der mit dieser Annahme berechnete Wert wird als „nominelle TOF“ bezeichnet. Bei struktur-unempfindlichen Reaktionen stellt jedes Metall-Oberflächenatom ein aktives Zentrum dar, weshalb die nominelle TOF die tatsächliche TOF ist [35]. Im Falle einer struktur-empfindlichen

Reaktion ist nicht jedes Oberflächenatom ein aktives Zentrum, weshalb die nominelle TOF eine Untergrenze der tatsächlichen TOF darstellt [35]. Findet die katalytische Umsetzung beispielsweise nur an 10 % der Oberflächenatome statt, ist die tatsächliche TOF 10-mal größer als die nominelle TOF [35]. Für eine belastbare Angabe der Aktivität bei struktur-empfindlichen Reaktionen ist demnach neben der nominellen TOF eine zusätzliche Größe notwendig, welche die Struktur des Katalysators charakterisiert [35]. Da die Oberflächenstruktur mit der Partikelgröße korreliert [39,40,41,42] und die Partikelgröße leichter zugänglich als andere Strukturparameter ist, bietet sich die Partikelgröße als weiterer Parameter an [35].

Nachdem die TOF als geeignete Größe zur Beschreibung der Aktivität festgelegt wurde, muss überlegt werden, welches die kritischen Faktoren bei einer verlässlichen Bestimmung der TOF sind: Zum einen muss eine belastbare katalytische Messung zur Bestimmung der „umgesetzten Moleküle pro Zeiteinheit“ erfolgen. Weiterhin ist eine genaue Katalysator-Charakterisierung zur Quantifizierung der Metall-Oberflächenatome notwendig [34,35]. Die verlässliche Bestimmung der Anzahl an Oberflächenatomen und der Partikelgröße ist Gegenstand des nächsten Kapitels. Im Folgenden wird der Stand des Wissens zu den Voraussetzungen für belastbare katalytische Messungen zusammengefasst. Zur Bestimmung der intrinsischen Aktivität ist es wichtig, dass die katalytischen Daten nicht durch (1) eine thermodynamische Limitierung, (2) hydrodynamische Effekte, (3) Massen- und Wärmetransport-Phänomene oder (4) Desaktivierungseffekte beeinflusst werden [43,44,45,46]:

(1) Nahe des Gleichgewichtsumsatzes sind die „umgesetzten Moleküle pro Zeiteinheit“ nicht mehr kinetisch, sondern thermodynamisch limitiert. Deshalb muss der Umsatz bei einer Bestimmung der TOF deutlich kleiner als der Gleichgewichtsumsatz sein [36,46].

(2) Hydrodynamische Effekte wie „Bypassing“ treten bei kleinen Reaktordurchmessern und kurzen Schüttungen auf: Das Festbett weist nahe der Wand eine geringere Dichte auf, weshalb die Strömungsgeschwindigkeit nahe der Wand größer als im Rest der Schüttung ist [43,44,47]. Dies kann zu einem „Bypassing“ des Fluids führen. Bei kurzen Schüttungen ist es möglich, dass auch innerhalb des Festbetts Stellen mit einer geringeren Dichte auftreten (Channeling). Des Weiteren können die Umsätze bei kurzen Schüttungen durch Rückvermischungseffekte (axiale Dispersion) beeinflusst werden [44]. In diesen Fällen werden die katalytischen Daten nicht nur von der Aktivität der Katalysatoren, sondern auch vom Reaktordurchmesser, der Partikelgröße, der Schütthöhe und dem Verdünnungsgrad mit Inertmaterial beeinflusst. Im Allgemeinen wird angenommen, dass das „Bypassing“ vernachlässigt werden kann, wenn der Reaktordurchmesser größer als das 10-fache der

Katalysator-Partikelgröße ist [36,43,44]. Die Schütthöhe sollte länger als das 50-fache der Katalysator-Partikelgröße sein, damit Rückvermischungs-Effekte keinen signifikanten Einfluss auf die katalytischen Messergebnisse haben [36,43,44].

(3) Film- und Porendiffusionslimitierung können einen erheblichen Einfluss auf die katalytischen Daten haben. Bei katalytischen Untersuchungen der CO₂-Methanisierung an mesoporösen Katalysatoren (große effektive Diffusionskoeffizienten) in Laborreaktoren (kleine Katalysator-Partikel < 0,3 mm) haben Film- und Porendiffusionslimitierung meistens einen vernachlässigbaren Einfluss [31,48]. Bei exothermen Reaktionen, wie der CO₂-Methanisierung, sind Wärmetransportlimitierungen besonders kritisch [43,44,45]. Es ist möglich, dass sich innerhalb der Katalysatorpartikel, zwischen dem Fluid und den Partikeln und innerhalb des Reaktors Temperaturgradienten ausbilden. Bei Laborreaktoren sind Temperaturgradienten auf Reaktorebene fast immer kritischer als intra- und interpartikuläre Temperaturgradienten zu bewerten [43,44,45,49]. Isotherme Bedingungen sind für die Messung von intrinsisch-kinetischen Daten extrem wichtig, da die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund ihrer exponentiellen Temperaturabhängigkeit erheblich von nicht-isothermen Bedingungen beeinflusst wird [43,44,45]. Temperaturgradienten auf Reaktorebene müssen deshalb soweit wie möglich vermieden werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten der Ausbildung von Temperaturgradienten auf Reaktorebene entgegenzuwirken. Eine Möglichkeit besteht darin, den Katalysator mit Inertmaterial zu verdünnen. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit eignet sich SiC besonders als Inertmaterial [43,50,51,52]. Durch die Verdünnung mit SiC wird die Wärmeleitfähigkeit des Festbetts und die Wärmeaustauschfläche mit der Reaktorwand erhöht. Neben dem Verdünnen des Katalysators mit Inertmaterial und dem Verdünnen des Einsatzes mit Inertgas stellt der Reaktordurchmesser eine wichtige Einflussgröße bei der Vermeidung von Temperaturgradienten dar. Die radiale Wärmeleitung zur Reaktorwand hat den wichtigsten Einfluss bei der Minimierung von Temperaturgradienten [43]. Ein geringer Reaktordurchmesser ermöglicht einen guten Wärmetransport und ist deshalb von entscheidender Bedeutung [43,53]. Der Reaktordurchmesser lässt sich allerdings nicht beliebig verkleinern, ohne dabei zu anderen störenden hydrodynamischen Effekten (Bypassing) zu führen (vgl. Punkt (2)) [43,44].

(4) Desaktivierung: Eine belastbare katalytische Messung zur Bestimmung der TOF muss in Abwesenheit einer Desaktivierung stattfinden. Bei einer Katalysator-Desaktivierung wird die Anzahl der aktiven Zentren mit zunehmender Zeit durch ein Sintern der Metall-Partikel, einer Blockierung durch Kohlenstoff-Spezies oder Katalysatorgifte geringer. Hierdurch ist eine sinnvolle Angabe der TOF nicht mehr möglich [31,45,46].

Bei einem Vergleich der Aktivität von verschiedenen Katalysatoren ist es wichtig, dass bei allen Messungen identische Reaktionsbedingungen vorliegen. Deshalb müssen bei den Messungen vergleichbare Reaktionstemperaturen, Drücke und Konzentrationen eingestellt werden [35]. Für eine genaue Kenntnis der Reaktionstemperatur ist eine geeignete Temperaturmessstelle wichtig. Als Referenz für die Reaktionstemperatur wird häufig die Temperatur des Ofens- oder des Heizblocks gewählt [16,54,55,56]. Die Temperatur des Heizsystems kann sich allerdings deutlich von der Temperatur im Festbett unterscheiden [44,53]. Um den gemessenen Umsatz auf die genaue Reaktionstemperatur beziehen zu können, sollte die Reaktionstemperatur direkt im Festbett gemessen werden. Wird die Temperatur im Festbett gemessen, ist die Position des Thermoelements in der Schüttung wichtig. Im Allgemeinen wird das Thermoelement entgegen der Strömungsrichtung in das Ende des Festbetts eingeführt [31,42,43,44,45,48]. Des Weiteren muss bei den Messungen ein identischer Umsatz eingestellt werden, da die Konzentration im Festbett vom Umsatz abhängt. Aus diesem Grund ist ein Vergleich von verschiedenen Katalysatoren nur fair, wenn ein konstanter Umsatz vorliegt. Sind die diskutierten Voraussetzungen erfüllt, können intrinsische Aktivitäten gemessen und ein belastbarer Katalysatorvergleich vorgenommen werden.

4.3 Bestimmung der Metall-Oberfläche und der Partikelgröße von Ni-Katalysatoren

Zur belastbaren Bestimmung der Aktivität ist nicht nur eine exakt durchgeführte katalytische Messung notwendig, sondern auch eine genaue Quantifizierung der aktiven Zentren. Bei der Berechnung der nominellen TOF wird angenommen, dass jedes Metall-Oberflächenatom ein aktives Zentrum darstellt. Die Quantifizierung der aktiven Zentren ist in diesem Fall mit der Bestimmung der Metall-Oberfläche identisch [35]. Weiterhin ist für die Interpretation der katalytischen Ergebnisse die Kenntnis der Partikelgröße notwendig. Die vorhergehenden Überlegungen zeigen, dass die exakte Bestimmung der Metall-Oberfläche und der Partikelgröße die Voraussetzung für eine belastbare Aktivitätsbestimmung ist. Im Folgenden wird deshalb kurz der Stand des Wissens zur Bestimmung von Ni-Oberflächen und Partikelgrößen zusammengefasst.

Metall-Oberflächen von Katalysatoren werden fast immer mit Adsorptionsmethoden bestimmt. Hierbei sind die Messergebnisse von der experimentellen Methode und dem verwendeten Probenmolekül abhängig. In den 80er Jahren führten Bartholomew und Mitarbeiter [57,58] umfassende Untersuchungen zur genauen Bestimmung der Ni-Oberfläche

und der Ni-Partikelgröße durch. Die genauesten Ergebnisse werden mit einer statischen H₂-Chemisorption erhalten. Die hohe Genauigkeit dieser Methode resultiert daraus, dass die Adsorptionsstöchiometrie von Wasserstoff nur geringfügig von anderen Katalysatoreigenschaften beeinflusst wird (Metallbeladung, Partikelgröße, Träger, Reduktionsgrad usw.) [59,60,61]. Wasserstoff adsorbiert dissoziativ an Ni-Oberflächen, wobei pro Ni-Oberflächenatom ein H-Atom aufgenommen werden kann. Die Adsorptionsstöchiometrie von CO ist hingegen erheblich von der Metallbeladung, Partikelgröße und dem Träger abhängig: Bartholomew und Pannell [57] zeigen beispielsweise, dass die CO-Adsorptionsstöchiometrie (CO:Ni) von Ni/γ-Al₂O₃-Katalysatoren von 28 auf 0,8 abnimmt, wenn die Metallbeladung w_{Ni} schrittweise von 0,5 auf 23 % erhöht wird. Die Adsorptionsstöchiometrie von Sauerstoff ist nicht konstant, da Oberflächen- und Metalloxide gebildet werden. Hierdurch ist die Adsorptionsstöchiometrie von Sauerstoff gegenüber der Adsorptionstemperatur sehr empfindlich. Bartholomew und Mitarbeiter [57,59,61] raten deshalb von einer CO- und O₂-Chemisorption zur Bestimmung von Ni-Oberflächen ab.

Doch auch bei einer H₂-Chemisorption können die Ergebnisse von der experimentellen Methode abhängen. Bei dynamischen Methoden, wie der temperatur-programmierten Desorption TPD und der Puls-Chemisorption, wird die adsorbierte H₂-Stoffmenge durch die H₂-Konzentration im Trägergasstrom bestimmt (i. A. Wärmeleitfähigkeitsdetektor) [61,60,62]. Im Fall einer TPD-Messung wird die adsorbierte H₂-Stoffmenge anhand der Fläche des H₂-Desorptionsspeaks berechnet [56,62,63]. Bei einer Puls-Chemisorptionsmessung wird die Anzahl an Pulsen eines definierten H₂-Volumens bestimmt, die vom Katalysator adsorbiert werden [63]. In beiden Methoden wird nur der irreversibel adsorbierte Wasserstoff bestimmt, da der reversibel adsorbierte Wasserstoff durch den Trägergasstrom entfernt wird. Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass nur die gesamte H₂-Menge (d. h. reversibel und irreversibel adsorbierter Wasserstoff) eine konstante Adsorptionsstöchiometrie aufweist ($n(\text{Oberflächen-Ni})/n(\text{H}_{\text{irrev.}+\text{rev.}}) = 1$). Das Verhältnis von irreversibel zu reversibel adsorbiertem Wasserstoff hängt teilweise erheblich von den Katalysatoreigenschaften wie der Metallbeladung, der Partikelgröße, dem Träger, dem Reduktionsgrad usw. ab ($n(\text{H}_{\text{irrev.}})/n(\text{H}_{\text{rev.}}) \neq \text{konst.}$) [59,61]. Aus diesen Gründen empfiehlt Bartholomew in zwei umfassenden Reviews zu Chemisorptionsmessungen die Metall-Oberfläche mittels statischer H₂-Chemisorption zu bestimmen [59,61].

Die Partikelgröße kann mit verschiedenen Methoden ermittelt werden. In der folgenden Diskussion wird nur auf die Ni-Partikelgrößenbestimmung von Ni-Al₂O₃-Systemen eingegangen. Zuerst muss der Begriff „Partikelgröße“ definiert werden: Mit Partikelgröße ist im Allgemeinen der Durchmesser der Partikel gemeint. Je nach Partikelmorphologie stehen verschiedene Definitionen des Durchmessers zur Verfügung (z. B. Kugel-, Ferrets-, Martins-, Maximum-Caliper-Durchmesser etc.) [64]. Für gewöhnlich wird eine sphärische Geometrie der Metall-Partikel angenommen [58,65]. Hierdurch kann die Partikelgröße anhand des Kugeldurchmessers eindeutig definiert werden. Belastbare TEM-Bilder zeigen, dass Ni-Partikel bei Ni-Al₂O₃-Systemen eine annähernd sphärische Geometrie aufweisen [58].

Weiterhin liegt bei Katalysatoren eine Verteilung an Metall-Partikeldurchmessern vor. Die Partikelgrößenverteilung ist nur mit wenigen Methoden direkt zugänglich (TEM, SAXS) [65]. Mit den meisten Methoden wird ein mittlerer Partikeldurchmesser erhalten. Je nach Messmethode ist der mittlere Partikeldurchmesser unterschiedlich gewichtet [58,64,65]. Beispielsweise wird mit Chemisorption ein flächengewichteter mittlerer Partikeldurchmesser \bar{d}_F (Gleichung (5)) erhalten. Bei Röntgen-Pulverdiffraktometrie wird mittels der Scherrer-Gleichung ein volumengewichteter Durchmesser \bar{d}_V ermittelt (Gleichung (6)).

$$\bar{d}_F = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (5)$$

$$\bar{d}_V = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (6)$$

Durch die höheren Potenzen wirken sich die größeren Partikeldurchmesser bei \bar{d}_V stärker als bei \bar{d}_F aus. Deshalb ist \bar{d}_V bei derselben Partikelgrößenverteilung größer als \bar{d}_F . Zur anschaulichen Darstellung dieses Sachverhalts sind in Abbildung 2 verschieden gewichtete Partikeldurchmesser einer Partikelgrößenverteilung gezeigt.

Nachdem die Begriffe definiert und deren mathematischen Beziehungen dargelegt wurden, werden die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Partikelgröße diskutiert. Die mittlere Partikelgröße kann durch Chemisorptionsmessungen anhand der Metall-Oberfläche, der Masse an metallischem Ni und der Annahme einer bestimmten Geometrie berechnet werden [58,63,65]. Für die Berechnung der Partikelgröße wird meistens eine sphärische Geometrie gewählt [58,65]. Bei korrekt ermittelter Metall-Oberfläche ist die genaue Kenntnis der Masse an metallischem Ni entscheidend. Als Wert für die metallische Ni-Masse wird häufig

die gesamte Ni-Masse des Katalysators gewählt [31]. Dies kann jedoch zu erheblichen Fehlinterpretationen führen, da oft nur ein Teil des Ni reduziert vorliegt. Mustard und Bartholomew [58] erklären die geringe Reduzierbarkeit der Ni-Al₂O₃-Katalysatoren mit der Bildung von schwer reduzierbarer Nickelaluminaten. Auf die Bildung von Nickelaluminaten wird in Kapitel 4.6 ausführlich eingegangen. Für eine belastbare Partikelgrößenbestimmung mittels H₂-Chemisorption ist deshalb die Kenntnis des Reduktionsgrades notwendig. Der Reduktionsgrad von Ni kann mit O₂-Titration [53,57,58,66,67,68], TPR [68,69,70], TPO [69], XPS [70,71] oder Thermogravimetrie [72] bestimmt werden.

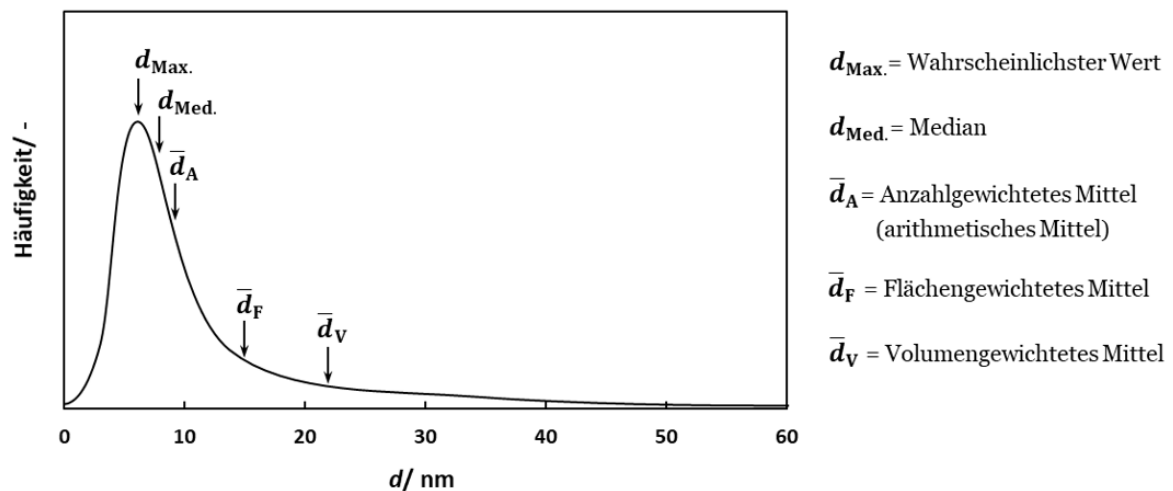


Abbildung 2: Verschieden gewichtete Partikeldurchmesser einer typischen Partikelgrößenverteilung von Metall-Partikeln auf Trägern (nach [64] und [73]).

Eine weitere Möglichkeit der Partikelgrößenbestimmung stellen TEM-Messungen dar. Bei der Bestimmung der Ni-Partikelgröße mittels TEM besteht die Schwierigkeit, dass der Kontrast zwischen den Ni-Partikeln und dem Al₂O₃-Träger sehr gering ist. Deshalb sind die Ni-Partikel nicht zweifelsfrei vom Träger zu unterscheiden [58,68,74,75]. In der Untersuchung von Mustard und Bartholomew wurden aussagekräftige Ergebnisse nur bei einer Metallbeladung von $w_{Ni} = 15 \%$ erhalten [58]. Auch in modernen elektronenmikroskopischen Untersuchungen (HRTEM) führt der geringe Kontrast zu Schwierigkeiten [74, 75]. Für eine eindeutige Identifizierung der Ni-Partikel auf γ -Al₂O₃-Trägern sind zusätzliche Methoden wie Mikrodiffraktometrie [75] oder HAADF [74] notwendig.

Die Ni-Partikelgröße wird in der Literatur häufig anhand von Röntgendiffraktogrammen des Katalysatorpulvers bestimmt. Mit der Reflexbreite und der Scherrer-Gleichung ist es möglich, die „Partikelgröße“ zu berechnen. Hierbei müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden: Bei der Röntgendiffraktometrie führen nur kohärent streuende Domänen (Kristallite)

zu den Reflexen [44,73]. Die Kristallitgröße ist nicht identisch mit dem Begriff „Partikelgröße“, da ein Partikel aus mehreren Kristalliten und amorphen Anteilen bestehen kann [73,74]. Demnach ist die Kristallitgröße die untere Grenze der Partikelgröße. Der mit der Scherrer-Gleichung berechnete Wert kann nur als grobe Abschätzung der Kristallitgröße angesehen werden [44,64]. Die Genauigkeit der Kristallitgrößenbestimmung kann durch andere Berechnungsmethoden erhöht werden, wobei allerdings die Komplexität und der Zeitaufwand erheblich zunehmen [65]. Bei Ni/ γ -Al₂O₃-Systemen ergibt sich zusätzlich die Schwierigkeit, dass der intensivste Ni-Reflex (Ni(111)) von einem intensiven γ -Al₂O₃-Reflex überlagert wird. Die genaue Reflexbreite des Ni(111)-Reflexes kann deshalb nicht direkt bestimmt werden. Zur Bestimmung der Kristallitgröße muss daher der deutlich weniger intensive Ni(200)-Reflex verwendet werden. Durch die geringe Intensität des Ni(200)-Reflexes ist die Bestimmung der Reflexbreite erst ab einer Metallbeladung $w_{\text{Ni}} > 15\%$ möglich [58].

In einer ausführlichen Untersuchung vergleichen Mustard und Bartholomew die Ni-Partikelgrößen, welche mittels H₂-Chemisorption, TEM und XRD erhalten werden [58]. Hierbei zeigt sich, dass die Genauigkeit in folgender Reihenfolge abnimmt:

H₂-Chemisorption > TEM > XRD (Scherrer-Gleichung).

Die vorhergehende Diskussion soll zeigen, wie belastbare Ni-Oberflächen und Ni-Partikelgrößen bestimmt werden können und daher helfen zu entscheiden, welche Literaturergebnisse als belastbar angesehen werden können. Zusammenfassend zeigt sich, dass die statische H₂-Chemisorption unter Berücksichtigung des Reduktionsgrades die beste Methode zur Bestimmung der Ni-Oberfläche und der Ni-Partikelgröße bei Ni-Al₂O₃-Katalysatoren ist. In der Literatur wird die breite Wissensbasis von Bartholomew und Mitarbeitern zu Chemisorptionsmessungen nur selten berücksichtigt und die Ni-Oberfläche mit dynamischer H₂-Chemisorption [69], H₂-TPD [56,62,76,77], statischer/dynamischer CO-Chemisorption [78,79] und O₂-Chemisorption [80,81] bestimmt.

4.4 Mechanismus der CO₂-Methanisierung

Der Mechanismus der CO₂-Methanisierung ist seit nahezu einem Jahrhundert Gegenstand wissenschaftlicher Debatten. Medsforth [82] schlug 1923 einen Mechanismus vor, in dem CO₂ direkt zu CH₄ hydriert wird. Bahr publizierte 1929 einen Mechanismus in dem CO₂ zuerst zu CO umgesetzt und dieses anschließend zu CH₄ hydriert wird [83]. Die direkte Methanisierung war lange Zeit der mehrheitlich akzeptierte Mechanismus [18,83]. Dies lag daran, dass es mehrere Beobachtungen gibt, die dem Mechanismus mit CO-Intermediat zu widersprechen

schiene. Hierzu zählt, dass bei der CO₂-Methanisierung eine größere Reaktionsgeschwindigkeit und eine geringere Selektivität gegenüber höheren Alkanen vorliegt [83]. Ende der 70er Jahre wurde in mehreren IR-spektroskopischen Untersuchungen ein CO-Intermediat beobachtet. In den wegweisenden Arbeiten von Solymosi et al. (Rh/Al₂O₃ [84], Ru/Al₂O₃ [85]), Dalmon und Martin (Ni/SiO₂ [86]) werden Mechanismen vorgeschlagen, welche den Widerspruch zwischen dem Auftreten eines CO-Intermediates und den Unterschieden zur CO-Methanisierung auflösen.

Aufgrund der spektroskopischen Beobachtungen und den überzeugenden Mechanismus-vorschlägen ist der Mechanismus via CO-Intermediat heutzutage mehrheitlich akzeptiert. In neuerer Zeit sind allerdings Veröffentlichungen erschienen, in denen wieder eine direkte CO₂-Methanisierung angenommen wird [87]. Seit 2010 wurden zusätzlich verschiedene Untersuchungen veröffentlicht, in welchen ganz neue mechanistische Ansätze vorgeschlagen werden [88,89]. Im Folgenden wird nur auf den etablierten Mechanismen via CO-Intermediat eingegangen. Für einen Überblick über den Mechanismus der direkten CO₂-Methanisierung wird auf die vorangegangene Masterarbeit [90] und das frühe Review (1969) von Vlasenko und Yuzefovich verwiesen [83]. Über die große Anzahl neuer Mechanismen, die vereinzelt vorgeschlagen wurden, kann in den kürzlich erschienenen Reviews zur CO₂-Methanisierung nachgelesen werden [22,23,24,25].

4.4.1 Standard-Mechanismus der 80er Jahre

Die wichtigsten Vorschläge des modernen Mechanismus stammen von Solymosi et al. [84], Dalmon und Martin [86] (Abb. 3). Solymosi et al. [84] nehmen eine Umsetzung von CO₂ zu CO_a über ein unbekanntes Intermediat an. Danach entsteht durch eine direkte Dissoziation von CO_a adsorbierter Kohlenstoff C_a und Sauerstoff O_a, welche schrittweise zu Methan und Wasser hydriert werden. Wird der atomar adsorbierte Kohlenstoff C_a nach der Dissoziation nicht hydriert, bildet sich eine polymere Kohlenstoff-Spezies [C_x]. Diese polymere [C_x]-Spezies ist weniger reaktiv als der atomar adsorbierte Kohlenstoff C_a. Dalmon und Martin gehen von einer direkten CO₂-Dissoziation auf der Ni-Oberfläche aus [86]. Anschließend dissoziiert CO_a zu Ni₃C_a und NiO_a, welche zu Methan und Wasser hydriert werden.

Mit diesen Mechanismen können die Unterschiede zwischen der CO₂-Methanisierung und der CO-Methanisierung erklärt werden: CO₂ wird schwächer als CO adsorbiert. Hierdurch ist die adsorbierte Stoffmenge bei einer CO₂-Adsorption geringer als bei einer CO-Adsorption. Beispielsweise wird von einem 20 Ma.-% Ni/SiO₂-Katalysator 74 % weniger CO₂ als CO

adsorbiert [86]. Durch die geringere adsorbierte CO₂-Menge wird in der CO₂-Methanisierung eine geringere Menge an adsorbiertem CO_a gebildet. Der CO-Belegungsgrad θ_{CO} ist in der CO₂-Methanisierung um 60 - 80 % geringer als in der CO-Methanisierung ($\Delta\theta_{CO} \approx 60\%$ (Ni/SiO₂ [91]); $\Delta\theta_{CO} \approx 80\%$ (Ru/Al₂O₃ [92])). Hierdurch wird auf der Metall-Oberfläche eine geringere C_a-Menge gebildet. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der CO₂-Methanisierung wird von Solymosi damit erklärt, dass durch die geringere C_a-Konzentration mehr Wasserstoff für die Hydrierung zur Verfügung steht [84]. In der CO-Methanisierung wird der atomar adsorbierte Kohlenstoff durch die höhere Konzentration in die unreaktive polymere [C_x]-Spezies umgewandelt.

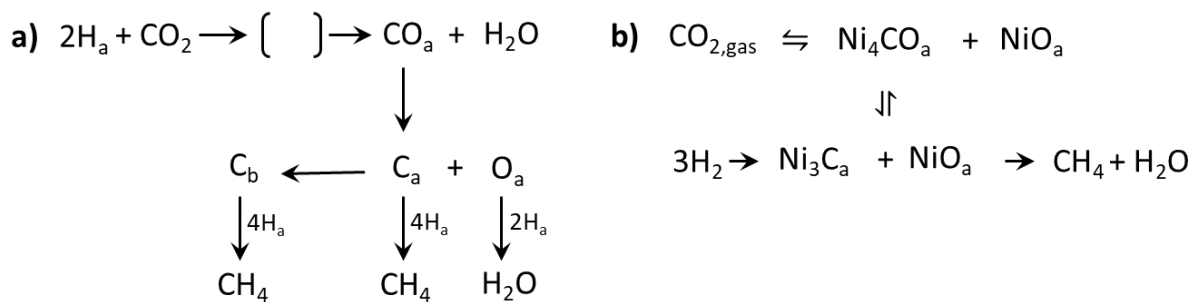


Abbildung 3: Original-Mechanismen nach a) Solymosi et al. [84] und b) Dalmon und Martin [86].

Dalmon und Martin argumentieren, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der CO-Methanisierung geringer ist, da die gesamte Metall-Oberfläche durch die stark adsorbierten CO-Moleküle bedeckt wird (Blockierungseffekt) [86]. Für die geringere Reaktivität bei hohen CO-Belegungsgraden gibt es mehrere Erklärungen: Zum einen kann eine geringe Konzentration an adsorbiertem Wasserstoff vorliegen, da die Wasserstoff-Adsorptionszentren blockiert werden. Zum anderen wird angenommen, dass für die CO-Dissoziation mehrere Metallatome notwendig sind [93]. Durch den Mangel an freien Metallatomen können die CO-Moleküle an der Dissoziation gehindert werden [92]. Die geringere Bildung von höheren Alkanen in der CO₂-Methanisierung kann durch die geringere C_a-Konzentration verstanden werden: Bei einer geringen Kohlenstoff-Konzentration ist die C-C-Kupplung weniger wahrscheinlich, als wenn eine hohe Konzentration an atomar adsorbiertem Kohlenstoff auf der Oberfläche vorliegt [84].

4.4.2 Umsetzung von CO₂ zu CO

In den neueren Mechanismen wird die Umsetzung von CO₂ zu CO präzisiert. Die Mechanismen der CO₂-Umsetzung können in drei Kategorien unterteilt werden: Umsetzung anhand (1) der Reversen Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) via Formiat (HCO_{2,a})-Intermediat, (2) einer direkten CO₂-Dissoziation und (3) eines Redox-Zyklus auf reduzierbaren Trägern.

In der ersten Kategorie (RWGS) wird angenommen, dass das CO₂ über ein HCO₂-Intermediat zu CO umgesetzt wird. Auf Grundlage einer detaillierten FTIR-Untersuchung unter stationären und transienten Bedingungen schlugen Marwood et al. [94] einen Grenzflächen-Mechanismus vor (Abb. 4, Ru/TiO₂-Katalysator). Lange Zeit wurde gegen den Mechanismus mit HCO_{2,a}-Intermediat eingewendet, dass weder die IR-Banden von Hydrogencarbonat (HCO_{3,a}) mit der Bildung von HCO_{2,a}, noch die HCO_{2,a}-Banden mit der Bildung von CO_a korrelieren. Durch den von Marwood et al. vorgeschlagenen Grenzflächen-Mechanismus lassen sich diese Beobachtungen erklären: HCO_{3,a} liegt auf der Träger-Oberfläche adsorbiert vor und kann an die Metall-Träger-Grenzfläche diffundieren. Dort wird das HCO_{3,a} mit H_a zu HCO_{2,a} umgesetzt. Das entstandene HCO_{2,a} kann weiter zu CO_a umgesetzt werden oder auf die Träger-Oberfläche diffundieren. Die HCO_{3,a}⁻, HCO_{2,a}⁻ und CO_a-Banden korrelieren nicht direkt, da nur die jeweilige Grenzflächen-Spezies ein direktes Intermediat ist. Unter transienten Bedingungen, wenn kein CO₂ mehr zugegeben wird, ist eine direkte Korrelation zu beobachten. Auch Paire et al. [92] (Ru/Al₂O₃ und Ru/TiO₂, DRIFT) und Westermann et al. [95] (Ni/USY, in situ FTIR) gehen von einem HCO_{2,a}-Intermediat aus.

Eckle et al. [96] untersuchten die Intermediate an einem Ru/Al₂O₃-Katalysator mittels SSITKA (steady-state isotope transient kinetic analysis) und gehen davon aus, dass HCO_{2,a} zumindest nicht das Haupt-Intermediat ist. Deshalb wird angenommen, dass die Umsetzung von CO₂ zu CO über eine direkte Dissoziation verläuft. In einem Review fassen Freund und Roberts die Ergebnisse zur Adsorption von CO₂ auf Metall-Oberflächen zusammen [97]: Auf den Metallen Cu, Fe und Ni kann CO₂ dissoziativ adsorbiert werden. Bei den Metallen Pt, Ir, Pd, Ru, Rh und Au wird keine CO₂-Dissoziation beobachtet. Neuere DFT-Rechnungen zeigen, dass die CO₂-Dissoziation auf Ni-Oberflächen struktur-empfindlich ist und dass die dissoziative Adsorptionsenergie mit folgendem Trend abnimmt: Ni(100) > Ni(111) > Ni(110) [98].

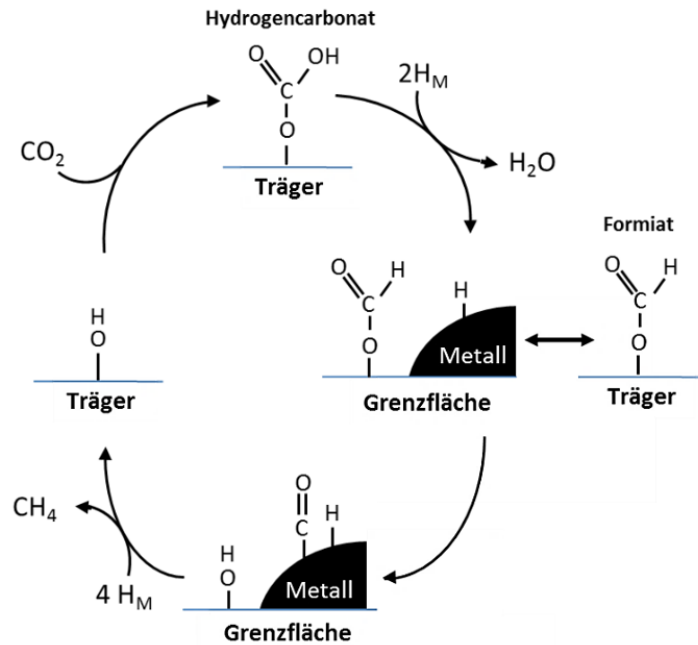


Abbildung 4: Grenzflächen-Mechanismus der CO₂-Methanisierung nach Marwood et al. [94].

Werden reduzierbare Träger (z. B. CeO₂, TiO₂, Nb₂O₅, La₂O₃, Ta₂O₅) verwendet, kann CO₂ durch einen Redox-Zyklus zu CO umgesetzt werden. Hierbei wird davon ausgegangen, dass H₂ dissoziativ auf den Metall-Partikeln adsorbiert wird. Der atomare Wasserstoff (H_a) diffundiert anschließend an die Metall-Träger-Grenzfläche und auf die Träger-Oberfläche („spillover“). Durch eine Reduktion des Trägers werden Sauerstoff-Leerstellen gebildet, welche die Umsetzung von CO_{2,a} zu CO_a katalysieren [27,99,100,101].

4.4.3 Umsetzung von CO zu Methan

Die C-O-Bindungsspaltung kann über eine (1) CO-Disproportionierung (Boudouard-Reaktion), (2) eine direkte CO-Dissoziation oder (3) eine wasserstoff-assistierte Dissoziation verlaufen. Vor allem in frühen Untersuchungen wird von einer CO-Disproportionierung ausgegangen. Araki und Ponec [93] gehen von einer CO-Disproportionierung an einem Ni/SiO₂-Katalystor aus. Madden und Ertl [102] untersuchten die CO-Umsetzung an Ni(110)-Oberflächen, wobei eine CO-Disproportionierung bereits ab 170 °C auftritt.

Zur direkten CO-Dissoziation existieren unterschiedliche Beobachtungen. In verschiedenen Untersuchungen an Ni-Oberflächen wird keine CO-Dissoziation beobachtet [103,104,105]. Dies zeigt, dass die CO-Dissoziationsbarriere höher als die Desorptionsbarriere ist. Andere Untersuchungen zeigen das Auftreten einer CO-Dissoziation an Ni-Oberflächen [106,107,108,109]. Inderwildi und Jenkins [110] fassen in einem umfangreichen Review die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen zur CO-Umsetzung an

Fe-, Co-, Ni-, Ru-Oberflächen zusammen. In diesem Review zeigt sich, dass die C-O-Bindungsspaltung einer Kohlenstoff-Hydroxyl-Spezies (C-OH) und einer Formyl-Spezies (HC-O) energetisch günstiger ist als die direkte CO-Dissoziation. In einer detaillierten DFT-Untersuchung zeigen Andersson et al. [42], dass die CO-Dissoziationsbarriere (1,7 - 2,8 eV) an acht verschiedenen Ni-Oberflächen höher als die CO-Desorptionsbarriere (1,2 eV) ist. In Anwesenheit von Wasserstoff sind energetisch günstigere Reaktionspfade für den C-O-Bindungsbruch möglich. Durch die Bildung von COH- und HCO-Spezies wird die C-O-Bindungsspaltung energetisch günstiger als die CO-Desorption. Die COH-Spezies weist hierbei eine geringere Aktivierungsbarriere als die HCO-Spezies auf.

4.4.4 Zusammenfassung und mechanistische Überlegungen

Die Diskussion des Mechanismus der CO₂-Methanisierung zeigt, dass über den genauen Reaktionspfad der CO₂-Umsetzung noch keine Einigkeit besteht. Es ist ohnehin unwahrscheinlich, dass es einen allgemeingültigen Mechanismus gibt, der für alle Katalysatoren und für alle Reaktionsbedingungen gilt. In einigen Untersuchungen werden unterschiedliche Reaktionspfade für verschiedene Reaktionsbedingungen (T, n_{H_2}/n_{CO_2} -Verhältnis) am selben Katalysator angenommen [25,88]. Weiterhin wird in verschiedenen Untersuchungen angenommen, dass unter identischen Bedingungen unterschiedliche Mechanismen an verschiedenen Katalysatoren auftreten [88,111,112]. Bei der Umsetzung von CO scheint der Sachverhalt klarer zu sein: Die Mehrheit der neueren Untersuchungen legen nahe, dass die CO-Bindungsspaltung über eine wasserstoff-assistierte Dissoziation abläuft.

Für eine wissensbasierte Katalysatorentwicklung ist Kenntnis des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritts GBS von Interesse. Wenn der GBS bekannt ist, kann überlegt werden, welche Katalysatoreigenschaften modifiziert werden müssen, um die Aktivierungsenergiebarriere dieses Reaktionsschritts zu verringern. Aufgrund von kinetischen [113], Charakterisierungs- [114] und theoretischen [115] Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass die CO₂-Umsetzung an Ni-Katalysatoren nicht den GBS darstellt. Der GBS muss demnach bei der Umsetzung von CO auftreten. Coenen und Mitarbeiter [116] gingen ursprünglich davon aus, dass an Ni-Katalysatoren die Hydrierung der CH_x-Spezies den GBS darstellt. In einer späteren Untersuchung wurde von Coenen et al. [117] mit isotope markierten Experimenten (¹²C¹⁸O, ¹³C¹⁶O) gezeigt, dass es zu keiner Mischung der Isotopen kommt. Die CO-Dissoziation steht demnach nicht im Gleichgewicht, weshalb

angenommen wurde, dass die C-O-Bindungsspaltung den GBS darstellt. Andersson et al. [42] zeigen anhand einer DFT-Untersuchung, dass die C-O-Bindungsspaltung der GBS ist. Erst bei Temperaturen über 570 °C wird die Hydrierung des Kohlenstoffs geschwindigkeitsbestimmend. Mittlerweile ist es im Allgemeinen akzeptiert, dass die C-O-Bindungsspaltung den GBS darstellt [42,113,114,115]. Für eine Katalysatorentwicklung muss demnach überlegt werden, von welchen Katalysatoreigenschaften die C-O-Bindungsspaltung beeinflusst wird. Im Folgenden wird der Stand des Wissens zu den verschiedenen Einflussgrößen auf die Aktivität zusammengefasst. Hierbei wird der Einfluss der Metalle, des Trägers und der Partikelgröße auf die Aktivität der Katalysatoren diskutiert.

4.5 Katalysatoren für die CO₂-Methanisierung

Durch das große Interesse an der CO₂-Methanisierung [12,13] wurde bisher eine Vielzahl an verschiedenen Metallen (Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt [85,99,118,119]) auf verschiedenen Trägern (SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, MgAl₂O₄, MgO, ZrO₂, TiO₂, CeO₂, Nb₂O₅, C, MSN, MCM-41, SBA-15, HY, USY, KIT-6, diverse MOF [120,121,122,123,124,125,126]) untersucht. Zwischen 1973 und 2016 wurden verschiedene Reviews veröffentlicht, welche die Katalysatoren [18,19,20,21,22,23,24] und den Mechanismus [25] der CO₂-Methanisierung zum Gegenstand haben. Dies führt zu der günstigen Ausgangslage, dass auf eine große Anzahl an Forschungsdaten zurückgegriffen werden kann. Leider weichen die Reaktionsbedingungen (T , p , $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CO}_2}$, τ_{mod}) der meisten Untersuchungen erheblich voneinander ab. Da die Umsätze und die TOF erheblich von den Reaktionsbedingungen abhängen, ist ein Vergleich der verschiedenen Untersuchungen zur Identifizierung der besten Katalysatoren nicht möglich. Zusätzlich werden die Katalysatoren oft nur unzureichend charakterisiert. Speziell die Metall-Oberfläche und die Dispersion werden häufig nicht bestimmt. Aussagen über Einflussgrößen auf die Aktivität sind deshalb hoch spekulativ: Wird an Katalysator X ein höherer Umsatz erhalten, weil die Metall-Komponente aktiver ist oder wurde in der Synthese eine höhere Dispersion erhalten? Ist Ni auf Al₂O₃ aktiver als auf SiO₂ oder wird durch die verschiedenen Träger eine unterschiedliche Dispersion erhalten?

Eine Literaturübersicht in Form einer Aufzählung einzelner Untersuchungen, wie es in Reviews üblich ist, erscheint als Grundlage für eine wissensbasierte Katalysatorentwicklung wenig sinnvoll. Für einen Überblick der einzelnen Untersuchungen wird auf die angegebenen Reviews verwiesen. Als Grundlage für eine wissensbasierte Katalysatorentwicklung wird im Folgenden ein systematischer Ansatz verfolgt: Es wird der Stand des Wissens zu den verschiedenen Katalysatoreigenschaften, welche die Aktivität beeinflussen, herausgearbeitet.

Bei der Auswahl der Literaturergebnisse helfen die Erkenntnisse aus den Kapiteln 4.2 und 4.3 (Stand des Wissens zu katalytischen Messungen und Charakterisierung), um zu entscheiden, welche Literaturuntersuchungen als belastbar angesehen werden können. Die Diskussion wird mit dem Einfluss der Metall-Komponente begonnen. Anschließend wird der Einfluss des Trägers und der Partikelgröße diskutiert.

4.5.1 Einfluss der Metalle

Solymosi und Erdöhelyi [85] untersuchten die CO₂-Methanisierung an imprägnierten Übergangsmetall/Al₂O₃-Katalysatoren. Hierbei werden die höchsten TOFs an den Ru- und Rh-Katalysatoren erhalten (Tab. 2). Pt-, Ir- und Pd-Katalysatoren weisen eine deutlich geringere Aktivität auf. Damit sich ein Metall als Aktivkomponente für die CO₂-Methanisierung eignet, muss neben einer hohen Aktivität auch eine hohe CH₄-Selektivität vorliegen. An Ru und Rh wird fast ausschließlich CH₄ gebildet, während an Ir und Pd eine deutlich geringere CH₄-Selektivität erhalten wird. An Pt wird CO als Hauptprodukt erhalten. Die von Leitenburg et al. [99] beobachteten Aktivitäts- und Selektivitätstrends stimmen mit der Untersuchung von Solymosi und Erdöhelyi überein. Allerdings ermittelten Leitenburg et al. nicht die TOF, sondern die CH₄-Bildungsgeschwindigkeit. Unter Berücksichtigung der Chemisorptionsdaten, kann abgeschätzt werden, dass die TOF von Rh und Ru deutlich größer als bei den anderen Metallen ist. Panagiotopoulou et al. [118] beobachteten ebenfalls an Ru die höchste Aktivität, wobei die CH₄-Selektivität etwas geringer als an Rh ist. Eine Abweichung gegenüber den anderen Untersuchungen ist, dass Pt in der Untersuchung von Panagiotopoulou et al. [118] eine höhere Aktivität als Rh aufweist.

Weatherbee und Bartholomew [48] haben zusätzlich 3d-Übergangsmetalle in ihre Untersuchung miteinbezogen. Die höchste Aktivität wird an Co erhalten. Als Aktivkomponente eignet sich Co jedoch nicht, da CO als Hauptprodukt gebildet wird. Fe zeigt eine schnelle Desaktivierung, weshalb bereits nach kurzer Zeit keine CH₄-Bildung mehr festgestellt werden kann. Auch wenn Ni nur von Weatherbee und Bartholomew mit anderen Metallen systematisch verglichen wird, gilt Ni im Allgemeinen als hervorragende Aktiv-Komponente in der CO₂-Methanisierung [13,21,22,23,24].

Die Aktivität der Metalle wurde auf dem gleichen Träger bestimmt, weshalb eine Fehlinterpretation infolge von Trägerwechselwirkungen ausgeschlossen werden kann. Neben dem Träger könnte eine unterschiedliche Partikelgröße zu einer Fehlinterpretation führen. In der Untersuchung von Panagiotopoulou et al. [118] wurde die Partikelgröße mittels H₂-

Chemisorption bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass eine vergleichbare Partikelgröße bei den verschiedenen Katalysatoren vorliegt (1,0 - 1,4 nm). Die Aktivitätsunterschiede werden demnach tatsächlich durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Metalle verursacht.

Tabelle 2: Vergleich der Aktivität von verschiedenen Metallen in der CO₂-Methanisierung.

Katalysator	Metalle	Bezugsgröße	Literatur
5 Ma.-% M/ γ -Al ₂ O ₃	Ru > Rh >> Pt = Ir = Pd	TOF(CO ₂)	[85]
	Ru \approx Rh > Ir \approx Pd > Pt	S(CH ₄)	
0,5 Ma.-% M/ γ -Al ₂ O ₃	Ru > Pt > Rh >> Pd	TOF(CO ₂)	[118]
	Rh > Ru >> Pd > Pt	S(CH ₄)	
1 Ma.-%/CeO ₂	Ru > Rh >> Ir = Pd > Pt	r(CH ₄)	[99]
	Ru \approx Rh >> Ir \approx Pd > Pt	S(CH ₄)	
0,5 - 15 Ma.-% M/SiO ₂	Co > Ru > Ni > Fe	TOF(CO ₂)	[48]
	Ru > Ni > Co > Fe	S(CH ₄)	

Die Frage, welche chemisch-physikalischen Eigenschaften für die unterschiedliche Aktivität der Metalle verantwortlich sind, wird in der vorausgegangenen Masterarbeit ausführlich diskutiert [90]. Zusammengefasst kann die Aktivität der Metalle mit dem Sabatier-Prinzip verstanden werden. Nach dem Sabatier-Prinzip wird ein Optimum der Aktivität erhalten, wenn die Aktivierung der Reaktanden und die Desorptionsbarriere der Produkte ausgeglichen sind. Der Literaturüberblick zeigt, dass Ru und Ni als Metalle für die CO₂-Methanisierung am besten geeignet sind. Ni ist hierbei besonders attraktiv, da es deutlich kostengünstiger als Ru ist (\approx Faktor 500 [127]).

4.5.2 Einfluss des Trägers

In der Literatur werden Unterschiede im katalytischen Verhalten häufig mit Metall-Träger-Wechselwirkungen erklärt [122,128,129,130]. Oft werden die Wechselwirkungen aber nicht genauer spezifiziert und der Term „Metall-Träger-Wechselwirkungen“ in irreführender Weise verwendet: Auf der einen Seite kann während der Synthese eine unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkung zwischen dem Metall-Präkursor und den Trägern auftreten, wodurch eine unterschiedliche Dispersion erhalten wird. Der Katalysator mit der höheren Dispersion erscheint dann bei der gleichen Metallmasse als „aktiver“, da eine höhere Anzahl kleiner Partikel und eine höhere Metall-Oberfläche vorliegen. Diese scheinbar höhere Aktivität wird demnach nicht durch eine Beeinflussung der Metall-Partikel während der Katalyse verursacht. Die Überlegungen zeigen, dass ohne eine Bestimmung der Dispersion keine Rückschlüsse über Metall-Träger-Wechselwirkungen möglich sind.

Metall-Träger-Wechselwirkungen, die einen Einfluss auf die katalytische Umsetzung haben, werden von Boudart und Djéga-Mariadassou [38] präzise definiert: Eine Metall-Träger-Wechselwirkung liegt dann vor, wenn die TOF merklich vom Träger beeinflusst wird. Boudart und Djéga-Mariadassou [38], Bartholomew und Farrauto [34] unterteilen die Metall-Träger-Wechselwirkungen in sechs Kategorien: (1) starke Metalloxid-Träger-Wechselwirkung, (2) durch den Träger induzierte Partikel-Morphologie, (3) Anwesenheit von Träger-Spezies auf der Metall-Oberfläche (u.a. strong metal support interactions (SMSI)), (4) bifunktionelle Katalyse, (5) Spillover-Effekt und (6) elektronische Effekte.

Der Einfluss des Trägers wurde in der CO₂-Methanisierung systematisch untersucht. Vance und Bartholomew [121] beobachteten, dass Ni eine höhere Aktivität aufweist, wenn es auf TiO₂ statt auf γ -Al₂O₃ oder SiO₂ dispergiert wird (Tab. 3). Solymosi et al. [84] beobachteten einen ähnlichen Trend an Rh-Katalysatoren.

Tabelle 3: Vergleich der Aktivität von Metallen auf verschiedenen Trägern in der CO₂-Methanisierung.

Träger	Metall	$\bar{d}_p(\text{Ni})$ bzw. $D(\text{Ni})$	Literatur
TiO ₂ (P25) > Al ₂ O ₃ > SiO ₂	w _{Ni} = 3 %	6 - 13 nm	[121]
TiO ₂ (P25) > γ -Al ₂ O ₃ > SiO ₂	w _{Rh} = 1 - 5 %	22 - 30 %	[84]
γ -Al ₂ O ₃ > MgAl ₂ O ₄ > MgO > C	w _{Ru} = 3 - 15 %	1,2 - 1,3 nm	[120]

Vance und Bartholomew [121] ermittelten die adsorbierten H₂-, CO- und CO₂-Stoffmengen der verschiedenen Katalysatoren. Hierbei zeigte sich, dass das $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{H}_2}$ -Adsorptionsverhältnis dem Trend der Aktivität folgt. Die Aktivitätsunterschiede wurden deshalb mit den unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften erklärt. Auf den ersten Blick mag die Argumentation der größeren adsorbierten CO₂-Menge überzeugen, wird allerdings das Wissen zum Mechanismus berücksichtigt, erscheint diese Erklärung abwegig. Es ist mittlerweile akzeptiert, dass die C-O-Bindungsspaltung des CO_a-Moleküls den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt darstellt. Für eine Erhöhung der Aktivität muss demnach eine Metall-Träger-Wechselwirkung vorliegen, welche die CO-Aktivierung beeinflusst. Tatsächlich wird in der CO-Methanisierung genau der gleiche Träger-Aktivitätstrend an Ni-Katalysatoren beobachtet (TiO₂ > Al₂O₃ > SiO₂) [131].

Bartholomew et al. [131] spekulieren, dass ein Elektronentransfer zwischen Träger und Ni zu der unterschiedlichen Aktivität führt. Auch Solymosi et al. [84] nehmen an, dass eine elektronische Wechselwirkung zu der unterschiedlichen Aktivität führt. Weiter wird überlegt,

dass auch der SMSI-Effekt zu der höheren Aktivität der TiO₂-Katalysatoren führen könnte. Der SMSI-Effekt kann bei reduzierbaren Trägern auftreten. Hierbei wird der Wasserstoff von den Metall-Partikeln aktiviert (dissoziative Adsorption). Der atomar adsorbierte Wasserstoff kann an die Metall-Träger-Grenzfläche diffundieren und den Träger reduzieren. Hierdurch können Sub-Oxid-Spezies auf die Metall-Oberfläche gelangen. Diese Sub-Oxid-Spezies können die katalytischen Eigenschaften des Katalysators erheblich beeinflussen [132]. Es wird angenommen, dass die C-O-Bindung an der Grenzfläche der Sub-Oxid-Spezies (TiO_x) geschwächt wird. In Folge dieser CO-Aktivierung ist die Dissoziation erleichtert. Der elektronische und der SMSI-Effekt sind plausibel, da beide Effekte zu einer Aktivierung des CO-Moleküls führen und dadurch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beeinflussen können. Allerdings zeigen aktuelle Untersuchungen, dass nur Metall-Partikel kleiner 2 nm vom Träger elektronisch beeinflusst werden können [34,120]. Bartholomew et al. [131] geben eine Ni-Partikelgröße von 4 - 9 nm an. Anhand der Rh-Dispersionsdaten von Solymosi et al. [84] kann abgeschätzt werden, dass die Rh-Partikel größer als 4 nm sind. Ein elektronischer Effekt ist deshalb in beiden Untersuchungen unwahrscheinlich. Die höhere Aktivität der Katalysatoren mit TiO₂-Trägern könnte deshalb tatsächlich auf den SMSI-Effekt zurückzuführen sein. Allerdings kann hierdurch nicht der Unterschied zwischen den nicht-reduzierbaren Al₂O₃- und SiO₂-Trägern verstanden werden.

Die Diskussion zeigt, dass der Unterschied zwischen den Trägern bisher noch nicht ausreichend verstanden ist. Besonders der Unterschied zwischen den weitverbreiteten Al₂O₃- und SiO₂-Trägern ist unklar. Wenn der Unterschied nicht auf elektronische Effekte zurückzuführen ist, liegt die Vermutung nahe, dass die unterschiedliche Aktivität auf ein Grenzflächen-Effekt zurückzuführen ist. Der γ -Al₂O₃-Träger verfügt über lewis-saure Zentren und über Hydroxyl-Gruppen unterschiedlicher Brønsted-Azidität. Pan et al. [112] zeigen mit einer DFT-Rechnung, dass die Aktivierungsbarriere der CO₂-Dissoziation erheblich von den Hydroxyl-Gruppen an der Grenzfläche beeinflusst werden kann. Ein ähnlicher Effekt ist auch für die Dissoziation der HCO_a⁻ oder HOC_a⁻-Intermediate denkbar, welche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Da CO von den lewis-sauren Zentren adsorbiert wird, ist auch eine Aktivierung von CO an der Metall-Träger-Grenzfläche durch lewis-saure Zentren denkbar. Gegen den Einfluss von lewis-sauren Zentren könnte eingewendet werden, dass H₂O das Hauptprodukt in der Methanisierung ist. Traditionell wird angenommen, dass der γ -Al₂O₃-Träger nur im dehydratisierten Zustand lewis-sauer ist. Durch die Hydratisierung sollten die lewis-sauren Zentren inaktiv sein. Hiergegen lässt sich einwenden, dass γ -Al₂O₃ als lewis-saurer Katalysator auch in industriellen Prozessen, die unter feuchten

Bedingungen ablaufen, verwendet wird (Claus-Prozess: feuchter Einsatz; Dimethylether-Synthese: H₂O Hauptprodukt) [133]. Es wird vermutet, dass die Reaktanden die Hydroxyl-Gruppe von den lewis-sauren Zentren verdrängen können.

In der Untersuchung von Kowalczyk et al. [120] nimmt die Aktivität von Ru-Partikeln mit zunehmender Basizität der Träger ab. Die Abnahme wird mit einem elektronischen Effekt erklärt. Eine elektronische Wechselwirkung mit dem Träger ist möglich, da die Ru-Partikel bei Kowalczyk et al. kleiner als 2 nm sind. Da nur geringe Partikelgrößenunterschiede vorliegen, kann auch davon ausgegangen werden, dass der Partikelgrößeneffekt zu keiner Fehlinterpretation führt. Es wird angenommen, dass durch einen Elektronentransfer die Elektronendichte der Metall-Partikel erhöht wird [120]. Der Elektronentransfer nimmt mit zunehmender Basizität des Trägers zu [134]. Hierdurch kommt es zu einer stärkeren M-CO-Bindung, die eine Unterdrückung der H₂-Adsorption verursacht [134]. Die Abnahme der Aktivität mit zunehmender Basizität wird deshalb auf eine geringe H₂-Adsorption zurückgeführt. Kowalczyk et al. [120] betonen aber auch, dass eine trägerinduzierte Partikel-Morphologie den beobachteten Trend verursachen könnte. Die geringe Aktivität des Ru/C-Katalysators wird mit einer Blockierung der Ru-Oberfläche durch C-Atome des Trägers erklärt.

Der Literaturüberblick zeigt, dass TiO₂ und γ -Al₂O₃ als Träger für CO₂-Methanisierungskatalysator geeignet sind. Der SMSI-Effekt des TiO₂-Trägers ist allerdings nur schwer zu kontrollieren und kann auch zu negativen Effekten führen. Die Sub-Oxid-Spezies können zu einem erheblichen Verlust der katalytisch aktiven Metall-Oberfläche führen (bis hin zu einem vollständigen Einschluss der Metall-Partikel, „encapsulating“). In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage nach Langzeitstabilität von Ni/TiO₂-Katalysatoren in der CO₂-Methanisierung. Die Langzeitstabilität wurde in der Literatur bisher nicht eindeutig berücksichtigt. Bei dem γ -Al₂O₃-Träger ist neben der hohen Aktivität auch die Textur günstig. Während typische TiO₂-Träger eine BET-Oberfläche zwischen 25 - 100 m² g⁻¹ aufweisen, erreichen kommerziell erhältliche γ -Al₂O₃-Träger eine BET-Oberfläche zwischen 200 - 300 m² g⁻¹ [34]. Durch die höhere BET-Oberfläche, die Mesoporosität und das höhere Porenvolumen sollten sich höhere Metallbeladungen auf dem γ -Al₂O₃-Träger aufbringen lassen. In der Literatur wird auch eine hohe thermische Stabilität von γ -Al₂O₃ nachgewiesen [34,135]. Aus diesen Gründen sollte sich γ -Al₂O₃ besonders als Träger in der CO₂-Methanisierung eignen.

4.5.3 Einfluss der Partikelgröße

4.5.3.1 Partikelgrößen-Einfluss in der heterogenen Katalyse

Es ist bekannt, dass die Partikelgröße einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität vieler Reaktionen hat [136]. Die Frage nach dem Partikelgrößeneffekt ist gleichzeitig eine Frage nach den aktiven Zentren der katalytischen Reaktion. Der Partikelgrößeneinfluss ist somit eine der grundlegenden Fragestellungen der heterogenen Katalyse. Erste Versuche zum Partikelgrößeneinfluss wurden bereits in den 30er Jahren durchgeführt [136]. Ende der 60er Jahre erlangte der Partikelgrößeneffekt eine breitere Aufmerksamkeit [137]. Die Terminologie „struktur-empfindlich“ und „struktur-unempfindlich“ wurde von Boudart eingeführt [138] und ist wie folgt definiert [139]: Struktur-unempfindlich ist eine Reaktion, wenn „die TOF unter konstanten Bedingungen nicht oder nur geringfügig von der Oberflächen-Kristallanisotropie abhängt, welche durch die Variation der Größe von Cluster oder Einkristallen verschiedener Oberflächen zum Ausdruck kommt“.

Bei struktur-empfindlichen Reaktionen werden drei unterschiedliche Abhängigkeiten beobachtet [136]:

- (1) Strukturempfindlichkeit mit positiven Partikelgrößeneffekt: Die TOF nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu.
- (2) Strukturempfindlichkeit mit negativen Partikelgrößeneffekt: Die TOF nimmt mit abnehmender Partikelgröße ab.
- (3) Die TOF durchläuft mit zunehmender Partikelgröße ein Maximum.

Hierbei drängt sich die Frage nach den physikalischen Ursachen der unterschiedlichen Partikelgrößenabhängigkeit auf. Traditionell wurde die Strukturempfindlichkeit entweder mit geometrischen oder mit elektronischen Effekten erklärt. Der elektronische Effekt ist, dass das d-Band-Zentrum mit abnehmender Koordinationszahl (offenere Oberflächen, kleinere Partikel) ansteigt [40]. Hierdurch nimmt die elektronische Wechselwirkung mit den adsorbierten Molekülen zu [40]. Der geometrische Effekt ist, dass die Anzahl der Ecken-, Kanten-, Stufenatomen und das Verhältnis verschiedener Oberflächen von der Partikelgröße abhängen [39,136,137,140]. Hierdurch sind an kleineren Partikeln andere Bindungskonfigurationen der adsorbierten Moleküle möglich. Da sich bei einer Abnahme der Partikelgröße die elektronische Struktur und die Geometrie gleichzeitig ändern, können die

geometrischen Effekte nur schwer von den elektronischen Effekten getrennt werden [40,140]. In dem hervorragenden „Tutorial Review“ von Nørskov et al. [40] wird eine Methode vorgestellt, mit der sich die geometrischen Einflüsse von den elektronischen Einflüssen trennen lassen.

Theoretische und experimentelle Methoden zeigen, dass die elektronische Struktur nicht mehr von der Partikelgröße abhängt, wenn die Partikel größer als 5 nm sind [136]. Weiterhin haben Metall-Träger-Wechselwirkungen nur einen Einfluss auf die elektronische Struktur, wenn die Metall-Partikel kleiner als 2 nm sind [34]. Diese Überlegungen zeigen, dass der Partikelgrößeneinfluss bei Metall-Partikeln größer als 5 nm hauptsächlich auf geometrische Effekte zurückzuführen ist.

Eine Strukturempfindlichkeit wird überwiegend bei Reaktionen mit N-N-, N-O-, O-O-, C-O- oder C-C-Bindungsbrüchen/-bildungen beobachtet [40]. Bei Bindungsbrüchen/-bildungen, an denen H-Atome beteiligt sind, hängen die Reaktionen hingegen nur geringfügig von der Oberflächengeometrie ab [40]. Der von Nørskov et al. [40] erarbeitete Stand des Wissens kann wie folgt zusammengefasst werden: Das Ausmaß der geometrischen Effekte hängt von der Ausdehnung des Übergangszustandes ab:

- Bei einem N-N-Bindungsbruch weist der Übergangszustand eine große räumliche Ausdehnung auf. Auf offenen Oberflächen kann der ausgedehnte Übergangszustand durch eine größere Anzahl an Metallatome stabilisiert werden als auf dichtgepackten Oberflächen. Hierdurch wird die N-N-Bindungsspaltung an offenen Oberflächen energetisch günstiger und die Reaktion damit struktur-empfindlich.
- Durch die kurzen X-H-Bindungen ist der Übergangszustand eines X-H-Bindungsbruchs nur wenig ausgedehnt (X = C, O, N ...). Der Übergangszustand kann deshalb immer nur von einem Oberflächenatom stabilisiert werden, unabhängig davon, ob eine offene oder eine geschlossene Oberfläche vorliegt. Hierdurch sind Reaktionen mit X-H-Bindungsbrüchen struktur-unempfindlich.

Zur Abschätzung des geometrischen Einflusses bei katalytischen Reaktion wurde vorgeschlagen, die „relative Aktivität“ (umgesetzte Moleküle pro Metallmasse pro Zeiteinheit) mit der Partikelgröße zu korrelieren [41,42]. Mit einer geometrischen Überlegung kann die relative Häufigkeit der verschiedenen Oberflächenatome abgeschätzt werden: Die gering koordinierten Oberflächenatome an Ecken und Knickstellen sind Punktdefekte und damit

nulldimensional [41]. Aus diesem Grund ändert sich die Anzahl dieser Atome bei einer Variation des Partikeldurchmessers nicht. Die Häufigkeit hängt somit nicht von der Partikelgröße, sondern nur von der Partikelanzahl ab. Für eine gegebene Metallmasse ist die Partikelanzahl proportional zu $1/d^3$. Kanten und Stufen sind eindimensional [41], wodurch Oberflächenatome an Kanten, Stufen und dem Perimeter mit $1/d^2$ von der Partikelgröße abhängen [41,42]. Da Flächen zweidimensional sind [41], ist die Anzahl der Oberflächenatome umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser ($1/d$) [65].

Entsprechend der Dimension N der aktiven Zentren ist die Abhängigkeit der „relativen Aktivität“ (rA) proportional zu $1/d^{(3-N)}$ [41,42] (Gleichung (7)). Durch eine doppellogarithmische Auftragung der relativen Aktivität gegen den reziproken Partikeldurchmesser kann die Dimension des aktiven Zentrums anhand der Steigung ermittelt werden:

$$rA \propto \left(\frac{1}{d}\right)^x \Rightarrow \log(rA) \propto x \log\left(\frac{1}{d}\right) \quad (7)$$

$$x = 3 - N; N = \text{Dimension der aktiven Zentren.}$$

Entsprechend gilt:

$x = 3$: Aktive Zentren sind die Atome an Ecken und Knickstellen.

$x = 2$: Aktive Zentren sind die Atome an Kanten, Stufen und dem Perimeter.

$x = 1$: Aktive Zentren sind alle Atome an der Oberfläche.

Nørskov et al. [40] haben diesen Ansatz weiterentwickelt und den „Grad der Strukturempfindlichkeit“ zur Klassifizierung der Strukturabhängigkeit von katalytischen Reaktionen eingeführt. Für die Geschwindigkeit von Elementarreaktionen an Oberflächen mit aktiven Zentren unterschiedlicher Geometrie gilt (Gleichung (8)):

$$r = \sum_i r_i = \sum_i H_i A_i e^{\frac{-E_{A,i}}{k_B T}} \quad (8)$$

Hierbei ist H_i die relative Häufigkeit eines aktiven Zentrums mit der Geometrie i , A_i der präexponentielle Faktor, $E_{A,i}$ ist die Aktivierungsenergie der Reaktion am aktiven Zentrum mit der Geometrie i , T ist die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante.

Die Strukturabhängigkeit einer katalytischen Reaktion lässt sich durch die Abhängigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit r pro Metall-Oberfläche und der Partikelgröße d ausdrücken (Gleichung (9)):

$$\alpha = -\frac{d \ln r}{d \ln d} \quad (9)$$

Wenn alle Oberflächenatome die aktiven Zentren darstellen, ist die Reaktion struktur-unempfindlich und es gilt: $\alpha = 0$. Ein größerer Wert für α bedeutet, dass die Reaktion an aktiven Zentren mit einer bestimmten Geometrie abläuft. Somit definiert der Wert von α den „Grad der Strukturempfindlichkeit“. Mit Gleichung (9) unter Berücksichtigung von Gleichung (8) kann der Beitrag der verschiedenen „Oberflächen-Geometrien“ wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{d \ln r}{d \ln d} = -\frac{d}{r} \frac{dr}{dd} = -\frac{d}{r} A \sum_i \frac{d H_i}{dd} e^{\frac{-E_{A,i}}{kT}} = -\frac{d}{r} A \sum_i \frac{H_i}{H_i} \frac{d H_i}{dd} e^{\frac{-E_{A,i}}{kT}} \\ &= -\sum_i \frac{r_i}{r} \frac{d \ln H_i}{d \ln d} = \sum_i \frac{r_i}{r} \left(-\frac{d \ln H_i}{d \ln d} \right) = \sum_i \frac{r_i}{r} \alpha_i \end{aligned} \quad (10)$$

Hierbei gibt α_i Aufschluss über die Dimension N der aktiven Zentren (Gleichung (11)). Der Hauptunterschied zu Andersson et al. [42] besteht demnach darin, dass die „relative Aktivität“ nicht mehr auf die Masse, sondern auf die Oberfläche des Metalls bezogen wird.

$$\alpha_i = 2 - N \quad (11)$$

4.5.3.2 Partikelgrößen-Einfluss in der CO₂-Methanisierung

In dem aktuellsten Review zur CO₂-Methanisierung (2018) wird die Auffassung vertreten, dass „die Partikelgröße die kinetischen Parameter der CO₂-Hydrierung stark beeinflusst“ [24]. Als experimenteller Beleg für die Strukturempfindlichkeit von Ni-Katalysatoren wird nur die Untersuchung von Wu et al. aufgeführt [79]. Diese Auffassung repräsentiert die weitverbreitete Meinung, dass die CO₂-Methanisierung eine struktur-empfindliche Reaktion ist. Wird nach experimentellen Belegen für diese Auffassung gesucht, lassen sich nur wenig direkte experimentelle Untersuchungen finden. Dass die CO₂-Methanisierung als struktur-empfindliche Reaktion gilt, obwohl fast keine experimentellen Untersuchungen existieren, ist mit dem Bezug auf die CO-Methanisierung zu erklären: Die CO-Methanisierung gilt mittlerweile als eindeutig struktur-empfindliche Reaktion. Da die CO-Dissoziation auch in der CO₂-Methanisierung als der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt angesehen wird, sollte die CO₂-Methanisierung die gleiche Strukturabhängigkeit aufweisen. Des Weiteren gibt es starke theoretische Argumente für die Strukturempfindlichkeit der CO₂-Methanisierung, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein C-O-Bindungsbruch ist (siehe vorhergehende Diskussion).

In der Untersuchung von Wu et al. [79], welche als einziger Beleg für die Strukturempfindlichkeit der CO₂-Methanisierung in dem Review von Li et al. [24] angegeben wird, werden nur zwei Ni/SiO₂-Katalysatoren untersucht. An einem 0,5 Ma.-% Ni/SiO₂-Katalysator wird eine höhere TOF als an einem 10 Ma.-% Ni/SiO₂-Katalysator erhalten. Mittels XRD wird nur die Kristallitgröße des 10 Ma.-% Ni/SiO₂-Katalysator ermittelt ($\bar{d}_K(\text{Ni}) = 9 \text{ nm}$). Des Weiteren werden die Ni-Oberflächen mittels CO-Chemisorption bestimmt. Doch gerade bei geringen Metallbeladungen ist eine CO-Chemisorptionsmessung zur Bestimmung der Ni-Oberfläche ungeeignet (vgl. Kap. 4.3). Bartholomew und Pannell empfehlen aufgrund einer umfangreicher Chemisorptionsuntersuchung Ni-Oberflächen nicht mit CO-Chemisorptionsmessungen zu bestimmen, da die Ergebnisse der CO- und der H₂-Chemisorption an einem 0,5 Ma.-% Ni/Al₂O₃-Katalysator um den Faktor 28 voneinander abweichen. Die Ergebnisse von Wu et al. [79] sind demnach nicht aussagekräftig, da die Partikelgröße nicht bestimmt wird und die Ni-Oberflächenbestimmung nicht belastbar ist.

In der Literatur lassen sich drei weitere Untersuchungen zur CO₂-Methanisierung finden, in welchen ein struktur-empfindliches Verhalten an Ni-Katalysatoren angenommen wird [129,141,142]. Kesavan et al. [129] untersuchten den Partikelgrößeneffekt an unterschiedlich hergestellten 10 Ma.-% Ni/YSZ-Katalysatoren (YSZ: mit Ytterbium

stabilisiertes ZrO_2). Bei einer konstanten modifizierten Verweilzeit wird der Umsatz bestimmt. An den Katalysatoren mit den kleinsten Ni-Partikeln wird der größte Umsatz erhalten (TEM: $\bar{d}_p(\text{Ni}) = 19 - 46 \text{ nm}$). Kesavan et al. schlussfolgern, dass die katalytische Aktivität von der Partikelgröße abhängt. Allerdings wird die Ni-Oberfläche der Katalysatoren nicht bestimmt. Ohne eine akkurate Bestimmung der Ni-Oberfläche sind keine belastbaren Aussagen zum Partikelgrößeneinfluss möglich. Die Abhängigkeit zwischen dem Umsatz und der Partikelgröße wird vermutlich deshalb erhalten, weil bei einer konstanten Metallbeladung eine geringere Partikelgröße mit einer höheren Dispersion gleichbedeutend ist. Die Katalysatoren mit kleineren Partikeln sollten deshalb eine größere Ni-Oberfläche aufweisen, welche zu einem höheren Umsatz führt. Die Untersuchungen von Wu et al. [79] und Kesavan et al. [129] sind aufgrund der unklaren Charakterisierung nicht zur Beurteilung der Strukturabhängigkeit geeignet.

He et al. [141] untersuchten den Partikelgrößeneinfluss an zwei unterschiedlich aktivierten co-gefällten 20 Ma.-% Ni- Al_2O_3 -Katalysatoren ($\bar{d}_p(\text{Ni}) = 5$ und 7 nm) und an einem imprägnierten 20 Ma.-% Ni/ Al_2O_3 -Katalysator ($\bar{d}_p(\text{Ni}) = 14 \text{ nm}$). Die Ergebnisse deuten auf einen Partikelgrößen-effekt hin, da die TOF mit abnehmender Partikelgröße zunimmt. Aufgrund der geringen Probenanzahl und der unterschiedlichen Präparationsmethode können auch andere Effekte die unterschiedliche TOF verursachen. In einer Untersuchung von Vogt et al. [142] wird der Partikelgrößeneinfluss an Ni/ SiO_2 -Katalysatoren untersucht. Die mittleren Partikeldurchmesser $\bar{d}_p(\text{Ni})$ liegen zwischen 1 und 6 nm . Bei 5 und 20 bar wird an der Probe mit den größten Ni-Partikeln (6 nm) eine deutlich geringere TOF erhalten. Die TOF der anderen Proben ($1 - 4 \text{ nm}$) weichen bei $5 - 20 \text{ bar}$ nicht erkennbar voneinander ab. Vogt et al. nehmen deshalb an, dass die CO_2 -Methanisierung eine struktur-empfindliche Reaktion ist. Kritisch gesehen spricht allerdings nur die Probe mit einer Ni-Partikelgröße von 6 nm für ein struktur-empfindliches Verhalten. Wären die gering koordinierten Oberflächenatome die aktiven Zentren, sollte die TOF mit abnehmendem Partikeldurchmesser größer werden. Die annähernd konstante TOF an Partikeln kleiner als 4 nm wird damit erklärt, dass die Strukturempfindlichkeit von vielen physikalischen Effekten abhängt (z. B. elektronischen Effekten) [142].

Es existiert eine Untersuchung, bei welcher ein struktur-unempfindliches Verhalten beobachtet wird [31]. Koschany et al. [31] bestimmten zwar nicht direkt den Partikelgrößeneinfluss, allerdings wurde die Massen-Zeit-Ausbeute von fünf co-gefällten Katalysatoren untersucht ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}} = 0,2 - 5$). Die Massen-Zeit-Ausbeute hängt linear von der

Ni-Oberfläche ab, obwohl die Proben unterschiedliche Partikelgrößen aufweisen ($\bar{d}_p(\text{Ni}) = 16 - 32 \text{ nm}$). Die Untersuchung von Koschany et al. kann allerdings nicht als Argument für ein struktur-unempfindliches Verhalten der CO₂-Methanisierung angeführt werden, da die Partikelgrößenbestimmung nicht belastbar ist. Koschany et al. [31] bestimmen den mittleren Partikeldurchmesser mittels Chemisorptionsmessung, ohne dabei den Reduktionsgrad zu bestimmen. Da die co-gefällten Proben kalziniert und nur bei 485 °C reduziert werden, könnte ein geringer Reduktionsgrad, speziell bei den kleinen $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen, vorliegen.

Die Diskussion zeigt, dass die experimentellen Ergebnisse zum Partikelgrößeneinfluss in der CO₂-Methanisierung teilweise nicht belastbar sind [31,79,129]. Auch die belastbaren Untersuchungen [141,142] sind keine überzeugenden Argumente für eine Strukturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung, da entweder eine sehr geringe Probenanzahl vorliegt [141] oder nur schwache Indizien für eine Strukturabhängigkeit beobachtet werden [142]. Hierdurch wird deutlich, dass die Frage nach dem Partikelgrößeneinfluss in der CO₂-Methanisierung zum derzeitigen Stand nicht anhand der Literatur beantwortet werden kann.

Neben den experimentellen Ergebnissen ist die Analogie zur CO-Methanisierung ein Argument für die Strukturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung. Dass die CO-Methanisierung eine struktur-empfindliche Reaktion ist, hat sich in den letzten 20 Jahren, vor allem aufgrund theoretischer Untersuchungen, durchgesetzt [44,110]. Vor dem Jahre 2000 wurde noch mehrheitlich davon ausgegangen, dass die CO-Methanisierung an Ni eine struktur-unempfindliche Reaktion ist: Im Standardwerk der Oberflächenwissenschaft von Somorjai wird die CO-Methanisierung in der ersten Auflage (1994) als struktur-unempfindliche Reaktion aufgeführt [143]. In der neueren Auflage (2010) wird keine Aussage mehr über die Strukturempfindlichkeit der CO-Methanisierung getroffen. Auch in anderen Lehrbüchern wird die CO-Methanisierung als struktur-unempfindliche Reaktion aufgeführt [34]. Die Reviews von Boudart und McDonald [144] (1984) und Riberio et al. (1997) [35] kommen zu dem Schluss, dass die CO-Methanisierung an Ni struktur-unempfindlich ist. Che und Bennett betonen in einem Review von 1989, dass die CO-Methanisierung mit ziemlicher Sicherheit eine struktur-empfindliche Reaktion ist und einen negativen Partikelgrößeneffekt aufweist (abnehmende TOF mit abnehmendem Partikeldurchmesser) [136]. Che und Bennett führen nur Untersuchungen auf, in denen ein struktur-empfindliches Verhalten beobachtet wird, während Riberio et al. [35] nur Untersuchungen mit struktur-unempfindlichem Verhalten zeigen. Theoretische Untersuchungen [42] und Reviews zu theoretischen Untersuchungen [110] legen

wiederum einheitlich ein struktur-empfindliches Verhalten mit einem positiven Partikelgrößeneffekt nahe (größere TOF an offenen Oberflächen und kleineren Partikeln).

Auch wenn bei den experimentellen Untersuchungen widersprüchliche Beobachtungen vorliegen, deutet die Mehrheit der experimentellen Untersuchungen auf ein struktur-unempfindliches Verhalten hin: In Untersuchungen der Oberflächenwissenschaft an genau definierten Ni-Einkristallobereflächen wird ein struktur-unempfindliches Verhalten der CO-Methanisierung beobachtet: An der „offenen“ Ni(100)-Einkristalloberefläche wird eine vergleichbare TOF wie an der „geschlossenen bzw. dichtgepackten“ Ni(111)-Einkristalloberefläche erhalten [145,146,147]. Auch an genau definierten Modellkatalysatoren wird ein struktur-unempfindliches Verhalten beobachtet: Die TOF zeigt keine deutliche Änderung bei einer Zunahme des Partikeldurchmessers von Ni-Partikeln auf einem SiO₂-Film [148] und einem Al₂O₃-Film [149]. Ribeiro et al. [35] führen eine Vielzahl an Untersuchungen auf, in denen die CO-Methanisierung ein struktur-unempfindliches Verhalten an Ni/SiO₂- und Ni/Al₂O₃-Trägerkatalysatoren zeigt. Bartholomew et al. [131] nehmen an, dass das in anderen Untersuchungen beobachtete struktur-empfindliche Verhalten von unterschiedlichen Reduktionsgraden bzw. Metall-Träger-Wechselwirkungen verursacht wird. Es wird betont, dass die Abweichungen vermutlich nicht auf die unterschiedliche Partikelgröße zurückzuführen sind [131]. Andersson et al. [42] beobachteten wiederum ein struktur-empfindliches Verhalten an einem Ni-Trägerkatalysator ($w_{Ni} = 22 \%$; MCR2X-Katalysator, HaldorTopsøe). Hierbei wird ein Grad der Strukturempfindlichkeit von $\alpha = 1,6$ bestimmt. Der Grad der Strukturempfindlichkeit deutet darauf hin, dass Stufen- oder Eckenatome die aktiven Zentren darstellen.

Die Diskussion zeigt, dass sich die experimentellen Untersuchungen widersprechen, aber die deutliche Mehrheit für ein struktur-unempfindliches Verhalten spricht. Es stellt sich deshalb die Frage, weshalb die vielen überzeugenden theoretischen Untersuchungen nicht mit den experimentellen Untersuchungen übereinstimmen. Es muss überlegt werden, welcher Effekt bei den Experimenten das struktur-empfindliche Verhalten verdecken könnte. Metall-Träger-Wechselwirkungen können nicht für das struktur-unempfindliche Verhalten verantwortlich sein, da das struktur-unempfindliche Verhalten auch an definierten Ni-Einkristallobereflächen beobachtet wird [145,146,147]. Es ist möglich, dass Kohlenstoff-Ablagerungen eine Strukturabhängigkeit verdecken [150]. Das beobachtete struktur-unempfindliche Verhalten der CO-Methanisierung an Ni(100)- und Ni(111)-Oberflächen wird von Hirano und Tanaka [150] mit der Bildung von Kohlenstoff-Ablagerungen erklärt. Diese

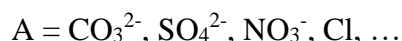
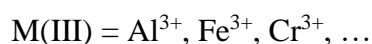
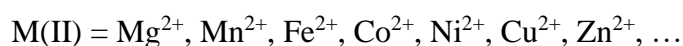
Erklärung wurde angezweifelt, da sich Kohlenstoff nicht wie Schwefel selektiv an gering koordinierte Oberflächenzentren anlagert, sondern eher inselförmig an ebenen Stellen auf der Ni-Oberfläche vorliegt [42]. Andersson et al. [42] spekulierten, dass Defektstellen an den Einkristalloberflächen die tatsächlichen aktiven Zentren darstellen. Das struktur-unempfindliche Verhalten wird damit erklärt, dass an den unterschiedlichen Einkristalloberflächen eine konstante Defektstellendichte vorliegt. Allerdings wird damit nicht erklärt, weshalb an Modell- und Trägerkatalysatoren ein struktur-unempfindliches Verhalten beobachtet wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die experimentellen Literaturergebnisse keine Schlussfolgerungen zur Strukturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung zulassen. Das stärkste Argument für die Strukturempfindlichkeit der CO₂-Methanisierung ist der Analogieschluss zur CO-Methanisierung. Doch auch die Diskussion der Literaturergebnisse zur Strukturempfindlichkeit der CO-Methanisierung zeigt deutlich, dass die Strukturabhängigkeit der CO-Methanisierung bei weitem noch nicht geklärt ist.

4.6 Wechselwirkung zwischen NiO und Al₂O₃

4.6.1 Wechselwirkung zwischen NiO und Al₂O₃ bei einer Co-Fällung

Die gleichzeitige Fällung von Metall-Ionen verschiedener Elemente wird als Co-Fällung bezeichnet. In bestimmten Fällen werden Komponenten gebildet, in denen die verschiedenen Metall-Ionen gemischt vorliegen [151]. Ein Beispiel hierfür sind Feitknecht-Komponenten, welche die folgende Zusammensetzung aufweisen (Gleichung (12)) [152]:



Die Struktur der Feitknecht-Komponenten ist der Struktur des Minerals Hydrotalkit ähnlich (Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O). Aus diesem Grund werden die Feitknecht-Komponenten in der Literatur mittlerweile häufiger als hydrotalkitähnliche Komponenten bezeichnet [152]. In den hydrotalkitähnlichen Komponenten befinden sich die Metall-Ionen zwischen zwei Lagen von OH⁻-Ionen und bilden dadurch eine Doppelhydroxid-Schicht [153]. Die

Doppelhydroxid-Schichten sind parallel zueinander gestapelt. Zwischen den Doppelhydroxid-Schichten befinden sich Anionen, welche die Überschussladung der Doppelhydroxid-Schichten ausgleichen (Abb. 5).

Zum ersten Mal wurden co-gefällte Ni-Al₂O₃-Katalystoren für Hydrierreaktionen im Jahr 1924 von Zelinsky hergestellt [154]. Die Diffraktogramme der co-gefällten hydrotalkitähnlichen Ni-Al-Komponenten sind dem Mineral „Takovit“ ähnlich, welches die chemische Zusammensetzung von Ni₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O aufweist [155]. Herausragende Untersuchungen, die maßgeblich zum Verständnis von co-gefällten Ni-Al₂O₃-Katalystoren beigetragen haben, wurden von Puxley et al. [154] und Krussink et al. [155,161] veröffentlicht. In der Untersuchung von Krussink et al. zeigte sich, dass bei einem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis zwischen 1 und 5,7 ausschließlich takovitähnliche Komponenten gebildet werden. Ist das $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis kleiner als eins, werden zusätzlich reine Al-Komponenten (Al(OH)₃; AlOOH) gebildet. Bei einem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis größer als 5,7 wird neben der takovitähnlichen Komponente zusätzlich Nickelhydroxid (Ni(OH)₂) gebildet.

Das $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der Doppelhydroxid-Schicht hat einen Einfluss auf die zweidimensionale Ausdehnung der Doppelhydroxid-Schichten und den Abstand zwischen den parallel gestapelten Doppelhydroxid-Schichten [153]. Innerhalb der Doppelhydroxid-Schicht nimmt der mittlere Kationenabstand mit zunehmendem Ni²⁺-Anteil zu. Dies liegt daran, dass die Ni²⁺-Ionen (Ionenradius: 0,072 nm) größer als die Al³⁺-Ionen (Ionenradius: 0,050 nm) sind [152,155]. Auch der Abstand zwischen den Doppelhydroxid-Schichten ist abhängig von der Zusammensetzung der Doppelhydroxid-Schichten: Durch eine Zunahme der Ni²⁺-Ionen wird der Al³⁺-Anteil kleiner und die Ladungsdichte damit geringer. Aufgrund der geringeren elektrostatischen Anziehung zwischen den Doppelhydroxid-Schichten und den Carbonat-Ionen zwischen den Schichten wird der Abstand größer [156].

Beim Kalzinieren der takovitähnlichen Komponenten werden die Doppelhydroxid-Schichten zu Mischoxiden umgesetzt. Hierbei tritt zuerst eine reversible Dehydratisierung auf (T < 250 °C). Bei über 250 °C kommt es zu einer irreversiblen Dehydroxylierung und einer Decarboxylierung (T < 400 °C) [155]. Alzamora et al. [161] gehen von der Bildung einer nickelreichen Oxid-Phase (Ni(Al)O_x) und einer aluminiumreichen Oxid-Phase (Al(Ni)O_x) aus (Abb. 5). In der nickelreichen Oxid-Phase befinden sich Al³⁺-Ionen im NiO-Gitter. Bei der aluminiumreichen Oxid-Phase liegen Ni²⁺-Ionen im Al₂O₃-Gitter vor. Im Röntgendiffraktogramm der Ni(Al)O_x-Spezies sind die Reflexe gegenüber den Reflexen von reinem NiO zu größeren Beugungswinkeln verschoben. Dies wird damit erklärt, dass die

Al^{3+} -Ionen zu einer Kontraktion des NiO-Gitters führen [157,158]. Die Reflexe der $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Phase befinden sich bei kleineren Beugungswinkeln als die Reflexe von reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, da die Ni^{2+} -Ionen zu einer geringen Aufweitung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gitter führen [159,160]. Ist die Kalzinierungstemperatur höher als $700\text{ }^\circ\text{C}$, tritt eine Entmischung auf, wodurch reines NiO und kristallines NiAl_2O_4 gebildet werden (Abb. 5).

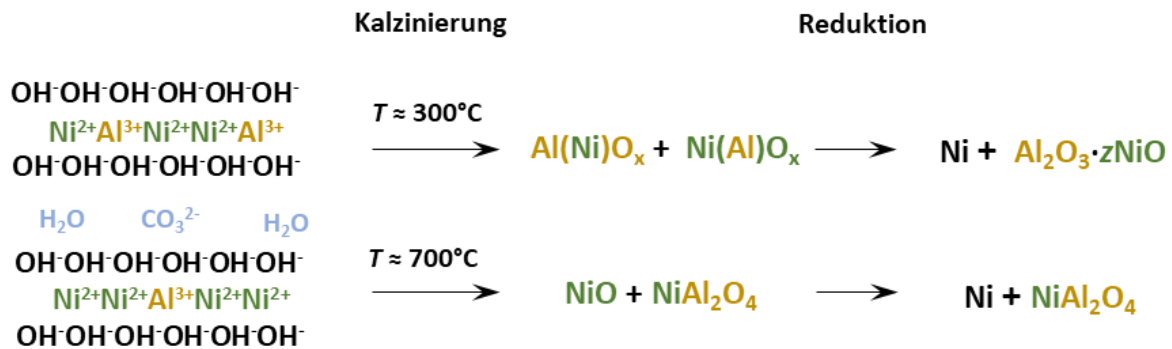


Abbildung 5: Verschiedene Schritte bei der Herstellung von co-gefällten Ni-Al₂O₃-Katalysatoren und der dabei entstehenden Ni-Spezies (nach Alzamora et al. [161]).

In der Reduktion werden aus den $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies Ni-Partikel gebildet (Abb. 5). Alzamora et al. [161] nehmen an, dass die Größe der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Partikel direkt mit der Größe der Ni-Partikel korreliert. Puxley et al. [154] gehen davon aus, dass bei der Reduktion der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies AlO_x -Partikel gebildet werden, die in den Ni-Kristalliten eingeschlossen vorliegen. Nach Alzamora et al. [161] liegen diese AlO_x -Partikel eher auf der Oberfläche der Ni-Partikel vor. Dies wird damit erklärt, dass die Al^{3+} -Ionen bei der Reduktion an die Oberfläche der Ni-Partikel diffundieren und dort eine AlO_x -Spezies bilden. Auf Grundlage einer thermodynamischen Betrachtung nimmt Zieliński an, dass sich die AlO_x -Spezies bevorzugt an den Ecken und Kanten der Ni-Partikel anlagern [162]. Weiter stellt Zieliński ein Modell für reduzierte co-gefällte Ni-Al₂O₃-Katalysatoren vor, in dem angenommen wird, dass die AlO_x -Partikel sowohl in den Ni-Partikeln eingeschlossen sind als auch auf der Oberfläche vorliegen (Abb. 6) [81].



Abbildung 6: Modell von Zieliński für reduzierte co-gefällte Ni-Al₂O₃-Katalysatoren (nach [81]).

Zwischen den Ni-Partikeln liegen reine Al_2O_3 - bzw. $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Partikel vor. In verschiedenen Untersuchungen wird die hohe thermische Stabilität von co-gefällten Ni- Al_2O_3 -Katalysatoren damit erklärt, dass die AlO_x -Spezies auf der Oberfläche der Ni-Partikel dem Sintern entgegenwirken [152,161,163]. In neueren Untersuchungen wurden AlO_x -Spezies auf den Ni-Partikeln direkt mittels HRTEM-Messungen nachgewiesen [75,164].

4.6.2 Wechselwirkung zwischen NiO und dem Al_2O_3 -Träger

Zur Herstellung von Ni/ Al_2O_3 -Katalysatoren wird ein Ni-Präkursor auf einem Al_2O_3 -Träger aufgebracht. Mittlerweile sind über 15 Al_2O_3 -Phasen bekannt [135], wobei nur die Modifikationen α , γ und η eine wichtige Bedeutung für die Katalyse haben [36]. In der γ -Modifikation ist Al_2O_3 ein hervorragendes Trägermaterial: Aufgrund der mesoporösen Struktur hat γ - Al_2O_3 eine hohe BET-Oberfläche und ein hohes Porenvolumen (vgl. Tab. 4). Zusätzlich weist γ - Al_2O_3 eine hohe thermische Stabilität auf und verfügt über Brønsted-saure, Lewis-saure und Brønsted-basische Hydroxyl-Gruppen.

Tabelle 4: Eigenschaften von γ - Al_2O_3 .

Eigenschaft		Quelle
BET-Oberfläche	50 - 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	[34]
Mittlerer Porendurchmesser	5 - 15 nm	[34]
Porenvolumen	0,6 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	[34]
PZC	pH = 7,6 - 8,6	[165]
Hydroxyl-Gruppendichte	12 - 18 OH nm^{-2}	[133,166,167]
Brønsted-Azidität	mittel-stark (aktiv: Isomerisierung, inaktiv: Cracken)	[133]
Brønsted-Basizität	Adsorption von CO, CO_2 , Nitrilen, Pyridin	[133]
Lewis-saure Zentrendichte	gesamt: 0,5 nm^{-2} , stark: 0,1 nm^{-2}	[133]

Die γ - Al_2O_3 -Phase ist eine metastabile Al_2O_3 -Modifikation, welche bei der thermischen Umwandlung von Böhmit (AlOOH) zur thermodynamisch-stabilen α - Al_2O_3 -Modifikation auftritt (vgl. Abb. 7). Eine scharfe Definition von γ - Al_2O_3 ist schwierig [135], weshalb in dem herausragenden Übersichtsartikel von Busca [133] γ - Al_2O_3 pragmatisch als das direkte Abbauprodukt von Böhmit definiert wird.

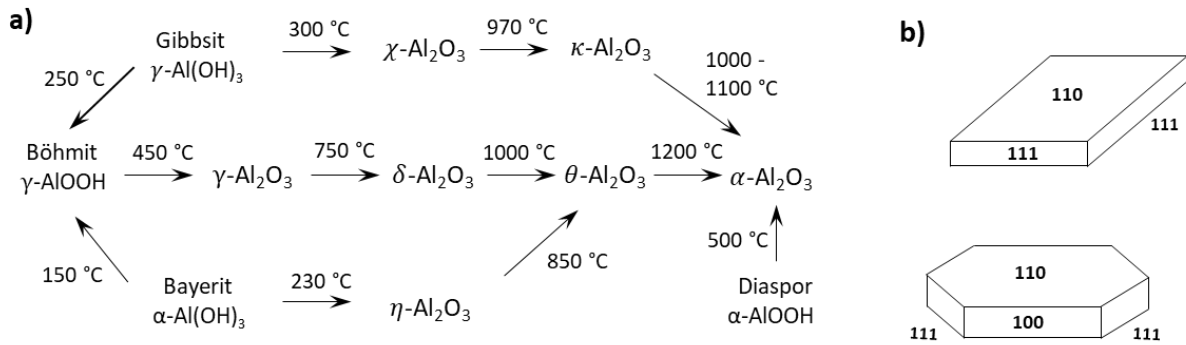


Abbildung 7: a) Schematische Darstellung der Umwandlung von Aluminiumhydroxiden ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Aluminiumoxyhydroxiden (AlOOH) und Aluminiumoxiden (Al_2O_3) [133]. Für eine detaillierte Darstellung inklusive Feuchtigkeits-, pH-, Heizraten-, morphologischen und Druck-Einflüssen auf die Umwandlungen sowie für einen genauen Bereich der Umwandlungstemperatur siehe [135]; b) rhombische (oben) und lamellare (unten) Morphologie der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel.

Für die Diskussion der Metall-Träger-Wechselwirkungen ist die Oberflächenstruktur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers von Interesse. Die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel haben für gewöhnlich eine lamellare und rhombische Geometrie (Abb. 7), wodurch die (110)-Oberfläche den größten Anteil an der Gesamtoberfläche hat: Verschiedene Untersuchungen legen nahe, dass die (110)-Oberfläche einen Anteil zwischen 83 und 90 % hat [167]. Nach Knözinger und Ratnasamy [168] kommt die (110)-Oberfläche in zwei verschiedenen Schichten vor (Abb. 8) [167,169].

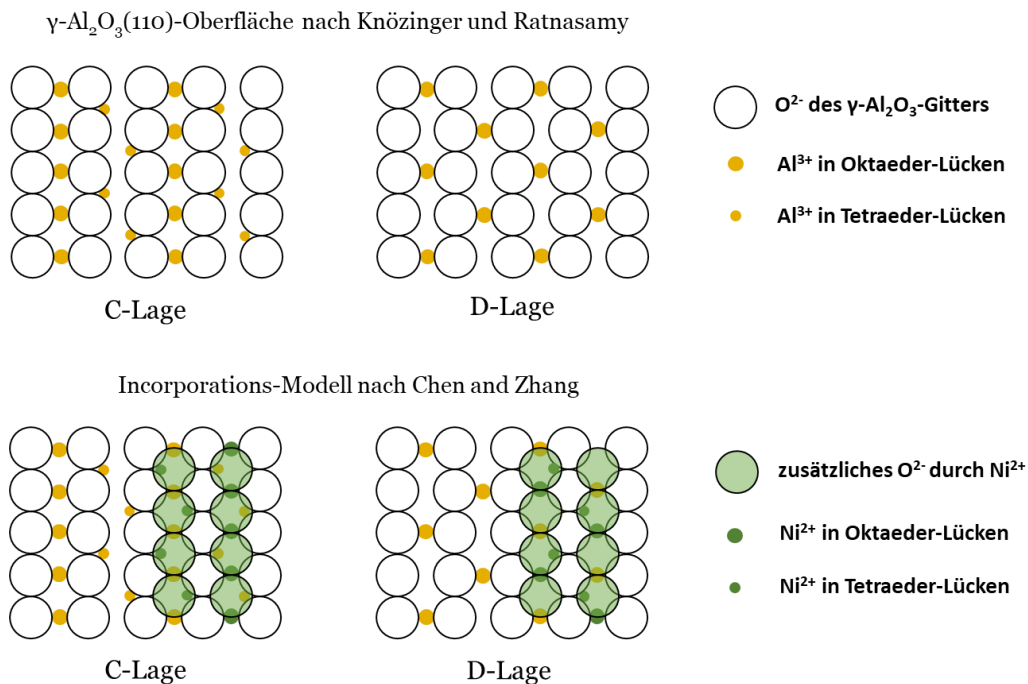


Abbildung 8: Modell der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ -Oberfläche nach Knözinger und Ratnasamy [168] und das Incorporations-Modell von Chen und Zhang [167].

Wu und Hercules [71] zeigen, dass Ni^{2+} -Ionen in die Tetraeder- und Oktaeder-Lücken der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche diffundieren können. Die Diffusion in die Oktaeder-Lücken ist im Vergleich zur Diffusion in die Tetraeder-Lücken energetisch begünstigt. Es wird angenommen, dass die Ni^{2+} -Ionen zuerst in die Oktaeder-Lücken und anschließend, bei ausreichend hoher Temperatur, in die Tetraeder-Lücken diffundieren. In den Tetraeder-Lücken sind die Ni^{2+} -Ionen deutlich schwerer zu reduzieren als in den Oktaeder-Lücken. Durch die Diffusion der Ni^{2+} -Ionen in die Tetraeder- und Oktaeder-Lücken entsteht eine $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Spezies, welche auch als Oberflächen-Nickelaluminat bezeichnet wird [170].

Basierend auf diesen Erkenntnissen entwickelten Chen und Zhang [167] das Incorporations(IC)-Modell. Anhand des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächenmodells von Knözinger und Ratnasamy werden die Tetraeder- und Oktaeder-Lücken abgeschätzt, welche für Ni^{2+} -Ionen zugänglich sind. Hierbei bestimmten Chen und Zhang einen Wert zwischen 9 und 9,8 Ni^{2+} -Ionen pro nm^2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche [167]. In den Tetraeder- und Oktaeder-Lücken liegen die Ni^{2+} -Ionen „atomar“ dispergiert vor. Aus diesem Grund wird die Aufnahmekapazität der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche als Dispersionskapazität bezeichnet [167]. Im dichtest-gepackten Monolagen (DGM)-Modell von Xie und Tang [171] wird hingegen angenommen, dass auf der Träger-Oberfläche eine Monolage an NiO ausgebildet wird. Hierdurch kann mit der Träger-Oberfläche abgeschätzt werden, welche NiO-Masse in Form einer Monolage auf dem Träger verteilt werden kann: Auf 100 m^2 lassen sich nach dem DGM-Modell 0,18 g NiO dispergieren ($14,6\text{ Ni}^{2+}$ -Ionen pro nm^2). Dieser Wert ist deutlich größer als der Wert des IC-Modells (IC: $9 - 9,8\text{ Ni}^{2+}\text{ nm}^{-2}$ vs. DMG: $14,6\text{ Ni}^{2+}\text{ nm}^{-2}$). Mit experimentellen Methoden (XRD [171,172], XPS [167,172]) werden Werte zwischen $10 - 11\text{ Ni}^{2+}\text{ nm}^{-2}$ bestimmt. Diese Werte entsprechen eher den Werten des IC-Modells.

Es stellt sich die Frage, weshalb eine NiO- bzw. eine $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Monolage beim Kalzinieren ausgebildet werden sollte. Beim Trocknen der imprägnierten Katalysatoren rekristallisiert der Präkursor in Form von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Partikeln auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche [173]. Diese Ni-Präkursor-Partikel liegen auf der Träger-Oberfläche räumlich getrennt voneinander vor. Xie und Tang [171] weisen jedoch darauf hin, dass $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bereits ab $60\text{ }^\circ\text{C}$ flüssig wird, wodurch die Träger-Oberfläche während der Kalzinierung mit dem flüssigen Präkursor benetzt werden kann. Hierdurch könnte eine NiO-Monoschicht auf der Träger-Oberfläche entstehen (DGM-Modell).

Chen und Zhang [167] nehmen für die Bildung der $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Monoschicht folgenden Mechanismus an: Aus den $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Partikeln wird in der Kalzinierung amorphes NiO gebildet. Aus dieser amorphen NiO-Spezies diffundieren Ni^{2+} -Ionen in die Tetraeder- und Oktaeder-Lücken der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche. Sind die Tetraeder- und Oktaeder-Lücken gesättigt, wird aus dem amorphen NiO kristallines NiO gebildet [167]. Die Bildung einer $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Monoschicht wird dadurch verständlich, dass die Mobilität der Ni^{2+} -Ionen auf der Oberfläche deutlich höher als die Diffusion innerhalb des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Festkörpers ist. An der Oberfläche sollte die Bildung der $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Monoschicht bereits bei geringeren Temperaturen als die diffusionskontrollierte NiAl_2O_4 -Bildung auftreten [167,174]

Ende der 70er Jahre wurde die temperatur-programmierte Reduktion von Shell-Chemikern zur Charakterisierung von Feststoff-Katalysatoren entwickelt. Dies führte dazu, dass die Reduzierbarkeit von Metalloxid-Komponenten verschiedener Katalysatoren systematisch untersucht wurde [175]. Anhand einer TPR- und XRD-Untersuchung schlug Zieliński [80] Anfang der 80er Jahre ein Modell zur Beschreibung von imprägnierten $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren vor. Hierbei wird in „freies“ und „gebundenes“ NiO unterteilt. Mit gebundenem NiO meint Zieliński stöchiometrisches oder nicht-stöchiometrisches Nickelaluminat (NiAl_2O_4 ; $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$). Das gebundene NiO kann direkt auf der Träger-Oberfläche oder auf den NiO-Partikeln vorliegen (Abb. 9). In der Reduktion wird das freie NiO bereits bei geringeren Temperaturen zu reinen Ni-Partikeln reduziert. Ist die Reduktionstemperatur zu gering, wird die gebundene NiO-Spezies nicht reduziert und liegt auch nach der Reduktion als stöchiometrisches oder nicht-stöchiometrisches Nickelaluminat vor [176]. Wird das gebundene NiO reduziert, entstehen feinverteilte Ni- und Al_2O_3 -Partikel, die im engen Kontakt miteinander stehen.

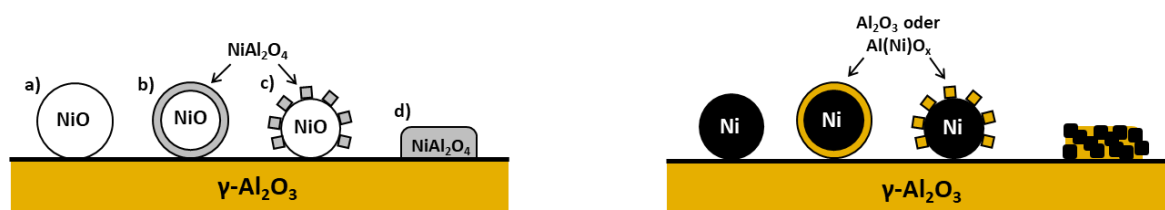


Abbildung 9: Modell verschiedener Ni-Spezies nach Zieliński [80,176] im kalzinierten (links) und im reduzierten Zustand (rechts). a) Freies NiO und b) - d) gebundenes NiO.

Neben der von Zieliński vorgeschlagenen Bildung von Nickelaluminat (NiAl_2O_4 ; $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$) wurde auch die Bildung einer $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies angenommen. Bei Trägerkatalysatoren wurden mehrere Mechanismen für die Bildung der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies vorgeschlagen: Zum einen ist bekannt, dass in einer sauren Imprägnierungslösung Al^{3+} -Ionen

aus der γ - Al_2O_3 -Oberfläche herausgelöst werden [177]. Bei der Rekristallisation der $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Partikel können Al^{3+} -Ionen in die Kristallite eingeschlossen werden [173]. Hierdurch kommt es in der Kalzinierung zur Bildung von $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies. Zum anderen geht ein weiterer Ansatz davon aus, dass bei dem thermischen Abbau der $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Partikel NO_x -Moleküle gebildet werden [178]. Dies führt zu einem sauren Milieu in der Umgebung der Präkursor-Partikel, da die NO_x -Moleküle mit Wasser zu HNO_x reagieren. Durch dieses saure Milieu können Al^{3+} -Ionen aus der Träger-Oberfläche herausgelöst werden und in die entstehenden NiO-Partikel eingebaut werden [178]. Es wurde beobachtet, dass durch das saure Milieu sogar Al^{3+} -Ionen aus dem inerten α - Al_2O_3 -Träger herausgelöst werden können.

Neuere Untersuchungen legen ein noch komplexeres Katalysatorbild nahe: Es wird beobachtet, dass die Ni-Partikel eine Kern-Schalen-Struktur aufweisen [75]. Die Ni-Partikel sind hierbei von einer $\text{AlO}_x/\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Schale eingeschlossen (Abb. 9). Anerkennend muss festgestellt werden, dass Zieliński [80] bereits in seinem frühen Ni/ Al_2O_3 -Modell von der Möglichkeit ausging, dass NiO-Partikel mit einer NiAl_2O_4 -Schicht bedeckt sein könnten. In einer detaillierten HRTEM-Untersuchung mit Mikrodiffraktionsanalyse wird beobachtet, dass die Ni-Partikel imprägnierter Ni/ γ - Al_2O_3 -Katalysatoren von einer Schale aus stöchiometrischem oder nicht-stöchiometrischem Nickelaluminat eingeschlossen sind ($x\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit $0 < x < 1$; siehe Abb. 10) [75]. Werden die Katalysatoren bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ kalzinieren und bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ reduziert, liegt in naher Umgebung der Schale noch eine NiO-Phase vor. Ab $600\text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich keine reine NiO-Phase mehr beobachten. Es zeigt sich, dass der Kern aus reinem metallischen Ni besteht. Bei einer Reduktion bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ ist ein deutlicher Hohlraum zwischen der $x\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Schale und dem Ni-Kern zu beobachten [75]. Auch in anderen HRTEM-Untersuchungen wird eine Kern-Schalen-Struktur der Ni-Partikel beobachtet [179]. Zusätzlich sprechen Ergebnisse verschiedener XPS- und ISS-Untersuchungen für das Kern-Schalen-Modell [71,180].

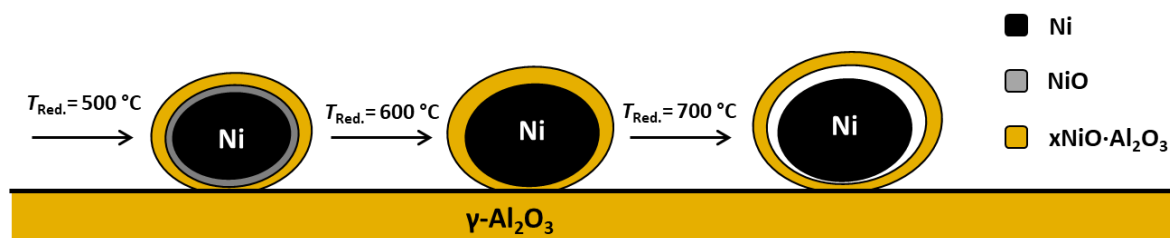


Abbildung 10: Kern-Schalen-Struktur von Ni-Partikeln auf Al_2O_3 -Trägern skizziert anhand der TEM-Bilder von Lamber und Schulz-Ekloff [75].

Es wurden unterschiedliche Mechanismen zur Bildung der Kern-Schalen-Struktur vorgeschlagen: Sushumna und Ruckenstein [181] nehmen an, dass sich in der Kalzinierung eine dünne Metalloxid-Schicht ausbreitet, die anschließend mit dem Träger zu Nickelaluminat reagiert. Durch die Reduktion der Nickelaluminat-Schicht werden Ni-Partikel mit AlO_x -Spezies auf der Oberfläche gebildet. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die AlO_x -Spezies bereits bei der Kalzinierung entstehen und vom Träger auf die NiO-Partikel wandern [75,176,182].

Neben der Imprägnierung stellt die Auffällung eine Methode zur Herstellung von Ni-Trägerkatalysatoren dar. In der Auffällungsmethode werden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in einer Ni^{2+} -Lösung suspendiert und der pH-Wert durch Zugabe einer alkalischen Lösung erhöht (zur genaueren Durchführung und Sondervarianten vgl. 4.7.3). Die Veröffentlichung von de Bokx et al. [183] ist die einzige Untersuchung, die zur Auffällung von Ni^{2+} -Ionen auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit NaOH existiert. In dieser Untersuchung wird nachgewiesen, dass die Ni^{2+} -Ionen an der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche eine takovitähnliche Spezies bilden (Abb. 11 a)).

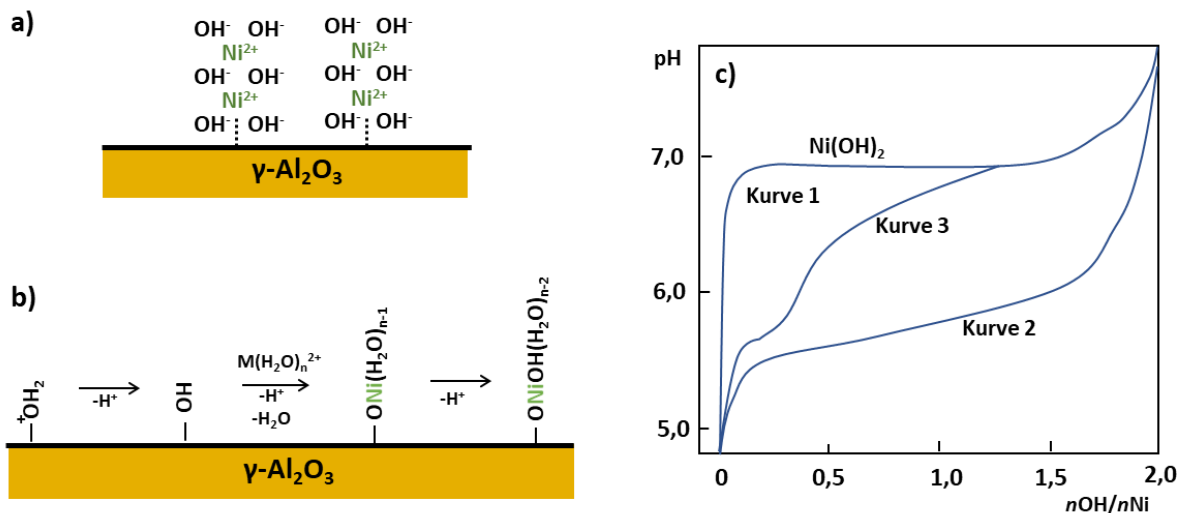


Abbildung 11: a) Takovitähnliche Oberflächen-Spezies, b) Mechanismus der Bildung der takovitähnlichen Oberflächen-Spezies und c) Titrationskurven nach de Bokx et al. [183].

Für die Bildung dieser Oberflächen-Spezies wird folgender Mechanismus angenommen: In der sauren Ni^{2+} -Lösung liegen die Hydroxyl-Gruppen der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche protoniert vor. Durch Zugabe der alkalischen Lösung werden die Hydroxyl-Gruppen deprotoniert und die Ni^{2+} -Komplexe angelagert (Abb. 11 b)). Die Anlagerung von $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ führt zur Bildung eines Oberflächen-Komplexes ($-\text{AlONi}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$). Durch eine weitere

Deprotonierung des Oberflächen-Komplexes ($-\text{AlONi}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$) können zusätzliche Ni^{2+} -Ionen angelagert werden. De Bokx et al. [183] nehmen an, dass die Anlagerung mit weiteren Ni^{2+} -Ionen zunehmend schwieriger wird. Es wird abgeschätzt, dass pro Hydroxyl-Gruppe 1,5 Ni^{2+} -Ionen angelagert werden können.

Ist die Oberfläche mit Ni^{2+} -Ionen gesättigt, beginnt das Ausfallen von reinem Nickelhydroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Die Wechselwirkung zwischen den Ni^{2+} -Ionen und der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche führt dazu, dass die takovitähnliche Oberflächen-Spezies bereits bei einem geringeren pH-Wert als reines $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gebildet wird [184]. Dies kann auch anhand der Titrationskurven von Ni^{2+} -Lösungen mit suspendierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln beobachtet werden. Wird einer Ni^{2+} -Lösung eine alkalische Lösung zugegeben, ist ein steiler Anstieg des pH-Werts zu beobachten (Abb. 11 c), Kurve 1). Bei einem pH-Wert zwischen 6,5 und 7 tritt die Bildung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ auf. Ab diesem pH-Wert führt eine weitere Zugabe der alkalischen Lösung zu keinem Anstieg des pH-Werts, da die OH^- -Ionen durch die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Bildung verbraucht werden. Die Titrationskurve durchläuft aus diesem Grund ein Plateau. Nachdem die Ni^{2+} -Ionen vollständig als $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ausgefallen sind, führt die weitere Zugabe der alkalischen Lösung zu einem Anstieg des pH-Werts.

Werden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in der Ni^{2+} -Lösung suspendiert, tritt das Plateau bei deutlich geringeren pH-Werten auf. Dies zeigt, dass durch die Anwesenheit der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel eine neue Komponente gebildet wird. De Bokx et al. [183] gehen davon aus, dass diese Komponente eine takovitähnliche Spezies an der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche darstellt. Wird eine größere Menge an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln in der Ni^{2+} -Lösung suspendiert, werden die Ni^{2+} -Ionen vollständig in Form der takovitähnlichen Spezies auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche abgelagert. Hierdurch weist die Titrationskurve nur ein einziges Plateau auf (Abb. 11: Kurve 2). Wird hingegen nur eine kleinere Menge an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln in der Ni^{2+} -Lösung suspendiert, können nicht alle Ni^{2+} -Ionen als takovitähnliche Komponente auf der Oberfläche abgelagert werden. Nachdem die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche keine weiteren Ni^{2+} -Ionen mehr aufnimmt, steigt der pH-Wert bis zur Bildung von reinem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ an (Abb. 11: c), Kurve 3).

Es sei darauf hingewiesen, dass die Bildung der takovitähnlichen Oberflächen-Spezies nicht mit einer elektrostatischen Adsorption verwechselt werden sollte. Bei der elektrostatischen Adsorptionsmethode wird die Ladung der Träger-Oberfläche anhand des pH-Werts eingestellt (Details siehe Abschnitt 4.7.2). Ist die Ladung der Oberfläche und die Ladung der Metall-Komplexe entgegengesetzt, können die Metall-Komplexe elektrostatisch adsorbiert werden. Der PZC von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegt zwischen 7,6 und 8,6. Deshalb ist die Oberfläche bei der

Bildung der takovitähnlichen Spezies positiv geladen und weist dadurch die gleiche Ladung wie die Ni^{2+} -Ionen auf. Weiterhin werden die Metall-Ionen von den Hydroxyl-Gruppen nicht einfach adsorbiert, sondern es wird unter dem Einbau von OH^- -Ionen eine dreidimensionale Struktur ausgebildet. De Bokx et al. [183] nehmen an, dass in der Kalzinierung aus der takovitähnlichen Spezies Nickelaluminat gebildet wird. Liegt zusätzlich $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vor, wird dieses zu reinem NiO umgesetzt.

Die Diskussion zeigt, dass $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren deutlich komplexer sind als die klassische Modellvorstellung von Trägerkatalysatoren. In der klassischen Vorstellung ist der Träger inert und dient nur zum Erreichen einer hohen Dispersion und einer hohen thermischen Stabilität [34,121,185]. In neueren Modellen wird von einer komplexen Oberflächenchemie ausgegangen: Durch unterschiedliche Mechanismen werden verschiedene Ni-Spezies ($\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$, $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$, NiAl_2O_4) gebildet. Weiter wird angenommen, dass auf den Ni-Partikeln eine $x\text{NiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht vorliegt. Zank und Zieliński [186] betonen, dass die katalytischen Auswirkungen der AlO_x -Spezies noch nicht verstanden sind. Die klassische Modellvorstellung ist am ehesten für imprägnierte Ni/SiO_2 -Katalysatoren zutreffend, da diese keine $\text{Si}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Spezies oder SiO_x -Spezies auf den Ni-Partikeln aufweisen [71,75].

4.7 Katalysatorsynthese

4.7.1 Vorüberlegungen zur Katalysatorsynthese

Im folgenden Kapitel werden Vorüberlegungen zur geeigneten Katalysatorsynthese vorgestellt, welche auf Grundlage der Literaturübersicht zu den aktivitätsbeeinflussenden Katalysatoreigenschaften erfolgen. Eine strategische Vorüberlegung ist an dieser Stelle wichtig, um die Auswahl der Synthesemethoden, die Diskussion der Literatur zur Katalysatorsynthese und die hierbei gesetzten Schwerpunkte zu verstehen.

Das grundlegende Ziel jeder Katalysatorentwicklung ist es, die Raum-Zeit-Ausbeute, die Selektivität und die Stabilität der Katalysatoren zu erhöhen. Die Raum-Zeit-Ausbeute hängt vom Umsatz und der Selektivität des Katalysators ab (vorausgesetzt, dass eine konstante Katalysatordichte vorliegt). Für eine Maximierung der Raum-Zeit-Ausbeute müssen demnach der Umsatz und die Selektivität des Katalysators maximiert werden. Der Umsatz ist eine makroskopische Größe und wird auf mikroskopischer Ebene von der Aktivität der einzelnen aktiven Zentren verursacht. Für eine Maximierung des Umsatzes muss neben der Aktivität (TOF) auch die Anzahl an aktiven Zentren erhöht werden.

Bei der Entwicklung von Katalysatoren muss demnach überlegt werden: Wie kann die Aktivität (TOF) der aktiven Zentren erhöht werden und wie lässt sich die Anzahl an aktiven Zentren erhöhen? Zur Beantwortung der ersten Frage muss bekannt sein, von welchen mikroskopischen Katalysatoreigenschaften die Aktivität abhängt (Struktur-Aktivitätsbeziehungen). Wenn die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen bekannt sind, können die Katalysatoreigenschaften durch eine geeignete Katalysatorsynthese gezielt modifiziert werden. Eine Katalysatorentwicklung ist demnach immer ein Zusammenspiel aus katalytischen Messungen und der Synthese.

Die vorhergehende Literaturübersicht zeigt, dass Ni-Al₂O₃-Systeme eine hohe Aktivität in der CO₂-Methanisierung aufweisen. Allerdings ist nicht bekannt, ob die CO₂-Methanisierung eine struktur-empfindliche oder eine struktur-unempfindliche Reaktion ist. Im Fall einer **struktur-empfindlichen Reaktion** (positiver Partikelgrößeneffekt) muss für eine Erhöhung der Aktivität versucht werden, eine möglichst kleine Partikelgröße zu erhalten. Zur Erhöhung der Anzahl an aktiven Zentren muss eine möglichst hohe Anzahl kleiner Partikel hergestellt werden. Die Partikelanzahl und die Partikelgröße sind abhängig von der Metallbeladung und der Synthesemethode. Um die Partikelanzahl zu vergrößern, besteht die Möglichkeit, die Metallbeladung des Katalysators zu erhöhen. Mit welchem Ausmaß die Partikelanzahl bei einer

Erhöhung der Metallbeladung zunimmt, ist von der Partikelgröße und damit von der Synthesemethode abhängig. Da eine Zunahme der Metallbeladung im Allgemeinen zu größeren Partikeln führt [174,187,188,189,190,191], sollte die Raum-Zeit-Ausbeute mit zunehmender Metallbeladung ein Optimum durchlaufen.

Bei einer **struktur-unempfindlichen Reaktion** stellen alle Oberflächenatome die aktiven Zentren dar. Hierdurch ist die Aktivität unabhängig von der Partikelgröße. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist daher direkt proportional zur Ni-Oberfläche des Katalysators. Bei struktur-unempfindlichen Reaktionen kommt es bei einer Maximierung der Raum-Zeit-Ausbeute deshalb darauf an, die Ni-Oberfläche zu erhöhen. Zur Maximierung der Ni-Oberfläche muss versucht werden, eine möglichst hohe Dispersion bei einer möglichst hohen Metallbeladung zu erreichen.

Diese Überlegungen zeigen, dass die Synthesemethode und die Metallbeladung die wichtigsten Einflussgrößen zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute darstellen. Hierbei ist speziell der Verlauf der Dispersion mit zunehmender Metallbeladung entscheidend. Optimal ist eine Synthesemethode, mit welcher auch bei hohen Metallbeladungen eine hohe Dispersion erhalten wird. Für die Herstellung von Katalysatoren mit industrieller Relevanz muss die Synthesemethode auf einen größeren Maßstab übertragen werden können und ökonomisch realisierbar sein. Diese Ansprüche werden von der Imprägnierungs-, der Auffällungs- und der Co-Fällungsmethode erfüllt. Im Folgenden wird der Stand des Wissens zu diesen Methoden zusammengefasst. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei der Beziehung zwischen Metallbeladung und Dispersion gewidmet.

4.7.2 Imprägnierung

Unter dem Begriff Imprägnierung werden verschiedene Synthesemethoden zusammengefasst. Diese Methoden haben die Gemeinsamkeit, dass das Trägermaterial mit einer Metall-Präkursor-Lösung in Kontakt gebracht wird [192]. In der Literatur wird die Art der Imprägnierung häufig nicht genauer spezifiziert. Augustine [185] weist in seinem Lehrbuch darauf hin, dass anhand der experimentellen Vorschriften von Publikationen oft nicht genau bestimmt werden kann, wie die Imprägnierung durchgeführt wurde. Dies ist ungünstig, da die Ni-Oberfläche und die Partikelgröße erheblich von der Imprägnierungsmethode abhängen können. Die IUPAC versuchte mit einem Handbuch, die Begriffe zu vereinheitlichen und Unklarheiten zu beseitigen [192]. Hierbei wird zwischen acht Imprägnierungsmethoden unterschieden. Die Anwendung der genauen Definitionen hat sich allerdings nicht durchgesetzt [185].

Am gebräuchlichsten sind die Nass-, die Trocken- und die Incipient-Wetness-Imprägnierung. Die Methoden können anhand des Volumens der Imprägnierungslösung V_L unterschieden werden:

- Im Falle der **Nassimprägnierung** ist das Volumen der Imprägnierungslösung V_L deutlich größer als das Porenvolumen V_P des Trägers ($V_P \ll V_L$).
- Bei der **Incipient-Wetness-Imprägnierung** wird die Imprägnierungslösung langsam zugegeben bis der Träger anfängt, feucht zu erscheinen (Agglomerieren der feuchten Partikel; Anhaften an der Gefäßwand). Dies bedeutet, dass das Volumen der Imprägnierungslösung geringfügig größer als das Porenvolumen ist ($V_P \approx V_L$).
- Für die **Trockenimprägnierung** muss das Porenvolumen des Trägers mit Physisorptionsmessungen oder Hg-Porosimetrie bestimmt werden. Bei der Trockenimprägnierung ist das Volumen der Imprägnierungslösung kleiner oder gleich dem Porenvolumen. Hierdurch wirkt der Träger auch nach der Imprägnierung noch trocken ($V_P \geq V_L$).

Die Methoden können zusätzlich anhand der Triebkraft, mit welcher der Metall-Präkursor in die Poren transportiert wird, unterschieden werden (Kapillarkräfte oder Diffusion). Bei der Kapillarimprägnierung befindet sich keine Flüssigkeit in den Poren, wodurch die Imprägnierungslösung vom Träger anhand der Kapillarkräfte aufgenommen wird [193]. Werden die Poren zuerst mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt, gelangt der Metall-Präkursor durch Diffusion in die Poren (Diffusionsimprägnierung). Bei einer Diffusionsimprägnierung nimmt der Imprägnierungsschritt mehrere Stunden in Anspruch, während bei einer Kapillarimprägnierung wenige Minuten benötigt werden [193]. Aus diesem Grund wird eine Diffusionsimprägnierung nur in Ausnahmefällen durchgeführt.

Die Dispersion ist von vielen Parametern abhängig. Zu diesen Parametern zählen: Metallbeladung, Trägermaterial, Metall-Präkursor, Lösungsmittel, Methode der Imprägnierung und thermische Behandlung (Trocknung, Kalzinierung, Aktivierung) [184,185,193, 200,203,208]. Um eine hohe Dispersion zu erhalten, sollte eine möglichst homogene Verteilung des Metall-Präkursors erreicht werden. Zur Identifizierung, wovon die Präkursor-Verteilung abhängt, ist es hilfreich, die Vorgänge auf molekularer Ebene zu betrachten: In verschiedenen Veröffentlichungen wurden die Metallprofile von imprägnierten Ni/ γ -Al₂O₃-Pellets experimentell und theoretisch bestimmt [194,195]. Die frühen Modelle beschreiben die Adsorption der Ni²⁺-Ionen mit einer Langmuir-Isotherme [194]. In einer Langmuir-Isotherme

werden der pH-Wert, die Ionen-Stärke und der Zustand der Oberfläche nicht als Variablen berücksichtigt. Die Imprägnierungsmodelle, in denen die Adsorption mit einer Langmuir-Isotherme beschrieben wird, gelten demnach immer nur für einen eingeschränkten Bereich. Es zeigt sich jedoch, dass der pH-Wert, die Ionen-Stärke und die Träger-Oberfläche einen erheblichen Einfluss auf die Adsorption der Metall-Ionen haben [194]. Durch den pH-Wert können die Hydroxyl-Gruppen der Träger-Oberfläche protoniert oder deprotoniert werden. Der pH-Wert, an dem die negativen Ladungen exakt die positiven Ladungen ausgleichen, wird „point of zero charge“ (PZC) genannt, da die Oberfläche bei diesem pH-Wert eine Gesamt-Ladung von null aufweist [193,194].

Es wurden viele Adsorptions-Mechanismen und Modelle vorgeschlagen, welche von Spieker und Regalbuto [196] in chemische und physikalische Adsorptionsmechanismen unterteilt werden. Die chemischen Adsorptionsmechanismen umfassen den Ionen-Austausch, die Komplexbildung mit dem Träger („grafting“) und Reaktionen mit dem Träger („site binding“) [193,194]. Bei physikalischen Adsorptionsmechanismen wird davon ausgegangen, dass die Wechselwirkungen rein physikalisch sind (Ladungsausgleich zwischen Metall-Ionen und der Oberfläche). Die physikalische Adsorption wird in frühen Modellen mit der Annahme einer elektrischen Doppelschicht beschrieben [197]. Dieser Ansatz wurde von Agashe und Regalbuto zum „Revised Physical Adsorption“-Modell weiterentwickelt [198]. In diesem Modell wird das Oberflächen-Potential nicht mehr mit der Nernst-Gleichung beschrieben, sondern mit einer Gleichung, die in der modernen Kolloid-Wissenschaft für amphotere Oxide verwendet wird („non-Nernstian type“) [194]. Aktuelle Imprägnierungsmodelle, welche den pH-Wert und die Ionen-Stärke berücksichtigen, basieren ausschließlich auf physikalischen Adsorptions-mechanismen [194,199].

Der Fokus der Untersuchungen lag lange auf dem Imprägnierungsschritt und der Wechselwirkung zwischen den Metall-Ionen und der Träger-Oberfläche. Mittlerweile hat sich die Auffassung durchgesetzt, dass der Trocknungsschritt einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung des Metall-Präkursors hat [200,201]. Vor allem in neueren Untersuchungen wird der erhebliche Einfluss des Trocknungsschritts betont [194,199]. Die Vorgänge beim Trocknen haben jedoch nur einen Einfluss auf die Metall-Verteilung solange sich die Metall-Ionen in Lösung befinden. Sind die Metall-Ionen vollständig aus der Lösung adsorbiert, haben die Vorgänge beim Trocknen keinen Einfluss auf die Metall-Verteilung mehr. Ob der Trocknungsschritt einen wichtigen Einfluss auf die Metall-Verteilung hat, hängt deshalb in erster Linie von der Wechselwirkung zwischen den Metall-Ionen und dem Träger ab. Bei einer

starken Wechselwirkung liegt eine große Adsorptionskonstante vor, wodurch die Metall-Ionen vollständig aus der Lösung adsorbiert werden können (abhängig von der initialen Ni^{2+} -Konzentration) [199]. Bei einer starken Wechselwirkung hat der Trocknungsschritt deshalb nur einen geringen Einfluss auf die Metall-Verteilung. Liegt hingegen eine schwache Wechselwirkung vor, hat der Trocknungsschritt den wichtigsten Einfluss auf die Metall-Verteilung.

Es soll nun überlegt werden, welchen Einfluss der Trocknungsschritt bei $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren hat. Bezogen auf $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systeme kann davon ausgegangen werden, dass eine kleine Adsorptionskonstante vorliegt (geringe physikalische Wechselwirkung), weil

- die Ni^{2+} -Ionen und alle relevanten Ni-Komplexe, welche zur Herstellung von $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren verwendet werden, positiv geladen sind [34]
- und der pH-Wert bei den Imprägnierungen kleiner als 7,6 ist. Hierdurch weist die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche eine positive Ladung auf (PZC = 7,6 - 8,6) [165]. Die Einstellung einer negativ geladenen Oberfläche ($\text{pH} > \text{PZC}$) ist bei $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen nicht möglich, da die Ni^{2+} -Ionen bereits bei einem pH-Wert kleiner als sieben in Form von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ausfallen [183,202].

Der Trocknungsschritt sollte demnach bei $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen einen erheblichen Einfluss auf die Verteilung des Metall-Präkursors haben. Im Folgenden wird der Stand des Wissens zum Trocknungsschritt zusammengefasst. Es gibt eine breite Literatur zu den Vorgängen beim Trocknen imprägnierter Katalysatoren, einschließlich eigener Kennzahlen [199,203]. Anhand der Kapillarfluss- und der Verdampfungsgeschwindigkeit wird zwischen einem schnellen und einem langsamen Trocknungsregime unterschieden.

Im schnellen Trocknungsregime ist die Verdampfungsgeschwindigkeit größer als der Kapillarfluss, wodurch sich die Flüssigkeitsfront schnell in das Partikelzentrum bewegt. Hierdurch bleibt dem Metall-Präkursor keine Zeit für eine Umverteilung, wodurch ein einheitliches Metall-Verteilungsprofil erhalten wird [199]. Im langsamen Trocknungsregime ist der Kapillarfluss schneller als die Verdampfungsgeschwindigkeit. Die Flüssigkeit wird daher an die äußere Partikeloberfläche transportiert, wo das Verdampfen stattfindet [184]. Durch das Verdampfen und den konvektiven Transport der Imprägnierlösung bildet sich ein Konzentrationsgradient mit einer hohen Konzentration an der äußeren Oberfläche. Ist die (Rück-)Diffusion des Metall-Präkursors gering, wird ein Schalenkatalysator erhalten. Liegt eine hohe Diffusion des Metall-Präkursors vor, wird ein einheitliches Profil oder ein Profil, bei

welchem der Metall-Präkursor in der Mitte des Pellets konzentriert vorliegt, erhalten. Im Falle einer geringen (Rück-)Diffusion kann der Kapillarfluss der Imprägnierungslösung durch eine Erhöhung der Viskosität verringert werden (z. B. durch die Zugabe von organischen Additiven) [200]. Hierdurch konnten γ -Al₂O₃-Pellets mit einem homogenen Ni-Verteilungsprofil erhalten werden. Die Ionenstärke hat vor allem einen Einfluss auf die Adsorptionskonstante und schwächt den Effekt des pH-Werts durch eine Abschirmung der Oberflächenladung ab. Diese Überlegungen zeigen, dass die wichtigsten Parameter zur Beschreibung der Metall-Verteilung die Temperatur (Verdampfungsgeschwindigkeit), die Adsorptionskonstante (abhängig von pH-Wert und Ionen-Stärke) und die Diffusion der Metall-Ionen sind.

Wird versucht die aktuell etablierten Imprägnierungsmodelle für die Entwicklung von hochbeladenen Ni/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren zu nutzen, fällt auf, dass diese Modelle ungeeignet sind. Hierfür gibt es mehrere Gründe:

- 1) Zum einen wird ein rein physikalischer Adsorptionsmechanismus angenommen. Bei der Herleitung ihres Modells erwähnen Lekal et al. [194], dass der physikalische Adsorptionsmechanismus nur für ungesättigte Lösungen gilt. Demnach sollten diese Modelle versagen, sobald es zu einer Sättigung und zum Ausfallen des Metall-Präkursors kommt. Dass die Adsorption nur eine untergeordnete Rolle einnimmt, zeigt die Untersuchung von Huang et al. [204]. In dieser Untersuchung wird die adsorbierte Ni-Menge von nassimprägnierten Ni/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren gemessen. Weiterhin wird eine semi-empirische Gleichung zur Abschätzung der adsorbierten Ni-Menge entwickelt. In der Gleichung sind nur die initiale Ni²⁺-Konzentration, die H⁺-Konzentration (pH-Wert) und die Ionen-Stärke als Variablen enthalten. Allerdings gilt die Gleichung nur für Metallbeladungen bis $w_{Ni} = 9 \%$. Die Experimente zeigen, dass nur ein geringer Ni-Anteil durch Adsorption auf dem γ -Al₂O₃-Träger abgelagert wird (je nach Ni²⁺-Konzentration und pH-Wert: $w_{Ni} = 1 - 3 \%$). Der Hauptanteil des Ni-Präkursors fällt demnach beim Trocknen als Ni(NO₃)₂ xH₂O auf der γ -Al₂O₃-Oberfläche aus [173]. Die Ni-Verteilung sollte deshalb weniger durch die Adsorption der Ni²⁺-Ionen, sondern viel mehr durch das Ausfallen des Ni-Präkursors bestimmt werden.
- 2) Zum anderen gibt es Beobachtungen, die darauf hindeuten, dass der physikalische Adsorptionsmechanismus die realen Vorgänge selbst bei ungesättigten Lösungen nur unzureichend beschreibt: Mitte der 80er Jahre führten Huang, Schwarz und Mitarbeiter [76,77,182,204] eine umfassende Untersuchungsreihe zur Imprägnierung von

Ni/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren durch. Bei einer Nassimprägnierung zeigte sich, dass die maximale Ni²⁺-Menge bei einem pH-Wert zwischen eins und vier adsorbiert wird. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt die adsorbierte Ni²⁺-Menge ab [204]. Die adsorbierte Ni²⁺-Menge folgt demnach genau dem entgegengesetzten Trend, wie er anhand der Oberflächen-Ladung mit dem physikalischen Adsorptionsmechanismus vorhergesagt wird. Bei incipient-wetness-imprägnierten Katalysatoren ($w_{\text{Ni}} = 0,9 - 6,2 \%$) nimmt die Dispersion mit abnehmendem pH-Wert erheblich zu [77]. Diese Ergebnisse lassen sich mit den neuen Modellen nicht verstehen und zeigen, dass chemische Wechselwirkungen dominieren. Huang und Schwarz nehmen an, dass die saure Imprägnierungslösung Al³⁺-Ionen aus der γ -Al₂O₃-Oberfläche löst und die Ni²⁺-Ionen daraufhin in die entstehenden Defektstellen eingebaut werden [77].

Im Folgenden wird erläutert, wie die Metallbeladung bei den verschiedenen Imprägnierungsmethoden eingestellt werden kann: Die Metallbeladung bei einer Trockenimprägnierung wird durch die Ni²⁺-Konzentration und das Volumen der Imprägnierungslösung bestimmt. Für einen einzelnen Imprägnierungsschritt ergibt sich die maximale Metallbeladung aus der Sättigungskonzentration und dem Porenvolumen des Trägers. Sind höhere Metallbeladungen von Interesse, müssen mehrere Imprägnierungsschritte mit zwischenzeitlicher Trocknung/Kalzinierung durchgeführt werden.

Bei einer Nassimprägnierung hängt die Metallbeladung des Katalysators erheblich von der Durchführung ab: Nach dem Suspensieren des Trägers in der Imprägnierungslösung wird ein Teil der Ni²⁺-Ionen adsorbiert. Im Allgemeinen wird die überstehende Imprägnierungslösung durch Filtration vom Träger abgetrennt [204]. Nach dem Filtrieren sind die Poren mit der Imprägnierungslösung gefüllt. Bei der Nassimprägnierung setzt sich die Metallbeladung somit aus dem adsorbierten Ni-Anteil und dem Ni-Anteil, der sich in der Imprägnierungslösung in den Poren befindet, zusammen. Die maximale Metallbeladung ist demnach um den adsorbierten Ni-Anteil größer als die maximale Metallbeladung bei der Trockenimprägnierung. Der Nachteil der klassischen Filtrations-Nassimprägnierung ist, dass sich die Metallbeladung des Katalysators nicht genau einstellen lässt und ein Großteil der Ni²⁺-Ionen im Filtrat zurückbleibt. In einer anderen Variante der Nassimprägnierung wird das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Hierdurch kann die Metallbeladung anhand des Volumens der Imprägnierungslösung und der initialen Ni²⁺-Konzentration berechnet werden. Bei der Verdampfungs-Nassimprägnierung muss berücksichtigt werden, dass der Metall-Präkursor auch neben dem Träger ausfallen kann [185]. Bei gleicher Metallbeladung

und gleichem initialen pH-Wert wird mit der Filtrations-Nassimprägnierung eine deutlich höhere Dispersion als mit einer Incipient-Wetness- Imprägnierung erhalten. Huang und Schwarz [77] spekulieren, dass die Adsorption der Ni^{2+} -Ionen in der Nassimprägnierung zu einer „kontrollierten Kristallisation“ führt, wodurch eine höhere Dispersion erhalten wird.

Für die Herstellung von Ni-Katalysatoren mit einer möglichst großen Ni-Oberfläche sind eine hohe Dispersion und eine hohe Metallbeladung notwendig. In der äußerst umfangreichen Literatur zu $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren wird einer hohen Metallbeladung nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Das geringe Interesse an hochbeladenen Trägerkatalysatoren ist damit zu erklären, dass ein negativer Einfluss auf die Textur, die Ni-Oberfläche, die Partikelgröße und die Dispersion mit zunehmender Metallbeladung beobachtet wurde [66,174,187,188,189,190,191,205]. Es existieren deshalb nur wenige Veröffentlichungen, in denen Metallbeladungen größer als 20 % untersucht wurden.

Die Untersuchungen zeigen jedoch übereinstimmend, dass die Dispersion mit zunehmender Metallbeladung abnimmt, während der Kristallitdurchmesser mit zunehmender Metallbeladung ansteigt (Tab. 5). Der Verlauf der Ni-Oberfläche hängt davon ab, wie sich die Dispersion bei der Zunahme der Metallbeladung verhält. Nimmt die Dispersion moderat ab, kann eine Zunahme der Metallbeladung zu einer größeren Ni-Oberfläche führen [66,70]. Häufig wird eine maximale Ni-Oberfläche bei einer Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} \approx 20 - 27 \%$ beobachtet [66,70,80,206,208].

Weiter zeigt sich, dass das Porenvolumen und die BET-Oberfläche mit zunehmender Metallbeladung abnehmen [66,70,207]. Anhand dieser Beobachtung wird angenommen, dass die Poren des Trägers mit zunehmender Metallbeladung blockiert werden [70,187,205,207]. In der Literatur wurden hochbeladene $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren bisher fast ausschließlich mittels Nassimprägnierung hergestellt. Mit einer Incipient-Wetness-Imprägnierung (IWI) werden ähnliche Ergebnisse wie mit einer Nassimprägnierung in zwei Schritten erhalten (Tab. 5). Bartholomew und Farrauto [208] geben leider nicht an, mit wie vielen Imprägnierungsschritten die Incipient-Wetness-Imprägnierung durchgeführt wurde. Mit den wenigen Literaturergebnissen kann nicht eindeutig entschieden werden, welche Imprägnierungsmethode zur Herstellung von hochbeladenen $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Katalysatoren am besten geeignet ist.

Einen weiteren wichtigen Einfluss auf die Partikelgröße und die Ni-Oberfläche hat die thermische Behandlung der Katalysatoren. Narayanan und Uma [206] untersuchten den Einfluss der Kalzinierungstemperatur $T_{\text{Kalz.}}$. Ohne vorhergehende Kalzinierung erreichte ein 8 Ma.-% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator einen Reduktionsgrad von 58 % (Reduktion bei 450 °C).

Wurde der Katalysator vor der Reduktion bei 600 °C kalziniert, wird nur ein Reduktionsgrad von 11 % erhalten. Bei Kalzinierungstemperaturen über 600 °C ließ sich nach der Reduktion kein metallisches Ni mehr feststellen. Anhand von XRD- und XPS-Messungen wird angenommen, dass sich Nickelaluminat gebildet haben, welche sich bei einer Reduktionstemperatur von 450 °C nicht reduzieren lassen.

Tabelle 5: Übersicht über verschiedene Untersuchungen zu hochbeladenen Ni/γ-Al₂O₃-Katalysatoren. Die Symbole bedeuten: IWI: Incipient-Wetness-Imprägnierung, V(x)-NI: Nassimprägnierung durch Verdampfen mit x Schritten. Der Pfeil (->) deutet den Verlauf mit zunehmender Ni-Beladung an. Wird kein monotoner Trend, sondern ein Maximum erhalten, wird die maximale Ni-Oberfläche (max. S(Ni)) bei der zugehörigen Ni-Beladung (w_{Ni}) angegeben.

w_{Ni} / %	Methode	D(Ni)/ %	S(Ni)/ m ² g ⁻¹	Max. S(Ni) bei (w_{Ni})	\bar{d}_K /nm	Literatur
9 - 36	IWI	16 -> 7	-	19 (27)	-	[208]
1 - 40	V(1)-NI	-	-	- ¹⁾ (20)	4 -> 12	[80]
20 - 78	V(1)-NI	-	3 -> 4	-	7 -> 37	[70]
14 - 48	V(1)-NI	17 -> 5	-	11 (27)	3 -> 39	[66]
27 - 48	V(2)-NI	20 -> 8	7 -> 13	-	4 -> 20	[66]

¹⁾ Wert wurde mit O₂-Chemisorption bei 0 °C bestimmt und deshalb nicht angegeben (vgl. Kap. 4.5.3).

Eine systematische Untersuchung zum Einfluss der thermischen Behandlung wurde von Bartholomew und Farrauto durchgeführt [208]. Hierbei zeigte sich, dass die Ni-Oberfläche von Ni/γ-Al₂O₃-Katalysatoren ($w_{Ni} = 9 - 27$ %) fast zweimal größer ist, wenn der Katalysator ohne vorhergehende Kalzinierung direkt reduziert wird. Eine vorhergehende Kalzinierung bei 400 °C führt zu einer geringeren Ni-Oberfläche. Es wird spekuliert, dass die Kalzinierung zu einem Sintern oder einer Abnahme des Reduktionsgrades führt.

Die Reduktionstemperatur $T_{Red.}$, die Heizrate und der Volumenstrom (GHSV) des Reduktionsgases haben einen erheblichen Einfluss auf die Ni-Oberflächen, den Reduktionsgrad und die Dispersion [208]. Mit zunehmender Reduktionstemperatur durchläuft die Ni-Oberfläche eines nicht-kalzinierten Katalysators ein Maximum zwischen 350 und 400 °C (13,5 Ma.-% Ni/γ-Al₂O₃). Dies wurde mit zwei gegenläufigen Trends erklärt: Zum einen steigt der Reduktionsgrad mit zunehmender Reduktionstemperatur an. Zum anderen werden die Partikel mit zunehmender Temperatur größer [208], wodurch die Dispersion abnimmt.

Weiter zeigte sich, dass mit einer Heizrate von 5 °C min^{-1} eine höhere Dispersion als mit einer Heizrate von 15 °C min^{-1} erhalten wird. Der Effekt der Heizrate ist deutlich geringer ausgeprägt, wenn der Katalysator kalziniert wurde. Dieser Unterschied wird vermutlich dadurch verursacht, dass eine höhere Heizrate bei nicht-kalzinierten Katalysatoren zu einer höheren Wärmefreisetzung, durch die exotherme Reduktion des $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Präkursors, führt [208]. Die Reduktion von NiO bei kalzinierten Katalysatoren führt zu keiner signifikanten Wärmeentwicklung, wodurch der Einfluss der Heizrate gering ist ($\Delta_{\text{R}}H^\circ \approx -2\text{ kJ mol}^{-1}$ [209]; Reaktionsenthalpie nahezu temperaturunabhängig). Des Weiteren führt eine GHSV von 2000 h^{-1} zu einer fast zweimal größeren Ni-Oberfläche als eine GHSV von 100 h^{-1} . Bartholomew und Farrauto [208] nehmen an, dass ein besserer Wärme- und ein besserer H_2O -Transport zu einer höheren Ni-Oberfläche führen. Bei der Reduktion von Ni/ γ - Al_2O_3 -Katalysatoren hat Wasser einen kritischen Einfluss: Zum einen ist die Reduktion bei geringen H_2O -Partialdrücken thermodynamisch günstiger ($K_{\text{GG}} = p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$) [209]. Zum anderen wird angenommen, dass H_2O an der Oberfläche zurückgehalten wird und die Keimbildung des metallischen Ni erschwert (kinetischer Einfluss) [210].

Die Erkenntnisse zur thermischen Behandlung haben auch eine wichtige Bedeutung für die Charakterisierung und die katalytischen Messungen. Wird die Reduktion in einem statischen System durchgeführt (z. B. Öfen und viele Chemisorptionsapparaturen), kann dies zu anderen Ni-Oberflächen führen, als wenn der Katalysator in einem dynamischen System reduziert wird (Strömungsapparatur wie Rohrreaktoren, TPD-Apparaturen). Beispielsweise kann die Metall-Oberfläche in der katalytischen Messung erheblich größer sein als die Metall-Oberfläche, welche in der Charakterisierung mit einer statischen Chemisorptionsapparatur bestimmt wird (Strömungsapparatur (Reaktor) vs. statisches System (Chemisorptionsapparatur)). Eine Korrelation der katalytischen Ergebnisse mit der Metall-Oberfläche kann hierdurch zu Fehlinterpretationen führen.

Die vorhergehende Diskussion zeigt, dass der Einfluss der Kalzinierung und der Reduktion ausgeprägter sein kann als der Einfluss der Metallbeladung oder andere präparative Einflüsse. Bei der thermischen Behandlung der Katalysatoren ist deshalb größte Sorgfalt geboten. Dies wird in der Literatur häufig vernachlässigt, und die Reduktion der Katalysatoren, speziell bei der Charakterisierung, wird nicht genau angegeben.

4.7.3 Auffällung

Bei der Auffällungsmethode wird der Träger in einer Metallsalzlösung suspendiert. Danach wird eine Übersättigung eines Metall-Präkursors mittels chemischer Methoden herbeigeführt [184]. In den meisten Fällen wird die Übersättigung durch eine pH-Änderung verursacht. Es existieren aber auch Sonderfälle [200]: Es ist möglich die Übersättigung durch eine Änderung der Oxidationszahl herbeizuführen, da Metall-Ionen mit verschiedenen Oxidationszahlen unterschiedlich löslich sein können. Hierbei werden die Metall-Ionen beispielsweise mit Hydrazin reduziert. Ein weiterer Ansatz besteht darin die Liganden eines löslichen Komplexes zu entfernen (z. B. Oxidation von EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) durch Wasserstoff-Peroxid.).

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Auffällung ist, dass die Metall-Ionen an der Träger-Oberfläche eine Oberflächen-Spezies bilden [200]. In diesem Fall ist es möglich, dass die Metall-Ionen auf der Träger-Oberfläche abgelagert werden („auffallen“) bevor reine Metall-Hydroxide in der Lösung ausfallen (vgl. 4.6.2). Liegt keine Wechselwirkung zwischen den Metall-Ionen und dem Träger vor, werden große Kristallite erhalten [200]. Für die Herstellung von hochbeladenen Ni/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren bietet die Auffällung mehrere Vorteile: Durch die Bildung der Oberflächen-Spezies sollte auch bei hohen Metallbeladungen eine hohe Dispersion möglich sein. In der Untersuchung von de Bokx et al. [183] werden leider keine Chemisorptionsmessungen oder Ni-Partikelgrößenmessungen durchgeführt, weshalb diese Vermutung nicht überprüft werden kann.

Damit die Ni²⁺-Ionen selektiv auf der γ -Al₂O₃-Oberfläche ausfallen, darf die Sättigungskonzentration von Ni(OH)₂ nicht überschritten werden. Der pH-Wert muss deshalb genau kontrolliert und pH-Gradienten vermieden werden. Zur Vermeidung von pH-Gradienten empfiehlt es sich, eine schwach alkalische Lösung unter starkem Rühren zuzugeben. Geus und van Dillen [184,200] weisen darauf hin, dass sich kleine Ni(OH)₂-Kristallite, die sich durch kurzzeitige pH-Gradienten gebildet haben, auch wieder auflösen können. Ein Ansatz pH-Gradienten zu vermeiden besteht darin, das Mischen und die Bildung der OH⁻-Ionen zu entkoppeln. Dies ist durch die Hydrolyse von Harnstoff möglich. Die Hydrolyse von Harnstoff tritt erst bei Temperaturen höher als 60 °C auf. Deshalb ist es möglich, Harnstoff mit der Suspension zu vermischen und die Temperatur erst nach dem Mischen zu erhöhen. Hierdurch ist der Mischvorgang von der OH⁻-Bildung unabhängig. Die Auffällung mittels Harnstoff wird auch als „homogene Fällung“ bezeichnet, weil die OH⁻-Ionen in der Lösung homogen verteilt entstehen [200].

Bei der Herstellung von hochbeladenen Ni/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren kann die Fällung mit Harnstoff jedoch zu Problemen führen: Für die Fällung großer Ni-Mengen ist eine hohe Harnstoff-Konzentration notwendig (oft höher als das 2,5-Fache der stöchiometrischen Menge). Durch die bei der Hydrolyse von Harnstoff entstehende hohe Ammonium-Ionen-Konzentration können sich lösliche Ammin-Komplexe bilden [200]. Für eine technische Anwendung ist auch das entstehende Abwasser mit einem hohen Anteil an chemisch gebundenem Stickstoff problematisch [200]. Des Weiteren kann die Fällung von hohen Ni-Mengen mit Harnstoff mehrere Tage dauern. Zusammenfassend zeigt sich, dass sich die Auffällungsmethode (speziell mit NaOH) zur Herstellung von hochbeladenen Ni/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren eignet.

4.7.4 Co-Fällung

Bei einer Co-Fällung werden Ni²⁺- und Al³⁺-Ionen aus einer homogenen Ni-/Al-Metallsalzlösung gefällt [151]. Hierdurch werden takovitähnliche Komponenten (Ni-Al-Hydroxycarbonate) gebildet, in denen die Ni²⁺-/Al³⁺-Ionen statistisch verteilt vorliegen. Die takovitähnlichen Komponenten stellen den Präkursor für den Ni-Al₂O₃-Katalysator dar. In der Kalzinierung werden aus den Ni-Al-Hydroxycarbonaten Mischoxide gebildet. Anschließend werden die Ni-Al-Mischoxide mit einer Reduktion in den aktiven Ni-Al₂O₃-Zustand des Katalysators überführt. Der Ni-Al-Hydroxycarbonat-Präkursor kann auch direkt reduziert werden.

Die Co-Fällung kann mit drei verschiedenen Methoden durchgeführt werden [152]:

1. Steigende pH-Wert-Methode: Zugabe einer alkalischen Lösung direkt in die Metallsalzlösung.
2. Konstante pH-Wert-Methode bei geringer Übersättigung: Die Metallsalz- und die alkalische Lösung werden gleichzeitig in einen Behälter gegeben, in dem demin. Wasser vorgelegt wird.
3. Konstante pH-Wert-Methode bei hoher Übersättigung: Die Metallsalzlösung wird direkt in die alkalische Lösung gegeben.

Krussink et al. [155] führten die Fällung mit Methoden 1 und 2 durch, wobei kein deutlicher Unterschied zwischen den Fällungsprodukten festgestellt werden konnte. Bei einer hohen Übersättigung (Methode 3) wird im Allgemeinen ein Fällungsprodukt mit einer geringen Kristallinität erhalten [152].

Das $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis hat einen wichtigen Einfluss auf die Ni-Oberfläche. Koschany et al. [31] erhielten mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis eine größere Ni-Oberfläche ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$: 0,5 -> 5,5; $S(\text{Ni})$: 4,4 -> 36,1 m² g⁻¹). Ein Vergleich der co-gefällten Katalysatoren mit den Trägerkatalysatoren ist nicht möglich, da in Veröffentlichungen zu co-gefällten Katalysatoren keine Metallbeladung, sondern fast ausschließlich das $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis oder der Stoffmengenbruch ($x_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}} / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Al}})^{-1}$) angegeben wird. Das $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis hat auch einen wichtigen Einfluss auf die Stabilität der Katalysatoren: Lansink-Rotgerink et al. [211] untersuchten die Eigenschaften von co-gefällten Ni-Al₂O₃-Katalysatoren mit sehr großen $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$: 3 - 20). Auch wenn die Ni-Oberflächen nicht ermittelt wurden, sind die Ergebnisse dennoch interessant: Nach einer Kalzinierung bei 350 °C wird mit allen $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen eine konstante NiO-Kristallitgröße von ca. 4 nm erhalten. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur wird ein deutlicher Anstieg der NiO-Kristallitgröße bei $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von neun und 20 beobachtet. Die Probe mit einem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von drei weist keine Zunahme der NiO-Kristallitgröße mit zunehmender Kalzinierungstemperatur auf. Ein ähnliches Verhalten wird bei einer Zunahme der Reduktionstemperatur beobachtet. Die Ni-Kristallitgröße bleibt bei einem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von drei konstant. Bei $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von neun und 20 ist eine deutliche Zunahme der Ni-Kristallitgröße mit zunehmender Reduktionstemperatur zu beobachten. Demnach zeigt die Untersuchung, dass eine Zunahme des $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses zu einer geringeren Stabilität führt. Als Grund hierfür wird vermutet, dass mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis weniger AlO_x-Partikel auf den Ni-Partikeln gebildet werden und die Ni-Partikel dadurch leichter sintern [161].

Der pH-Wert beeinflusst, welche Anionen zwischen den Doppelhydroxid-Schichten eingebaut werden. Bei einem pH-Wert kleiner als fünf werden nur NO₃⁻-Ionen zwischen die Doppelhydroxid-Schichten eingebaut (Hydroxynitrat-Komponenten). Mit zunehmendem pH-Wert können Hydroxynitrat-Komponenten nur noch unter Stickstoff-Atmosphäre hergestellt werden, da sich ansonsten atmosphärisches CO₂ in der Metallsalzlösung löst und dieses als Carbonat-Ion zwischen den Doppelhydroxid-Schichten eingebaut wird. Bei Atmosphären-Kontakt werden bei einem pH-Wert zwischen sieben und zehn nur Hydroxycarbonate gebildet. Hierbei macht es keinen Unterschied, ob die Fällung mit reinem Na₂CO₃ oder einer NaOH/Na₂CO₃-Mischung durchgeführt wird [155]. Die Temperatur und die Geschwindigkeit, mit welchen die Co-Fällung durchgeführt wird, haben nur einen geringen Einfluss [212].

Die Porosität des Materials entsteht während der thermischen Behandlung durch den Abbau der Doppelhydroxid-Schicht-Struktur [184]. Hierbei korreliert die Größe der Hydroxycarbonat-Kristallite nicht mit der Größe der Mischoxid-Partikel [156]. Die BET- und die Ni-Oberfläche sind von den Anionen, welche sich zwischen den Doppelhydroxid-Schichten befinden, abhängig. Bei den verschiedenen Anionen nehmen die BET- und die Ni-Oberfläche in folgender Reihenfolge ab: $\text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Alzamora et al. [161] nehmen an, dass bei dem thermischen Abbau der NO_3^- und der Cl^- -Ionen saure Gase entstehen, welche zu einem Partikelwachstum führen. Aus den CO_3^{2-} -Ionen wird nur CO_2 gebildet, welches keinen Einfluss auf das Partikelwachstum hat.

Weiterhin hat die Kalzinierungstemperatur einen wichtigen Einfluss. Bei einem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von eins und einer Reduktionstemperatur von 600 °C führt eine Zunahme der Kalzinierungstemperatur (300 -> 900 °C) zu einer Abnahme des Reduktionsgrades (86 -> 56 %), der BET-Oberfläche (298 -> 74 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) und der Ni-Oberfläche (41 -> 32 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Die größte Ni-Oberfläche wird erhalten, wenn das Fällungsprodukt vor der Reduktion nicht kalziniert wird. Nach einer Kalzinierung bei 450 °C führt eine Zunahme der Reduktionstemperatur (350- > 800 °C) zu einem Anstieg des Reduktionsgrades und zu einer Abnahme der Dispersion. Die maximale Ni-Oberfläche wird bei einer Reduktionstemperatur von 700 °C erhalten. Die Vorgänge bei der Kalzinierung und der Reduktion stellen daher einen kritischen Faktor bei der Kontrolle der Eigenschaften des Materials dar [161].

5 Motivation und Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen wichtigen Beitrag zur wissensbasierten Katalysatorentwicklung von CO₂-Methanisierungskatalysatoren leisten. Industriell sind kostengünstige Katalysatoren von Interesse, die eine möglichst hohe Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) und Stabilität aufweisen. Eine wichtige Voraussetzung für die wissensbasierte Katalysatorentwicklung ist die Kenntnis der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen. Nur wenn die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen bekannt sind, kann entschieden werden, welche Materialeigenschaften optimiert werden müssen.

In der Literatur wurde bereits eine Vielzahl verschiedener Katalysatoren getestet. Allerdings sind die einzelnen Untersuchungen nicht miteinander vergleichbar, da erhebliche Unterschiede in den Reaktionsbedingungen vorliegen und die Katalysatoren häufig nur unzureichend charakterisiert werden. Aus diesem Grund sind die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen unklar. Damit auf einer wissensbasierten Grundlage Katalysatoren entwickelt werden können, wird in der vorliegenden Arbeit wie folgt vorgegangen:

Der **erste Teil** besteht in **der Synthese und der Charakterisierung** von Ni-Al₂O₃-Katalysatoren. Das Ziel ist es, die fundamentalen Beziehungen zwischen Synthesemethode, Metallbeladung, Partikelgröße, Metall-Oberfläche und Dispersion zu verstehen. Hierfür werden Katalysatoren mit vier verschiedenen Synthesemethoden (Trockenimprägnierung, Nassimprägnierung, Auffällung und Co-Fällung) hergestellt, und die Metallbeladung w_{Ni} wird zwischen 14 und 88 % variiert. Nach der Synthese werden die Katalysatoren ausführlich charakterisiert, um die Abhängigkeit der Katalysatoreigenschaften von der Synthesemethode und der Metallbeladung zu ermitteln.

Im **zweiten Teil** werden die **Katalysatoren katalytisch untersucht**. Für belastbare katalytische Messungen sind isotherme Bedingungen notwendig. Da die CO₂-Methanisierung eine exotherme Gasreaktion ist, wird zuerst ermittelt, unter welchen Bedingungen ein isothermes Festbett vorliegt. Anhand dieser Voruntersuchungen werden verschiedene Maßnahmen ergriffen, um isotherme Bedingungen zu gewährleisten. Anschließend wird die Aktivität der Katalysatoren unter identischen Bedingungen bestimmt. Um die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen aufzuklären, wird die Aktivität mit den unterschiedlichen Katalysatoreigenschaften verglichen. Nach den Aktivitätsmessungen erfolgt eine reaktions-

technische Untersuchung der Katalysatoren. Hierfür werden die Umsätze bei einer konstanten modifizierten Verweilzeit bestimmt und die Raum-Zeit-Ausbeuten der Katalysatoren miteinander verglichen.

Im **dritten Teil** wird die **Stabilität der Katalysatoren** untersucht. Die Stabilität wird anhand der Umsatzabnahme während der Reaktionen untersucht. Zusätzlich werden ausgewählte Katalysatoren in einem wasserdampfhaltigen Wasserstoffstrom bei 600 °C gealtert. Um die Struktur-Stabilitäts-Beziehungen zu verstehen, wird die Abnahme der Metall-Oberfläche mit der Textur, der Partikelgröße und anderen Katalysatoreigenschaften korreliert.

Mit dieser Vorgehensweise werden Erkenntnisse zu der Synthese von hochbeladenen Ni-Al₂O₃-Katalysatoren, den Struktur-Aktivitäts-Beziehungen in der CO₂-Methanisierung und den Einflussfaktoren auf die Katalysatorstabilität erwartet. Die vorliegende Arbeit hat somit eine hohe Relevanz für eine wissensbasierte Katalysatorentwicklung von industriellen CO₂-Methanisierungskatalysatoren.

6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Chemikalien

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien und deren Reinheit sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Verwendete Chemikalien.

Bezeichnung	Hersteller (Reinheit)
γ -Al ₂ O ₃	Saint-Gobain (99,90 %)
Al(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	Sigma Aldrich (99,9 %)
Na ₂ CO ₃	Honeywell (99,8 %)
NaOH	Merck (≥ 99 %)
Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Grüssing GmbH (99,0 %), Alfa Aesar (98,3 %)
Ar	Westfalen (4.6)
CO ₂	Westfalen (4.5)
N ₂	Westfalen (5.0)
H ₂	Westfalen (5.0)
Standard I (5 Vol.-% CH ₄ ; 5 Vol.-% CO ₂ ; 0.5 Vol.-% CO in N ₂)	Westfalen (±2 %)
Standard II (15 Vol.-% CH ₄ ; 10 Vol.-% CO ₂ ; 1 Vol.-% CO in N ₂)	Westfalen (±2 %)

6.2 Darstellung der Katalysatoren

Die verwendeten Katalysatoren werden nach der jeweiligen Metallbeladung und der Präparationsmethode benannt: xY, x: $w_{Ni} = x \%$ bezogen auf die Trockenmasse des reduzierten und passivierten Katalysators, Y: Abkürzung der Herstellungsmethode (NI: Nassimprägnierung, TI: Trockenimprägnierung, AF: Auffällung, CF: Co-Fällung).

6.2.1 Synthese des Nickeloxid-Standards

Die Synthese des NiO-Standards erfolgt nach der Synthese-Vorschrift von Richardson und Twigg [178]. Hierbei wird eine wässrige Na₂CO₃-Lösung (2 M, 535 mL) in eine wässrige Ni(NO₃)₂-Lösung (0,25 M, 535 mL) unter ständigen Rühren über einen Zeitraum von 1,5 Stunden zugetropft. Das Fällungsprodukt wird filtriert, mit 1 L demin. Wasser gewaschen und unter synthetischer Luft sechs Stunden bei 110 °C getrocknet (Heizrate: 2 °C min⁻¹). Anschließend wird die Probe mittels Mörser und Pistill zerkleinert und für drei Stunden bei 300 °C kalziniert (Heizrate: 2 °C min⁻¹).

6.2.2 Nassimprägnierung

Vor der Synthese wird der γ -Al₂O₃-Träger drei Stunden bei 600 °C kalziniert. Danach werden unterschiedliche Massen des γ -Al₂O₃-Trägers in einem Teflon-Behälter vorgelegt und eine Ni(NO₃)₂-Lösung mit einem Volumen von 2 mL zugegeben (Tab. 7). Die Imprägnierungslösungen enthalten entsprechend der gewünschten Metallbeladung unterschiedliche Ni(NO₃)₂·6H₂O-Massen. Mit Hilfe einer Heizschüttelplatte (Firma: IKA, Modell: KS 260 basic) werden die Suspensionen bei Raumtemperatur mit 250 U min⁻¹ für 24 Stunden vermischt. Danach wird das Wasser bei 60 °C verdampft, und die Proben werden mittels Mörser und Pistill zerkleinert. Anschließend werden die Proben bei 150 °C für 12 Stunden getrocknet und für 3 Stunden bei 400 °C kalziniert (Heizrate jeweils 1 °C min⁻¹). Die Proben mit den höchsten Metallbeladungen (81NI, 88NI) werden mit zwei Imprägnierungsschritten hergestellt, wobei die Proben zwischen den Imprägnierungsschritten getrocknet und kalziniert werden. Alle nassimprägnierten Katalysatoren wurden unter der Aufsicht von Mirko Pfeifer hergestellt.

Tabelle 7: Träger-Masse $m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und Ni(NO₃)₂·6H₂O-Masse $m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ in der Imprägnierungslösung (2 mL). Die gesamte Ni(NO₃)₂·6H₂O-Masse aller Imprägnierungsschritte Z ist in Klammer angegeben.

Katalysator	$m_{\gamma\text{Al}_2\text{O}_3} / \text{g}$	$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} / \text{g}$	Z
30NI	0,7	1,502	1
42NI	0,6	2,002	1
61NI	0,4	3,003	1
72NI	0,3	3,504	1
81NI	0,2	2,002 (4,004)	2
88NI	0,1	2,253 (4,505)	2

6.2.3 Trockenimprägnierung

Für die Präparation mittels Trockenimprägnierung wird der γ -Al₂O₃-Träger drei Stunden bei 600 °C kalziniert. Anschließend wird eine definierte Ni(NO₃)₂-Lösung mit einer Eppendorf-Pipette auf den kalzinierten γ -Al₂O₃-Träger aufgebracht (Tab. 8) und mit einem Speedmixer vermischt (Firma: Hausschild Engineering, Modell: DAC 150 SP). Entsprechend der gewünschten Metallbeladung wird eine unterschiedliche Anzahl an Imprägnierungsschritten Z durchgeführt (Z = 2 - 7). Bei den Proben mit den höchsten Metallbeladungen (32TI, 40TI) wird die Konzentration des letzten Imprägnierungsschrittes zur genauen Einstellung der

Metallbeladung verringert. Nach jedem Imprägnierungsschritt werden die Proben bei 60 °C über Nacht getrocknet, mittels Mörser und Pistill zerkleinert und anschließend für 12 Stunden bei 150 °C in einem Ofen getrocknet. Erst nach dem letzten Imprägnierungsschritt werden die Proben für drei Stunden bei 400 °C kalziniert (Heizrate der Trocknung und Kalzinierung: 1 °C min⁻¹). Die trockenimprägnierten Katalysatoren wurden unter der Aufsicht von Mirko Pfeifer hergestellt.

Tabelle 8: Eingesetzte Träger-Masse $m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$, Ni(NO₃)₂·6H₂O-Masse $m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$, Volumen der Imprägnierungslösung $V_{\text{H}_2\text{O}}$ und Anzahl der Imprägnierungsschritte Z . Die Ni(NO₃)₂·6H₂O-Masse des letzten Imprägnierungsschritts der Proben 32TI und 40TI ist in Klammern angegeben.

Katalysator	$m_{\gamma\text{Al}_2\text{O}_3}/\text{g}$	$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mL}$	Z
14TI	1	0,375	0,55	2
26TI	1	0,501	0,55	3
30TI	1	0,501	0,55	4
32TI	0,7	0,341 (0,138)	0,36	5
40TI	0,6	0,292 (0,248)	0,31	7

6.2.4 Auffällung

Bei der Auffällungsmethode werden 20 g des für drei Stunden bei 600 °C kalzinierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers in 540 mL demin. Wasser suspendiert und eine 1 M HNO₃-Lösung mit einer definierten Ni(NO₃)₂-Masse zugegeben (Tab. 9). Danach wird der Suspension (pH ≤ 1) eine 5 M NaOH-Lösung (pH ≥ 14) mit einer Mikrodosierpumpe (500 $\mu\text{L min}^{-1}$) zudosiert, bis ein pH-Wert von 10 erreicht ist.

Tabelle 9: Ni(NO₃)₂·6H₂O-Massen $m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$, die in der 1 M HNO₃-Lösung mit dem Volumen V_{HNO_3} gelöst werden, und das Volumen der 5 M NaOH-Lösungen V_{NaOH} .

Katalysator	$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}/\text{g}$	$V_{\text{HNO}_3}/\text{mL}$	$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$
18AF	20,5	56	50
20AF	27,3	79	61
30AF	41,0	118	85
36AF	54,7	157	120

Anschließend wird die Suspension eine weitere Stunde gerührt, für 18 Stunden ruhen gelassen, filtriert und mit 300 mL gewaschen. Zur Untersuchung des Einflusses eines höheren Na⁺-Massenanteils wird die 20AF-Probe nur mit 200 mL demin. Wasser gewaschen. Der Feststoff wird danach für 12 Stunden bei 150 °C getrocknet, mittels Mörser und Pistill zerkleinert und bei 400 °C für 3 Stunden kalziniert (Heizrate jeweils: 1 °C min⁻¹). Die aufgefällten Katalysatoren wurden unter der Aufsicht von Mirko Pfeifer hergestellt.

6.2.5 Co-Fällung

Die Präparation der co-gefällten Katalysatoren erfolgt nach einer modifizierten Synthesvorschrift von He et al. [213]: In einem 3-Hals-Kolben wird 50 mL einer 0,8 M Na₂CO₃/1,2 M NaOH-Lösung vorgelegt und 50 mL einer 1 M Metallsalzlösung zugegeben (Tab. 10). Die Zugabe erfolgt unter ständigem Rühren bei 65 °C mit einer Tropfgeschwindigkeit von 4 - 6 g min⁻¹. Nach der Zugabe wird mit einer 3 M NaOH-Lösung ein pH-Wert von 10 eingestellt und für 18 Stunden weiter gerührt. Das Fällungsprodukt wird filtriert, dreimal mit jeweils 30 mL demin. Wasser gewaschen und anschließend für 8 Stunden bei 80 °C getrocknet (Heizrate: 2 °C min⁻¹).

Tabelle 10: Metallsalz-Massen $m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ und $m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ zur Herstellung einer 50 mL-Metallsalzlösung (Metall-Ionen-Konzentration: 1 mol L⁻¹).

Katalysator	$n_{\text{Ni}}:n_{\text{Al}}$ -	$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} / \text{g}$	$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} / \text{g}$
51CF	1	7,3	9,4
57CF	2	9,7	6,2
65CF	3	10,9	4,7
68CF	4	11,6	3,8
70CF	5	12,1	3,1

6.3 Vorbehandlung der Katalysatoren

6.3.1 Fraktionierung der Katalysatoren

Die Katalysatoren werden in eine einheitliche Partikelgrößenfraktion gebracht (0,200 – 0,315 mm). Hierfür wird das Katalysatorpulver in eine Polyethylen-Folie gegeben und für eine Stunde in einer hydraulischen 2-Säulen-Laborpresse gepresst (Firma: Weber; Typ: PW). Die erhaltenen Presslinge werden mittels Mörser und Pistill zerkleinert und mit zwei Prüfsieben (ISO 3310-1, DIN 4188) fraktioniert.

Zur Bestimmung der Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt.}}$ wird eine Kalibriergleichung mit unterschiedlichen Katalysatormassen $m_{\text{Kat.}}$ und einem Messzylinder, der den gleichen Durchmesser wie der Reaktor aufweist (0,5 mm), ermittelt. Hierdurch kann das Reaktorvolumen V_{R} des unverdünnten Katalysators anhand von Gleichung (13) bestimmt werden.

$$V_{\text{R}} = \frac{m_{\text{Kat.}}}{\rho_{\text{Schütt.}}} \quad (13)$$

6.3.2 Reduktion und Passivierung

Die NI-, TI- und AF-Proben werden extern in einem Quarzglas-Reaktor reduziert. Hierfür wird ca. 0,5 mm Quarz-Glaswolle und 1,7 g des fraktionierten Katalysators auf die Quarzglasfritte des Reaktors gegeben. Zur Überprüfung der genauen Reduktionstemperatur wird ein Thermoelement direkt in die Schüttung eingeführt. Die Reduktion wird bei 600 °C für 60 min (Heizrate: 3 °C min⁻¹) mit einem Volumenstrom von 400 mL (30 Vol.-% H₂ in N₂) durchgeführt. Die CF-Proben werden nach der Vorschrift von He et al. reduziert: Die getrockneten Fällungsprodukte werden in einem reinen Wasserstoffstrom (80 - 85 mL min⁻¹) bei 500 °C für 60 min reduziert.

Nach der Reduktion werden alle Proben auf Raumtemperatur (< 30 °C) abgekühlt und mit 400 mL min⁻¹ Stickstoff gespült. Zur Passivierung wird dem Stickstoffstrom synthetische Luft zugegeben und ein Sauerstoffanteil von 0,1 Vol.-% eingestellt. Hierbei kommt es zu einer geringen Wärmeentwicklung (< 45 °C). Nachdem die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der Sauerstoff-Anteil langsam auf 1 Vol.-% erhöht, und die Katalysatoren werden über Nacht passiviert (1 Vol.-% O₂ in N₂ mit 60 mL min⁻¹)

6.3.3 Alterungsexperimente

Für die Alterungsexperimente werden 0,5 mm Quarz-Glaswolle und 0,7 g des reduzierten und passivierten Katalysators auf die Quarzglasfritte eines Quarzglasreaktors gegeben. Über die Schüttung wird weitere Glaswolle aufgebracht und ein Thermoelement direkt in die Schüttung eingeführt. Die Proben werden in einem Wasserstoffstrom von 300 mL min⁻¹ auf 600 °C bzw. 700 °C erhitzt (5 °C min⁻¹). Sobald die Temperatur konstant ist, wird mit einer Spritzenpumpe (Harvard Instruments) bidest. Wasser zudosiert und ein Wasserdampfanteil von 15 Vol.-% eingestellt. Nach 6 Stunden wird die Wasserzugabe beendet und der Reaktor abgekühlt. Anschließend erfolgt eine Passivierung (siehe 6.3.2).

6.4 Charakterisierungsmethoden

6.4.1 Chemische Analyse

Die Ni- und Na-Massenanteile, w_{Ni} und w_{Na} , werden mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma bestimmt (Firma: Varian; Modell: Vista-MPX CCD 17 Simultaneous ICP-OES). Hierfür werden 30 - 70 mg der reduzierten und passivierten Probe in einer Lösung aus 3 mL Flusssäure (10 Ma.-% HF in Wasser) und 3 mL Königswasser aufgeschlossen. Der Massenanteil w_i wird auf die Trockenmasse des reduzierten und passivierten Katalysators bezogen (Gleichung (14)). Die Messungen wurden von Frau Heike Fingerle durchgeführt.

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{Kat.}}} \quad (14)$$

6.4.2 Stickstoff-Physisorption

Die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen werden anhand von Stickstoff-Physisorptionsmessungen bestimmt (Firma: Quantachrom; Gerät: Autosorb IIIb). Bei jeder Messung werden 0,1 - 0,3 g der Probe bei 350 °C im Vakuum ($p < 0,01$ mbar) für 16 Stunden entgast, und anschließend werden die Adsorptions- und Desorptionsisotherme bei -196 °C bestimmt. Zur Auswertung der Messergebnisse wird die Software ASiQwin verwendet. Die spezifische Oberfläche wird mit der BET-Methode im Relativdruckbereich p/p_0 zwischen 0,05 und 0,3 bestimmt. Das spezifische Porenvolumen wird anhand der Adsorptionsisotherme bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,96$ ermittelt und entspricht dem Volumen der Mesoporen mit einem Durchmesser bis 23,4 nm.

Um die Texturänderungen des Trägers nachvollziehen zu können, muss die unterschiedliche Metallbeladung berücksichtigt werden. Hierfür werden die BET-Oberfläche und das Porenvolumen auf den Trägermassenanteil bezogen (Gleichungen (15) und (16)).

$$S(BET)_{\text{mod}} = \frac{S(BET)}{1 - w_{\text{Ni}}} \quad (15)$$

$$V_{\text{P,mod}} = \frac{V_{\text{P}}}{1 - w_{\text{Ni}}} \quad (16)$$

Im Folgenden werden diese Werte als modifizierte BET-Oberfläche $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ und als modifiziertes Porenvolumen $V_{\text{P,mod}}$ bezeichnet. Die Adsorptions- und Desorptions-Porengrößenverteilungen werden mittels BJH-Methode berechnet. Alle Messungen wurden von Herrn Moritz Heuchel und Herrn Dennis Kopljar durchgeführt.

6.4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Diffraktogramme werden mit einem Röntgen-Diffraktometer der Firma Bruker (Modell: Axs-D8-advance) aufgezeichnet. Hierbei wird ein Winkelbereich (2θ) zwischen 5 und 80° mit einer CuK_α -Strahlung vermessen (Anregungsspannung: 40 kV , Stromstärke: 30 mA). Die Schrittlänge und die Schrittdauer betragen $0,165^\circ$ und 5 s . Für die Bestimmung der Ni- und der NiO-Kristallitgröße werden die Reflexbreiten der Ni(200)- und NiO(220)-Reflexe bei halber Höhe ermittelt. Der instrumentelle Beitrag zur Reflexbreite wird mit der Warren-Gleichung berücksichtigt (Gleichung (17)):

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{beob.}}^2 - \beta_{\text{Ref.}}^2} \quad (17)$$

Hierbei wird die beobachtete Halbwertsbreite $\beta_{\text{beob.}}$ um die Halbwertsbreite eines LaB_6 -Standards $\beta_{\text{Ref.}}$ korrigiert. Die mittleren Kristallitgrößen \bar{d}_{K} werden mit der Scherrer-Gleichung (18) berechnet:

$$\bar{d}_{\text{K}} = \frac{K_{\text{F}} \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (18)$$

Für den Formfaktor K_{F} wird ein Wert von $0,9$ angenommen [65]. In Gleichung (18) ist λ die Wellenlänge der CuK_α -Strahlung ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), θ der Bragg-Winkel des Maximums des jeweiligen Reflexes.

6.4.4 Temperatur-programmierte Reduktion TPR

Die temperatur-programmierten Reduktionsmessungen werden mit einem automatisierten Gas-Sorptionsanalysator durchgeführt (Firma: Quantachrome; Modell: Autosorb-iQ). Der Katalysator wird in eine Quarzglas-Messzelle auf Glaswolle gegeben. Es wird darauf geachtet, dass eine ebene Schüttung vorliegt. Danach wird Glaswolle auf die Katalysatorschüttung gegeben und diese mit einem Glasstab fixiert.

Damit unterschiedliche Reaktionsbedingungen keinen Einfluss auf die Form und die Position der Reduktionspeaks haben, werden die empirischen Kriterien-Gleichungen berücksichtigt. Für das Kriterium von Monti und Baiker K [214] (Gleichung (19)) wird ein Wert von 120 s eingestellt.

$$K = \frac{n_0}{\dot{V}_{\text{ges}} \cdot c_0} \quad (19)$$

Hierbei ist n_0 die Menge der reduzierbaren Spezies (in mol), \dot{V}_{ges} der gesamte Volumenstrom (in mL s⁻¹ (bei $T = 0$ °C, $p = 1$ bar; STP-Bedingungen (engl. standard temperature and pressure)), c_0 die Wasserstoffkonzentration der Gasmischung (in mol mL⁻¹). In dem Kriterium von Malet und Caballero [215] P (Gleichung (20)) wird zusätzlich die Heizrate β_H berücksichtigt und ein Wert von 16 K eingestellt.

$$P = \beta_H \cdot K \quad (20)$$

Bei jeder Messung wird genau so viel Katalysator eingewogen, dass 20 mg NiO vorliegen ($n_0 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ mol). Vor der Messung werden die Proben in einem Helium-Strom (30 mL min⁻¹) 15 min bei 120 °C ausgeheizt (Heizrate: 20 °C min⁻¹) und danach auf 50 °C abgekühlt. Für die Messung wird ein Volumenstrom von 30 mL min⁻¹ eines 10 Vol.-% H₂/N₂-Gasgemisches eingestellt und ein Temperaturbereich von 50 - 950 °C mit einer Heizrate von 8 °C min⁻¹ vermessen ($\beta_H = 0,13$ K s⁻¹, $\dot{V}_{\text{ges}} = 0,5$ mL s⁻¹, $c_0 = 4,5 \cdot 10^{-6}$ mol mL⁻¹).

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird mit einem NiO-Standard überprüft. In drei verschiedenen Messungen derselben und neu eingewogenen Probe werden Reduktionspeaks mit einer identischen Form und mit einer mittleren Temperatur-/Flächenabweichung von ± 5 °C und ± 2 % erhalten (siehe Anhang 1).

6.4.5 Thermogravimetrie

Der Reduktionsgrad f wird mit thermogravimetrischen Messungen ermittelt. Hierfür werden 20 - 40 mg der Probe in einer thermischen Analyse-Apparatur (Firma: Netzsch, Modell: STA 449F5 Jupiter) in einem Argon-Strom für 90 min bei 150 °C ausgeheizt (Heizrate: 2 °C min⁻¹). Danach wird die Probe für 60 min bei 400 °C in einem 5 Vol.-% H₂/N₂-Strom reduziert (Heizrate: 5 °C min⁻¹) und auf 50 °C abgekühlt. Anschließend wird die Probe unter synthetischer Luft für 60 min bei 400 °C oxidiert (Heizrate: 5 °C min⁻¹) und erneut auf 50 °C abgekühlt. Die NI-Proben werden für 360 min bei 430 °C oxidiert.

Anhand des Massenunterschieds Δm bei 50 °C vor und nach der Oxidation wird der Reduktionsgrad des Katalysators mit Gleichung (21) berechnet. Hierbei ist m_{Ni} die Ni-Masse der Probe und m_{O} ist die theoretische Sauerstoff-Masse einer Oxidation, wenn das Ni vollständig im reduzierten Zustand vorliegt.

$$f = \frac{\Delta m}{m_{\text{Ni}} \left(\frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{Ni}}} \right)} \cdot 100 = \frac{\Delta m}{m_{\text{O}}} \cdot 100 \quad (21)$$

Die thermogravimetrische Methode zur Bestimmung des Reduktionsgrades wird unter mehreren Bedingungen getestet und die Reproduzierbarkeit überprüft. Es zeigt sich, dass die Temperatur zwischen 400 und 450 °C, die Probenmasse und die Katalysatorform (Pulver/Körner) keinen Einfluss haben (ausgenommen NI-Proben). Der Reduktionsgrad wird mit einer mittleren Abweichung von ± 4 % bestimmt.

6.4.6 H₂-Chemisorption

Die Metall-Oberfläche der Katalysatoren ($S(\text{Ni})$, in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), die Dispersion (D , in %) und die mittlere Partikelgröße (\bar{d}_p , in nm) werden mittels H₂-Chemisorptionsmessungen bestimmt. Mit einem Gas-Sorptionsanalysator (Firma: Quantachrom, Modell: AUTOSORB-1C) wird eine statische Chemisorptionsmessung durchgeführt. Hierfür werden 0,1 - 0,4 g der passivierten Katalysatoren eingewogen. Vor der Messung werden die Proben in einem Helium-Strom für 30 min bei 120 °C ausgeheizt und danach in einem Wasserstoff-Strom bei 400 °C für 60 min reduziert. Anschließend wird die Probe für 120 min bei 400 °C evakuiert, auf 40 °C abgekühlt und die Adsorptionsisotherme des gesamten adsorbierten Wasserstoffs bestimmt ($H_{\text{irrev.}} + H_{\text{rev.}}$). Der lineare Bereich der Isotherme wird bis $p = 0$ extrapoliert und die adsorbierte Wasserstoffmenge bei $p = 0$ ermittelt. Die Ni-Oberfläche $S(\text{Ni})$ wird auf die Masse des vorreduzierten und passivierten Katalysators bezogen und unter der Annahme einer H:M-Adsorptionsstöchiometrie von eins berechnet (Gleichung (22)):

$$S(\text{Ni}) = \frac{n_{\text{H}_2}}{m_{\text{Kat.}}} \cdot N_{\text{A}} \cdot v \cdot A_{\text{Ni}} \quad (22)$$

Hierbei stellt n_{H_2} die adsorbierte Stoffmenge an Wasserstoffmolekülen pro Katalysatormasse $m_{\text{Kat.}}$ dar (mol g^{-1}). N_{A} ist die Avogadro-Konstante, v ist der stöchiometrische Faktor des Wasserstoffs = 2 und A_{Ni} ist der Platzbedarf eines Ni-Oberflächenatoms ($6,49 \cdot 10^{20} \text{ m}^2$ [65]).

Zur Berechnung der Dispersion des metallischen Ni $D(\text{Ni})$ wird der Reduktionsgrad f nach Gleichung (23) berücksichtigt [57,58]:

$$D(\text{Ni}) = \frac{1.17 \cdot 10^6 \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot V_{\text{H}_2}}{w_{\text{Ni}} \cdot f} \quad (23)$$

Die Berechnung der Partikelgröße basiert auf der allgemeinen Annahme einer sphärischen Partikelgeometrie [58,65]. Der mittlere Partikeldurchmesser $\bar{d}_p(\text{Ni})$ wird mit einer von Mustard und Bartholomew [58] vorgeschlagenen Gleichung berechnet (Gleichung (24)):

$$\bar{d}_p(\text{Ni})/\text{nm} = \frac{97,1}{D(\text{Ni})} \quad (24)$$

6.5 Katalytische Messung

6.5.1 Aufbau des Versuchsstandes

Die katalytischen Experimente werden in einem automatisierten Versuchsstand durchgeführt (Abb. 12). Das Reaktionsgasgemisch wird mit Massendurchflussreglern (MFCs) der Firma Bronkhorst eingestellt. Hierfür werden folgende MFCs verwendet: MFC-Stickstoff ($20 - 980 \text{ mL min}^{-1}$), MFC-Argon ($0,5 - 24,5 \text{ mL min}^{-1}$), MFC-Kohlenstoffdioxid ($2 - 98 \text{ mL min}^{-1}$) und MFC-Wasserstoff ($5 - 245 \text{ mL min}^{-1}$). Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen Volumenströme beziehen sich auf STP-Bedingungen ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 0 \text{ °C}$). Der Anlagedruck wird mit Druckregler der Firma Bronkhorst eingestellt. Die Mess-/Regeltechnik und die Ventile werden mit einem LabVIEW-Programm gesteuert.

Das Rohrleitungssystem des Versuchsstandes besteht aus Swagelok-Bauteilen (VA-Stahl-316TL). Die Leitung direkt vor dem Reaktor wird auf 230 °C beheizt, wodurch das Reaktionsgasgemisch vorgeheizt wird. Nach dem Reaktor werden alle Leitungen und Ventile zur Vermeidung, dass das Produktwasser in den Rohrleitungen auskondensiert, auf 230 °C beheizt. Zur Isolierung der Ventile und der Rohrleitungen werden Glasfaser-Bänder verwendet. Da die Druckregler nicht in Kontakt mit Wasserdampf geraten dürfen, wird der Hauptvolumenstrom in einen Kondensator geleitet und das entstandene Reaktionswasser auskondensiert. Vor der Kondensation werden $20 - 50 \text{ mL min}^{-1}$ für die Produktanalytik abgeleitet. Die Flussgeschwindigkeit des abgeleiteten Volumenstroms wird mit einem Massenflussmesser (MFM) bestimmt.

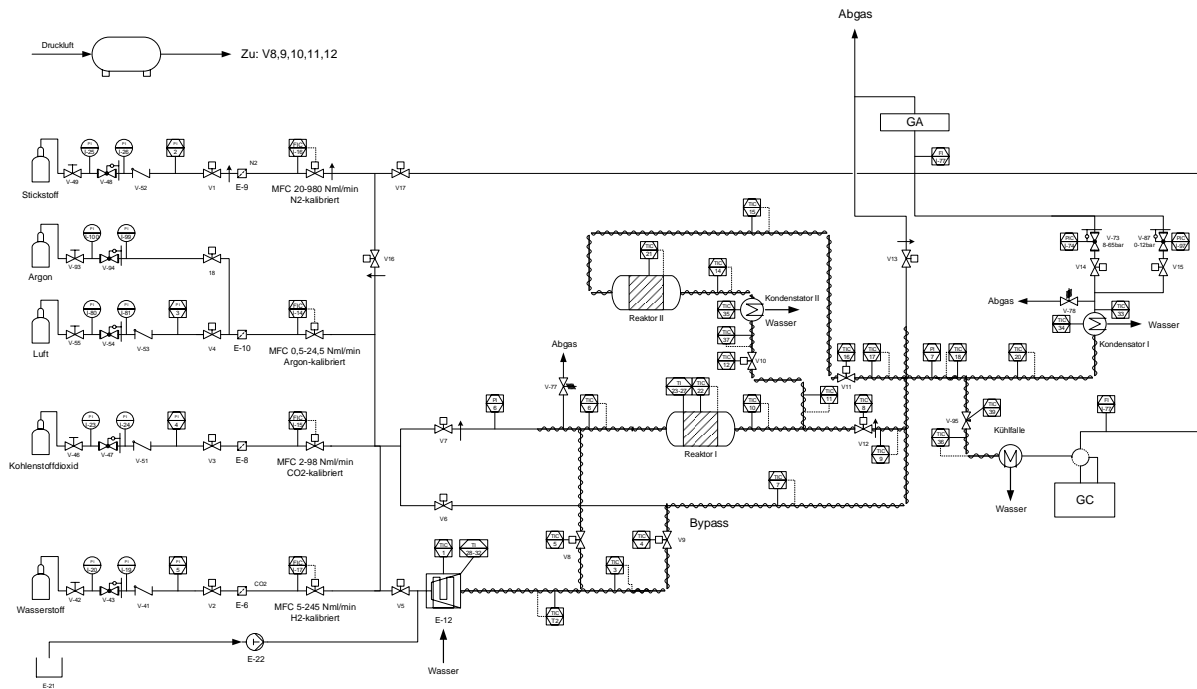


Abbildung 12: RI-Fließbild des Versuchsstands (vergrößerte Abbildung siehe Anhang 2).

Als Reaktor wird ein Rohr aus VA-Stahl-316TL mit einem Innendurchmesser von 5 mm verwendet. Zur Beheizung des Reaktors wird ein formangepasster Aluminiumblock verwendet. Mit Verschraubungen, unter der Verwendung von Kupferpaste, werden die Aluminiumplatten an den Reaktor angepresst. Hierdurch wird ein enger Kontakt zwischen dem Aluminiumblock und dem Reaktor gewährleistet, wodurch eine gute Wärmeübertragung erhalten wird. Der Aluminiumblock wird mit zwei Heizpatronen einer Länge von 25 cm beheizt. Die Temperatur des Aluminiumblocks wird mit einem Thermoelement (Typ K) nahe dem Reaktor geregelt (T_1 , Abb. 13). Mit einem beweglichen Thermoelement (Typ K) wird die Temperatur des Festbetts (T_2) im ersten Viertel der Schüttung gemessen ($z = 0,25 \cdot L$; $z =$ Eindringtiefe des Thermoelements T_2 , $L =$ Gesamtlänge des Festbetts). Für das bewegliche Thermoelement wird eine 1/16“ GC-Graphitdichtung anstatt einer Swagelok-Edelstahldichtung verwendet. Hierdurch kann das Thermoelement bei 1 bar bewegt werden, ohne dass eine Leckage auftritt. Zur Messung der Temperaturprofile unter Druck muss der Druck vor der Neupositionierung des Thermoelements abgelassen werden. In der vorliegenden Arbeit wird die angegebene Reaktionstemperatur auf das Thermoelement T_2 bezogen. Zur Isolierung des Aluminiumblocks werden Glasfaser-Bänder verwendet. Die Beheizung und die Temperaturmessung wird detailliert in der Veröffentlichung von Beierlein et al. [216] diskutiert.

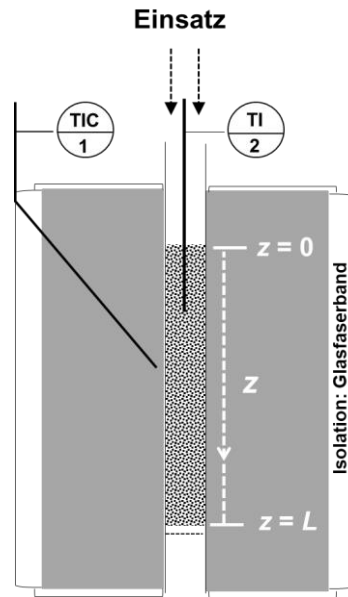


Abbildung 13: Reaktor und Aluminium-Heizblock mit den verschiedenen Temperaturmessstellen (nach [216]).

6.5.2 Produktanalytik und Definition relevanter Größen

Die Produktanalytik wird mit einem Gas-Chromatographen (GC, HP 6890) und einem nicht-dispersiven IR (NDIR)-Gasanalysator (ABB 3020, URAS26) durchgeführt. Der Gas-Chromatograph ist mit einer Säulenschaltung ausgestattet. Die Analyten werden auf eine Hayesep-Q-Säule (Trennung von H₂O, CO₂ und C₂₊ Kohlenwasserstoffen) und eine Molekularsieb-Säule (Trennung von H₂, Ar, N₂, CO, CH₄) geleitet. Mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) werden die Analyten quantifiziert. Der CO₂-Umsatz und die CO-Selektivität werden mit dem GC anhand einer Bypass-Messung ermittelt (Gleichung (25) und (26)).

$$X(\text{CO}_2) = \frac{n_{\text{CO}_2,\text{ein}} - n_{\text{CO}_2,\text{aus}} \cdot \left(\frac{A_{\text{Ar},\text{ein}}}{A_{\text{Ar},\text{aus}}}\right)}{n_{\text{CO}_2,\text{ein}}} \quad (25)$$

$$S(\text{CO}) = \frac{n_{\text{CO},\text{aus}} \cdot \left(\frac{A_{\text{Ar},\text{ein}}}{A_{\text{Ar},\text{aus}}}\right)}{n_{\text{CO}_2,\text{ein}} - n_{\text{CO}_2,\text{aus}} \cdot \left(\frac{A_{\text{Ar},\text{ein}}}{A_{\text{Ar},\text{aus}}}\right)} \quad (26)$$

Um hierbei die Volumenkontraktion der Reaktion zu berücksichtigen, wird 5 Vol.-% Argon als interner Standard zugegeben. Die Volumenkontraktion wird durch das Peakflächen-Verhältnis des internen Standards in der Bypass-Messung $A_{\text{Ar},\text{ein}}$ und während der Reaktion $A_{\text{Ar},\text{aus}}$ bestimmt. Die Kohlenstoffbilanz weicht hierbei um ± 1 % ab.

Mit dem NDIR-Gasanalysator wird der CO₂-Umsatz anhand der Bilanz-Methode berechnet, da der interne Standard nicht mittels IR detektiert werden kann (Gleichungen (27) und (28)). Dies ist möglich, da mit dem Gas-Chromatographen nur Spuren an Ethan und anderen Produkten bestimmt werden. Die mit GC und NDIR erhaltenen Umsätze stimmen hervorragend überein (siehe Anhang 3).

$$X(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CH}_4)_{\text{aus}} + n(\text{CO})_{\text{aus}}}{n(\text{CO}_2)_{\text{aus}} + n(\text{CH}_4)_{\text{aus}} + n(\text{CO})_{\text{aus}}} \quad (27)$$

$$S(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})_{\text{aus}}}{n(\text{CH}_4)_{\text{aus}} + n(\text{CO})_{\text{aus}}} \quad (28)$$

Zur Quantifizierung der katalytischen Aktivität wird die TOF (engl. turnover frequency) ermittelt (Gleichung (29)). Mit der TOF wird angegeben, wieviel Moleküle pro aktivem Zentrum pro Zeiteinheit umgesetzt werden [34,35,36]. Die umgesetzten Moleküle werden auf die gesamte Anzahl an Oberflächenatomen bezogen (nominelle TOF) [35]:

$$\text{TOF} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{ein}} \cdot X(\text{CO}_2) \cdot N_A}{N_Z} = \frac{N_{\text{CO}_2}}{N_Z \cdot t} \quad (29)$$

Hierbei ist N_A die Avogadro Konstante, N_Z die Anzahl an aktiven Zentren, N_{CO_2} die Anzahl an umgesetzten CO₂-Molekülen und t ist die Zeit. Die Anzahl an aktiven Zentren N_Z wird mit der adsorbierten H₂-Stoffmenge berechnet. Zur Bestimmung der TOF wird ein konstanter CO₂-Umsatz von 30 % durch die Anpassung von $\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{ein}}$ eingestellt. Der erhaltene Wert der TOF ist demnach ein Mittelwert über den Konzentrationsbereich des Festbetts, der durch den CO₂-Umsatz von 30 % verursacht wird. Drei Wiederholungsmessungen der gleichen Probe (20AF) ergaben eine Abweichung der TOF von ± 3 %.

Zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie (E_A) wird die integrale Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung (30) berechnet. In Gleichung (30) ist ξ die Reaktionslaufzahl der CO₂-Methanisierung, ν_{CO_2} ist der stöchiometrische Koeffizient von CO₂ ($\nu_{\text{CO}_2} = -1$).

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{CO}_2}} \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} \quad (30)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann in einen temperaturabhängigen Teil (Geschwindigkeitskonstante k) und einen konzentrationsabhängigen Teil C aufgeteilt werden (Gleichung (31)):

$$r_{\text{CO}_2} = k \cdot Q \quad (31)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante k gilt nach Arrhenius (Gleichung (32)):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (32)$$

Hierbei ist A der präexponentielle Faktor, E_A die scheinbare Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante. Durch Einsetzen von Gleichung (32) in Gleichung (31) und Logarithmieren ergibt sich Gleichung (33). Wird $\ln(r_{\text{CO}_2})$ gegen die reziproke Temperatur T^{-1} aufgetragen, kann die Aktivierungsenergie anhand der Steigung ermittelt werden (Arrhenius-Plot).

$$\ln r_{\text{CO}_2} = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A \cdot C) \quad (33)$$

Zur reaktionstechnischen Untersuchung werden Messungen bei einer konstanten modifizierten Verweilzeit τ_{mod} (Gleichung (34)) durchgeführt und die Massen-Zeit-Ausbeute (MZA) der Katalysatoren verglichen (Gleichung (35)). Die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} stellt das Verhältnis der Katalysatormasse $m_{\text{Kat.}}$ und des gesamten Volumenstroms \dot{V}_{ges} dar:

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Kat.}}}{\dot{V}_{\text{ges}}} \quad (34)$$

Die Massen-Zeit-Ausbeute (MZA) ist das Verhältnis des Methan-Massenstroms \dot{m}_{CH_4} und der Katalysatormasse $m_{\text{Kat.}}$:

$$\text{MZA} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_4}}{m_{\text{Kat.}}} \quad (35)$$

Für ausgewählte Katalysatoren wird zusätzlich die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) berechnet (Gleichung (36)). Hierbei stellt V_R das Reaktionsvolumen dar, welches nach Gleichung (13) berechnet wird.

$$\text{RZA} = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_4}}{V_R} \quad (36)$$

6.5.3 Durchführung der katalytischen Messungen

Für die katalytischen Messungen wird so viel des reduzierten und passivierten Katalysators eingewogen, dass im Reaktor eine Ni-Oberfläche von $2,5 \text{ m}^2$ vorliegt. Um ein isothermes Festbett zu gewährleisten, werden die Katalysatoren mit $2,8 \text{ g}$ Inertmaterial (SiC) verdünnt. Hierfür werden SiC- und Katalysator-Partikel der gleichen Partikelgrößenfraktion verwendet ($200 - 315 \text{ }\mu\text{m}$). Die Katalysator- und die SiC-Partikel werden in einem Schnappdeckelglas für 1 min durch vorsichtiges Drehen und Rotieren, vermischt. Um ein elektrostatisches Anhaften an der Reaktorwand und eine Auftrennung der Katalysator-/SiC-Partikel zu vermeiden, wird die Katalysator-SiC-Mischung über einen Papiertrichter in den Reaktor gefüllt. Abhängig von der Katalysatormasse und der Katalysatordichte ergeben sich Festbettlängen L zwischen 8 und 11 cm . Der Blindumsatz von SiC und des Reaktorstahls wird mit einer Blindmessung überprüft. Hierbei wird kein signifikanter Umsatz beobachtet ($X(\text{CO}_2) < 1 \%$ bei $p_{\text{abs}} = 16 \text{ bar}$ und $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Vor der Messung wird der Katalysator für eine Stunde bei 1 bar und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in 30 Vol.-% H_2 in N_2 reduziert. Danach wird auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, eine Reaktionsgasmischung ($V_{\text{H}_2}/V_{\text{CO}_2}/V_{\text{Ar}} = 76/19/5$; $\dot{n}_{\text{H}_2}/\dot{n}_{\text{CO}_2} = 4$) und ein Druck von 2 bar eingestellt. Der Gesamtvolumenstrom wird so angepasst, dass bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Umsatz von 30% erhalten wird. Die katalytischen Messungen werden mit folgendem Test-Protokoll durchgeführt:

Aktivitätsmessung (schwarze Linie, Abb. 14):

- (1) Die TOF wird über einen Zeitraum von sechs Stunden bestimmt. Anhand des Umsatzes der ersten 15 min und der letzten 15 min wird die relative Umsatzänderung des Laufzeitverhaltens (LZV) berechnet ($\Delta X(\text{CO}_2)_{\text{LZV}}$, Gleichung (37)):

$$\Delta X(\text{CO}_2)_{\text{LZV}} = \frac{\bar{X}(\text{CO}_2)_{t=5\text{h}45\text{min}-6\text{h}(\text{Ende})} - \bar{X}(\text{CO}_2)_{t=0-15\text{min}}}{\bar{X}(\text{CO}_2)_{t=0-15\text{min}}} \cdot 100 \% \quad (37)$$

- (2) Für die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie (E_A) wird die Aktivität zusätzlich bei $285 \text{ }^\circ\text{C}$, $270 \text{ }^\circ\text{C}$ and $265 \text{ }^\circ\text{C}$ für jeweils eine Stunde gemessen (Berechnung siehe 6.5.2).
- (3) Die Desaktivierung bei den geringeren Temperaturen wird mit einem Rückkehrpunkt RP1 bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde bestimmt ($\Delta \bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP1}}$, Gleichung (38)).

$$\Delta X(\text{CO}_2)_{\text{RP1}} = \frac{\bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP1 } t \approx 12-13\text{h}} - \bar{X}(\text{CO}_2)_{300 \text{ }^\circ\text{C } t=0-6\text{h}}}{\bar{X}(\text{CO}_2)_{300 \text{ }^\circ\text{C } t=0-6\text{h}}} \cdot 100 \% \quad (38)$$

Bypass-1: Mit einer Bypass-Messung wird die genaue Zusammensetzung des Reaktionsgases bestimmt. Vor Beginn der Messung kann keine Bypass-Messung durchgeführt werden, da der Gesamtvolumenstrom durch die Einstellung des Umsatzes von 30 % am Anfang der Messung noch nicht bekannt ist.

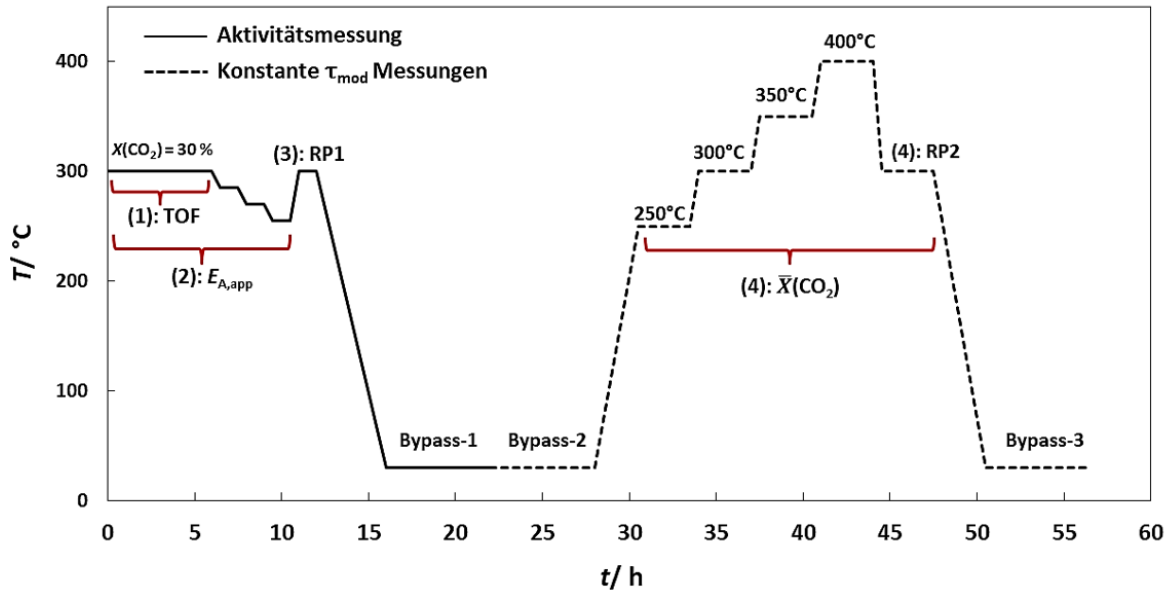


Abbildung 14: Temperatur-Zeit-Diagramm der katalytischen Messung (nach [217]).

Messung bei konstanter modifizierter Verweilzeit τ_{mod} (gestrichelte Linie, Abb. 14):

Bypass-2: Ohne Katalysatorwechsel wird für alle Messungen eine gleiche modifizierte Verweilzeit τ_{mod} eingestellt ($\tau_{\text{mod}} = 49,5 \text{ kg s m}^{-3}$). Nach der Einstellung des Volumenstroms wird die Zusammensetzung des Reaktionsgasmisches mit einer Bypass-Messung bestimmt.

(4) Nach der Bypass-2-Messung werden die mittleren Umsätze $\bar{X}(\text{CO}_2)$ bei Temperaturen zwischen 250 und 400 °C für jeweils drei Stunden gemessen.

(5) Zur Bestimmung der Desaktivierung zwischen 350 und 400 °C (6 h gesamt) wird ein zweiter Rückkehrpunkt RP2 bei 300 °C gemessen ($\Delta\bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP2}}$, Gleichung (39)).

$$\Delta X(\text{CO}_2)_{\text{RP2}} = \frac{\bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP2}} \tau_{t \approx 44,5-47,5 \text{ h}} - \bar{X}(\text{CO}_2)_{300^\circ \text{C}} \tau_{t \approx 34-37 \text{ h}}}{\bar{X}(\text{CO}_2)_{300^\circ \text{C}} \tau_{t \approx 34-37 \text{ h}}} \cdot 100 \% \quad (39)$$

Bypass-3: Am Ende der Messung wird die exakte Zusammensetzung der Reaktionsgasmischung nochmals mit einer Bypass-Messung bestimmt.

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Bestimmung der Zusammensetzung mittels ICP-OES

In der vorliegenden Arbeit werden die Herstellung von hochbeladenen Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren und deren katalytischen Eigenschaften in der CO₂-Methanisierung untersucht. Für einen genauen Vergleich der verschiedenen Katalysatoren und die Anwendung unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden ist eine akkurate Bestimmung der Metallbeladung wichtig.

Der Ni-Massenanteil w_{Ni} und der Na-Massenanteil w_{Na} werden auf die Trockenmasse der reduzierten und passivierten Katalysatoren bezogen und sind in Tabelle 11 aufgeführt. Bei den Imprägnierungsmethoden werden keine natriumhaltigen Metallsalze eingesetzt, weshalb die NI- und TI-Proben keinen signifikanten Na-Massenanteil aufweisen. Bei den AF-Proben wird NaOH als Fällungsreagenz eingesetzt, wodurch es zu einem signifikanten Na-Massenanteil kommen kann. Von den aufgefällten Proben zeigt nur die 20AF-Probe einen deutlichen Na-Massenanteil. Ein Unterschied bei der Herstellung der 20AF-Proben ist, dass diese Probe mit einer geringeren Menge demin. Wasser gewaschen wird (200 mL statt 300 mL). Die geringere demin. Wasser-Menge ist anscheinend nicht ausreichend, um die Na⁺-Ionen vollständig zu entfernen. Dies zeigt, dass der Waschvorgang den Na-Massenanteil erheblich beeinflusst.

Bei den co-gefällten Proben nimmt der Na-Massenanteil mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ab. Da alle CF-Proben mit der gleichen Menge demin. Wasser gewaschen werden, spricht der unterschiedliche Na-Massenanteil dafür, dass sich die Na⁺-Ionen mit abnehmenden $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis schwerer entfernen lassen. Der Na-Massenanteil der 51CF-Probe ist deutlich größer als bei den anderen CF-Proben. Bei der späteren XRD-Untersuchung wird gezeigt, dass nur bei der 51CF-Probe reine Al(OH)₃- und AlOOH-Komponenten gebildet werden. Es wird angenommen, dass Na⁺-Ionen von den Al(OH)₃- und AlOOH-Komponenten adsorbiert werden [156], wodurch der deutlich höhere Na-Massenanteil der 51CF-Probe verständlich wird.

Tabelle 11: Ni-Massenanteil w_{Ni} und Na-Massenanteil w_{Na} bezogen auf die Trockenmasse der reduzierten und passivierten Katalysatoren.

Probe	$w_{\text{Ni}}/ \%$	$w_{\text{Na}}/ \%$
30NI	30,3	0,0
42NI	41,9	0,2
61NI	61,2	0,0
72NI	71,5	0,0
81NI	80,5	0,0
88NI	88,1	0,0
14TI	14,1	0,0
25TI	24,5	0,0
30TI	29,8	0,0
32TI	31,8	0,0
40TI	40,3	0,0
18AF	18,3	0,2
20AF	19,6	2,2
30AF	30,3	0,3
36AF	36,0	0,4
51CF	50,5	3,2
57CF	56,9	0,9
65CF	64,8	0,6
68CF	67,9	0,1
70CF	70,2	0,0

Im Folgenden wird überprüft, ob die eingesetzte Ni-Menge vollständig auf dem Katalysator abgelagert wird und ob systematische Fehler bei der Synthese vorliegen. Hierzu wird der erwartete Ni-Massenanteil der kalzinierten Probe anhand der eingewogenen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Masse berechnet und gegen den mittels ICP-OES bestimmten Ni-Massenanteil w_{Ni} aufgetragen (Abb. 15). Der kalzinierte Zustand ($\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) wird als Bezugsgröße gewählt, da das Ni vollständig oxidiert vorliegt. Im passivierten Zustand ist der Reduktionsgrad bzw. der Oxidationsgrad unbekannt, weshalb sich bei der Berechnung der Erwartungswerte kein Bezugszustand definieren lässt ($\text{NiO}_{x=?}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Es zeigt sich, dass das eingesetzte Ni bei der TI- und AF-Methode annähernd vollständig auf dem Katalysator abgelagert wird und kein systematischer Fehler vorliegt. Bei der NI-Methode zeigen die Proben mit den größten Metallbeladungen eine signifikante Abweichung. In den TPR-Untersuchungen (Kap. 7.4) wird gezeigt, dass bei der 81NI- und 88NI-Probe nach der Kalzinierung noch eine signifikante $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Menge vorliegt. Die Berechnung des erwarteten w_{Ni} -Werts anhand der Bezugsgröße ($\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) führt deshalb zu zu großen Werten, da hierbei der $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Anteil vernachlässigt wird. Die CF-Proben werden nach der Fällung direkt reduziert, weshalb sich keine klare Bezugsgröße definieren lässt. Aus diesem Grund können die CF-Proben in Abbildung 15 nicht aufgeführt werden.

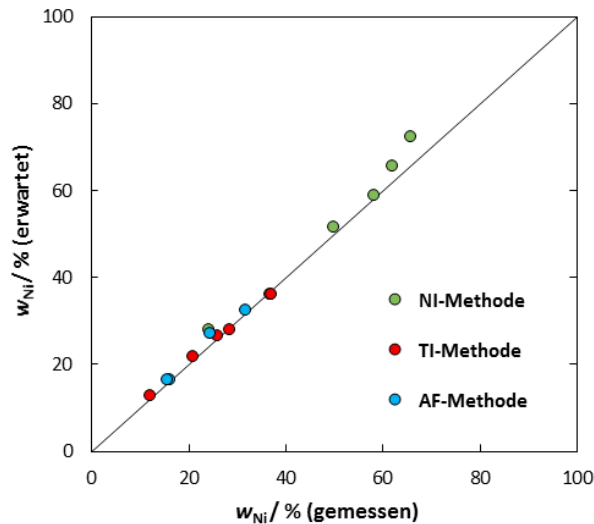


Abbildung 15: Erwartete und mittels ICP-OES gemessene Ni-Massenanteile w_{Ni} der kalzinierten Proben.

Zusammenfassend zeigt die Untersuchung der Metallbeladung, dass das eingesetzte Ni nahezu vollständig auf dem Träger aufgebracht wird. Weiter wird gezeigt, dass der Na-Massenanteil erheblich vom Waschvorgang abhängt und sich die Na^+ -Ionen unterschiedlich schwer von den verschiedenen Proben entfernen lassen.

7.2 Stickstoff-Physisorption

Die Textur eines Katalysators hat im Allgemeinen einen wichtigen Einfluss auf viele Größen der heterogenen Katalyse. In der vorliegenden Untersuchung werden Katalysatoren verwendet, die aus einer porösen Al_2O_3 -Struktur bestehen, auf welcher metallische Ni-Partikel vorliegen. Bei der katalytischen CO_2 -Hydrierung an Ni- Al_2O_3 -Katalysatoren wird nur der metallischen Ni-Komponente eine katalytische Aktivität zugeschrieben [218]. Die Textur hat deshalb nur einen indirekten Einfluss auf die Aktivität. Hingegen werden die Dispersion des metallischen Ni, die Stabilität der Ni-Partikel, der Stoff- und der Wärmetransport direkt von der Textur des Katalysators beeinflusst [34,44,60].

Im Folgenden wird die Textur der Katalysatoren anhand von Stickstoff-Physisorptionsmessungen untersucht und in Form von BET-Oberfläche $S(BET)$, Porenvolumen V_P und der Porengrößenverteilung charakterisiert.

7.2.1 Textur der hochbeladenen Trägerkatalysatoren

Für die Herstellung hochbeladener Ni-Al₂O₃-Katalysatoren sind Informationen über Texturänderungen mit zunehmender Metallbeladung von besonderem Interesse. Durch die Änderung der $S(BET)$, des V_P und der Porengrößenverteilung sind indirekte Rückschlüsse auf die Verteilung der Ni-Partikel und die Vorgänge während der Synthese möglich. Für eine wissensbasierte Katalysatorentwicklung von hochbeladenen Ni-Al₂O₃-Katalysatoren ist die Kenntnis der Textur deshalb unentbehrlich.

7.2.1.1 Textur des γ -Al₂O₃-Trägers

Damit eine Texturänderung durch die zunehmende Metallbeladung nachvollzogen werden kann, muss die Textur des verwendeten Trägers bekannt sein. Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren wurde kommerziell erhältliches γ -Al₂O₃ der Firma SaintGobain verwendet. Vor der Synthese wird der γ -Al₂O₃-Träger drei Stunden bei 600 °C kalziniert. Um den thermischen Einfluss der Kalzinierung zu berücksichtigen, wird auch eine kalzinierte Probe des γ -Al₂O₃-Trägers untersucht.

Die Physisorptionsisothermen des unbehandelten und des kalzinierten γ -Al₂O₃-Träger sind in Abbildung 16 gezeigt. Die Physisorptionsisothermen zeigen eine deutliche Adsorption bei geringen Relativdrücken ($V_{ads} \gg 0$ bei $p/p^0 < 0,1$), eine Kapillarkondensation und ein deutliches Sättigungsplateau. Nach der IUPAC-Klassifikation 2015 lässt sich diese Isothermenform dem TypIV(a) zuordnen. Der Adsorptions- und der Desorptionszweig zeigen eine ähnliche Steigung und ein Sättigungsplateau [219]. Der Adsorptions- und der Desorptionszweig verlaufen jedoch nicht senkrecht, und die Steigung der Adsorptionsisotherme ist kurz vor dem Erreichen des Sättigungsplateaus deutlich geringer als die Steigung der Desorptionsisotherme (H2(a)-Verhalten) [219]. Die TypIV(a)-Isotherme spricht dafür, dass der γ -Al₂O₃-Träger eine mesoporöse Struktur aufweist. Eine H2(a)-Hysterese-Schleife wird üblicherweise einem uneinheitlichen Porennetzwerk zugeordnet [219,220]. Die Porosität des γ -Al₂O₃-Trägers entsteht vermutlich durch die Zusammenlagerung einzelner γ -Al₂O₃-Partikel und nicht durch die Ausbildung einer einheitlich definierten Porenstruktur.

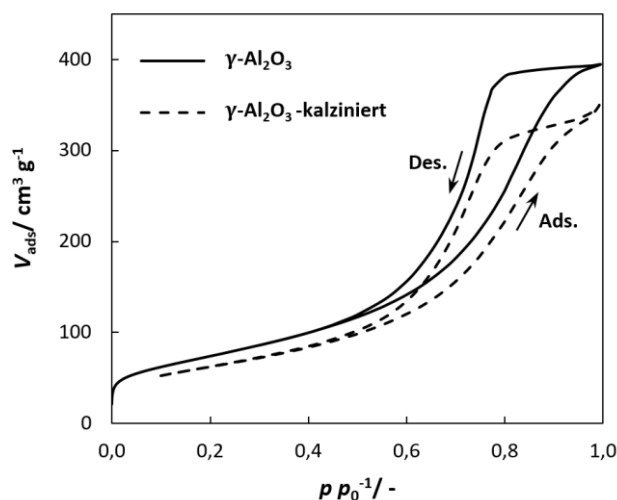


Abbildung 16: Stickstoff-Physisorptionsisothermen des unbehandelten und des kalzinierten γ - Al_2O_3 -Trägers.

Da die Physisorptionsisothermen vom TypIV(a) sind, ist eine Bestimmung der Oberfläche mit der BET-Methode möglich. Die BET-Oberfläche $S(\text{BET})$ des unbehandelten Trägers stimmt gut mit dem Wert des Analysezertifikats des Herstellers überein (Tab. 12). Nach dem Kalzinieren weist der γ - Al_2O_3 -Träger eine geringere $S(\text{BET})$ auf, was mit einem Sintern der γ - Al_2O_3 -Partikel erklärt werden kann. Es ist bekannt, dass die Abnahme von $S(\text{BET})$ bei frischem γ - Al_2O_3 zuerst eine initiale Periode durchläuft, in der eine deutliche Abnahme auftritt [221,222]. Nach dieser initialen Periode wird aber ein stabiler Zustand erreicht, weshalb von einer hohen thermischen Stabilität des γ - Al_2O_3 -Trägers ausgegangen wird, obwohl nach dem Kalzinieren eine geringere BET-Oberfläche vorliegt.

Tabelle 12: BET-Oberfläche $S(\text{BET})$, Porenvolumen V_P und mittlerer Porendurchmesser \bar{d}_{Pore} des γ - Al_2O_3 -Trägers.

	$S(\text{BET})/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_P/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$\bar{d}_{\text{Pore}}/\text{nm}$
Zertifikat	259	0,62	7,7
Unbehandelt	270	-	-
kalziniert	225	0,54	8,9 ¹⁾ / 7,5 ²⁾

¹⁾ BJH-Methode (Adsorptionszweig), ²⁾ BJH-Methode (Desorptionszweig)

Zur Untersuchung der Porenstruktur des γ - Al_2O_3 -Trägers wird die Porengrößenverteilung mit Hilfe der BJH-Methode berechnet. Für richtige Ergebnisse einer Mesoporen-Analyse mittels der BJH-Methode ist die Wahl des Hysteresezweigs von entscheidender Bedeutung. Anhand der Form der Hysterese-Schleife muss entschieden werden, ob der Desorptions- oder der Adsorptionszweig für die Berechnung verwendet wird. In Abbildung 17 sind die Porengrößenverteilungen, welche anhand des Desorptionszweigs (Des.-PGV) und des Adsorptionszweigs (Ads.-PGV) berechnet werden, aufgeführt.

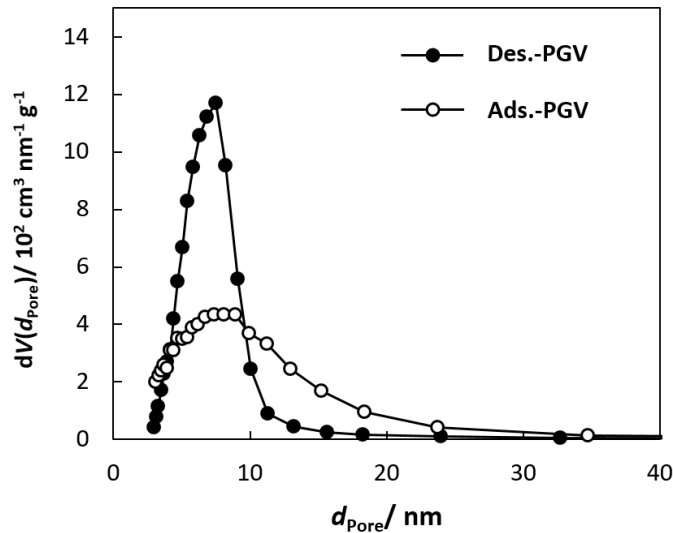


Abbildung 17: Adsorptions- und Desorptions-Porengrößenverteilung des kalzinierten Trägers.

Beide Porengrößenverteilungen zeigen, dass eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei ca. 8 nm vorliegt. Die Desorptions-Porengrößenverteilung ist schmäler und liegt im Bereich kleinerer Porendurchmesser (3 - 13 nm), während die Adsorptions-Porengrößenverteilung breiter ist (3 - 24 nm). Die relativ breiten Porengrößenverteilungen unterstützen die Annahme eines Porennetzwerks, welches durch Agglomeration von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln entsteht. Für die unterschiedliche Breite der Verteilungen kann es mehrere Erklärungen geben. Zum einen wirken sich die unterschiedlichen thermodynamischen Voraussetzungen beim Verdampfen und Kondensieren aus: Dies liegt daran, dass das Verdampfen des Stickstoffs ein Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtsprozess ist, wohingegen das Kondensieren eher kinetisch, durch die Ausbildung des Flüssigkeitsfilms, limitiert ist [220,223,224]. Die BJH-Methode basiert auf der (modifizierten) Kelvin-Gleichung, welche wiederum eine Gleichgewichtsthermodynamik voraussetzt. Weil das Verdampfen ein Gleichgewichtsprozess ist, sollte die Auswertung anhand des Desorptionszweigs zu genaueren Ergebnissen führen [220,224]. Zum anderen kann der Desorptionszweig aber durch Effekte des Porennetzwerks beeinflusst sein, wodurch die tatsächliche Porengrößenverteilung nicht mehr feststellbar ist [220,224]. Da sich die Adsorptions- und die Desorptions-Porengrößenverteilung unterscheiden, sollten entweder nur die Adsorptions-Porengrößenverteilungen oder nur die Desorptions-Porengrößenverteilungen miteinander verglichen werden. Für H2(a)-Hysterese-Schleifen wird die Berechnung der Porengrößenverteilung mit dem Adsorptionszweig empfohlen [220,224]. Da die im Folgenden charakterisierten Katalysatoren überwiegend Hysterese-Schleifen aufweisen, welche dem Typ H2(a) ähnlich sind, werden nur Adsorptions-Porengrößenverteilungen miteinander verglichen.

7.2.1.2 Textur der nassimprägnierten Katalysatoren

Die Physisorptionsisothermen der nassimprägnierten Katalysatoren 42NI - 88NI sind dem TypIV(a) zuzuordnen (Abb. 18). Bei der 30NI-Probe liegt kein deutliches Sättigungsplateau vor. Da die Adsorptionsisotherme der 30NI-Probe aber einen Wendepunkt bei der Annäherung an $p/p_0 = 1$ aufweist, kann auch diese Isotherme dem TypIV(a) zugeordnet werden [219,224]. Nach dem Sättigungsplateau bzw. dem Wendepunkt zeigen die Adsorptionsisothermen aller Proben einen deutlichen Anstieg bei der Annäherung an $p/p_0 = 1$, was auf die Anwesenheit von Makroporen hindeutet [219].

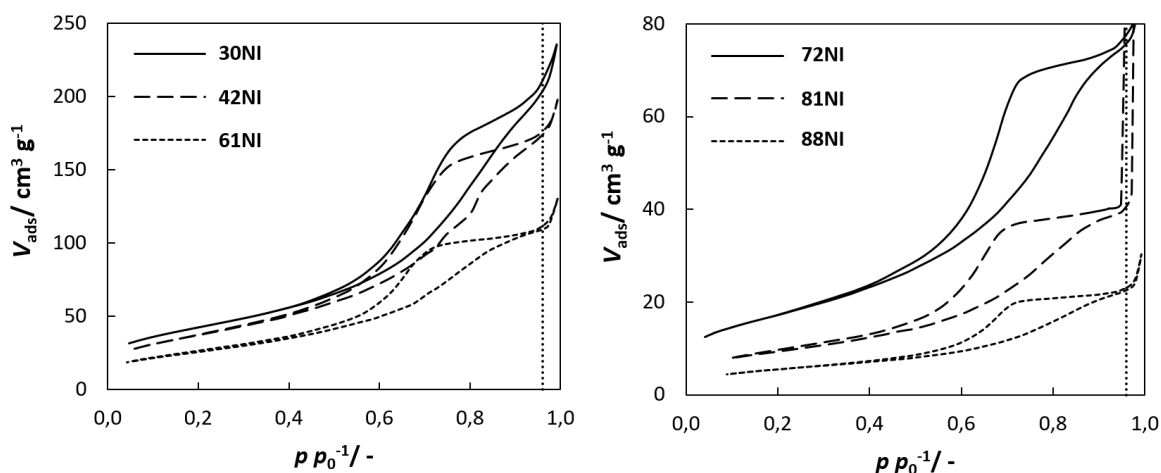


Abbildung 18: Stickstoff-Physisorptionsisothermen der reduzierten und passivierten nassimprägnierten Proben. Gepunktete Linie: Relativdruck der Porenvolumenberechnung ($p/p_0=0,96$) (nach [217]).

Bei den Proben 30NI bis 88NI weist der Adsorptionszweig eine deutlich geringere Steigung als der Desorptionszweig auf. Hierdurch wird die Hysterese-Schleife breiter und einer reinen H2(a)-Hysterese-Schleife ähnlicher [219]. Die H2(a)-Form wird einer komplexen Porenstruktur zugeschrieben, bei welcher Netzwerkeffekte den Desorptionszweig beeinflussen [223,224]. Mit zunehmender Metallbeladung unterscheiden sich die Hysterese-Schleifen deshalb deutlich von den Hysterese-Schleifen des reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers.

Die Oberflächen werden mit der BET-Methode berechnet und sind in Abbildung 19 aufgeführt ($S(\text{BET})$: Geschlossenes Symbol). Es zeigt sich, dass die $S(\text{BET})$ mit zunehmender Metallbeladung deutlich abnimmt. In der Literatur wird dies nahezu ausschließlich mit einer Texturänderung erklärt [66,70,187,205,207]. Es wird beispielsweise angenommen, dass die Poren des Trägers von Metall-Partikeln blockiert werden [66,70,187,205,207]. Dass dies jedoch eine Fehlinterpretation ist, welche besonders bei hochbeladenen Trägerkatalysatoren zu falschen Ergebnissen führt, wird in der folgenden Diskussion dargelegt.

Mit zunehmender Metallbeladung nimmt der Massenanteil des γ - Al_2O_3 -Trägers ab. Beispielsweise befindet sich in einer Probe mit $w_{\text{Ni}} = 30\%$ maximal $w_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 70\%$ des γ - Al_2O_3 -Trägers. Es ist anzunehmen, dass der Beitrag von Ni zur Gesamtoberfläche vernachlässigt werden kann, da metallische Ni-Partikel für gewöhnlich keine poröse Struktur aufweisen. Auch wenn keine Texturänderung des Trägers auftritt, sollte $S(\text{BET})$ aufgrund des geringeren Träger-Massenanteils linear mit zunehmender Metallbeladung abnehmen. Bei zunehmender Metallbeladung und abnehmenden $S(\text{BET})$ -Werten kann deshalb nicht direkt auf eine Texturänderung geschlossen werden. Da sich der Effekt der Probenzusammensetzung mit zunehmender Metallbeladung umso deutlicher auswirkt, ist eine Berücksichtigung in besonderem Maße für die Untersuchung von hochbeladenen Trägerkatalysatoren wichtig. Gerade bei hochbeladenen Trägerkatalysatoren ist eine Texturänderung zu erwarten, weshalb verlässliche Aussagen zur Beeinflussung der Textur wichtig sind.

Im Folgenden wird der Einfluss der Metallbeladung berücksichtigt, indem die BET-Oberfläche und das Porenvolumen nur auf die Trägermasse bezogen wird (vgl. Gleichung (15) und (16) in Kap. 6.4.2). Die so erhaltenen Größen werden im Folgenden als modifizierte BET-Oberfläche $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ und modifiziertes Porenvolumen $V_{\text{P,mod}}$ bezeichnet. Nur Salagere et al. [180] haben den Einfluss der Metallbeladung auf die BET-Oberfläche und das Porenvolumen erkannt. Allerdings wird der Einfluss der Metallbeladung anders als in der vorliegenden Untersuchung berücksichtigt.

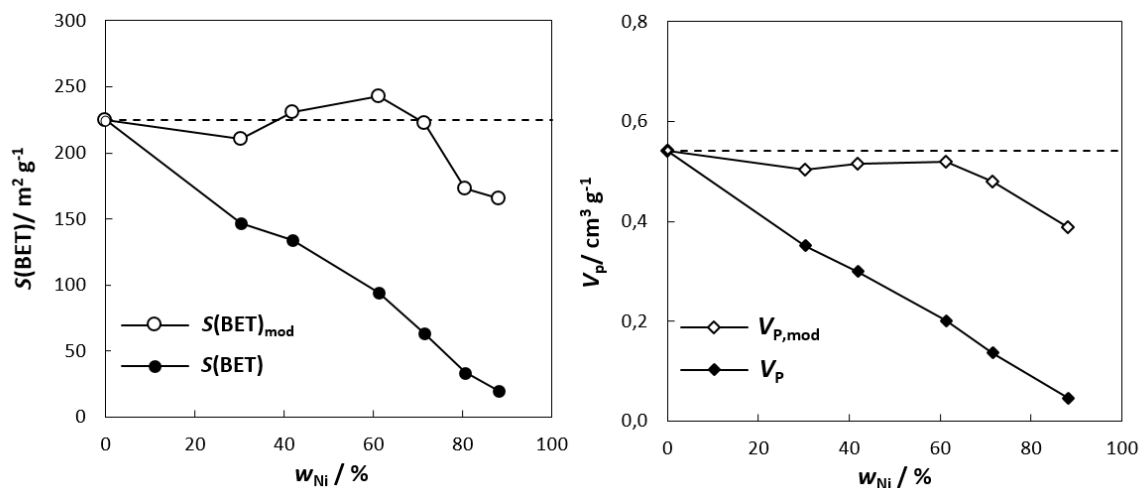


Abbildung 19: BET-Oberflächen und Porenvolumina der reduzierten und passivierten Ni-Proben bezogen auf die gesamte Probenmasse ($S(\text{BET})$, V_{p}) und Trägermasse ($S(\text{BET})_{\text{mod}}$, $V_{\text{P,mod}}$). Gestrichelte Linie: Wert des kalzinierten Trägers (nach [217]).

Der Bezug auf die Trägermasse zeigt, dass $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ bis zu einer Metallbeladung von ca. $w_{\text{Ni}} = 71 \%$ konstant bleibt (Abb. 19, offene Symbole). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Textur des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers nur geringfügig von der Metallbeladung beeinflusst wird. Die geringeren $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ der Proben 81NI und 88NI könnten mit der Messgenauigkeit erklärt werden: Da bei diesen Proben nur noch $w_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 12 - 19 \%$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vorliegt, wirkt sich eine Abweichung bei der Bestimmung von w_{Ni} besonders deutlich aus.

Zur weiteren Untersuchung der Katalysatortextur wird das Porenvolumen bestimmt. Die Adsorptionsisothermen der NI-Proben zeigen entweder kein Sättigungsplateau (30NI) oder einen deutlichen Anstieg nach dem Sättigungsplateau (42NI - 88NI). Aus diesem Grund kann für die NI-Proben kein Gesamtporenvolumen bestimmt werden, weil hierfür ein Sättigungsplateau mit einem horizontalen Verlauf bis $p/p^0 \approx 1$ notwendig ist [219,220]. Ohne begrenzte Adsorption lässt sich kein Gesamtporenvolumen definieren und das ermittelte Porenvolumen ist erheblich von der Wahl des p/p^0 -Werts abhängig [219,220]. Um die Katalysatoren dennoch sinnvoll miteinander zu vergleichen, kann das Porenvolumen auf einen definierten p/p^0 -Wert bezogen werden [223]. Im Folgenden wird das Porenvolumen auf einen p/p^0 -Wert von 0,96 bezogen (Abb. 18, gestrichelte Linie), wodurch nur das Volumen der Poren mit einem Durchmesser kleiner als 23,4 nm berechnet wird. Mit zunehmender Metallbeladung nimmt das Porenvolumen linear ab, weshalb die Vermutung naheliegt, dass die Abnahme durch die Änderung der Probenzusammensetzung verursacht wird (Abb. 19, geschlossene Symbole). Ein Bezug des Porenvolumens auf die Trägermasse zeigt, dass das $V_{\text{P,mod}}$ unabhängig von der Metallbeladung zu sein scheint. Die Abweichung der 88NI-Probe könnte wieder durch eine Messungenauigkeit erklärt werden.

Die bisherige Untersuchung deutet darauf hin, dass die Textur des Trägers nur geringfügig durch die Metallbeladung beeinflusst wird. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da in der Literatur angenommen wird, dass eine hohe Metallbeladung die Textur des Trägers deutlich beeinflusst [66,70,187,205,207]. Für eine tiefergehende Untersuchung der Textur wird deshalb die Porengrößenverteilung anhand der BJH-Methode berechnet. In den Katalysatorproben sollte nur der poröse $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger Mesoporen aufweisen, weshalb ausschließlich der Anteil des Trägers die Porengrößenverteilung beeinflusst. Die Absolutwerte der Porengrößenverteilung auf der y-Achse werden durch die Zusammensetzung der Probe beeinflusst, während anhand der Form der Porengrößenverteilung direkte Rückschlüsse auf die Trägertextur möglich sind.

Bei dem Vergleich der Adsorptions-Porengrößenverteilungen muss beachtet werden, dass die Synthese bei den Proben 81NI und 88NI modifiziert wird. Die Proben 30NI - 72NI werden mit einem Imprägnierungsschritt hergestellt, während die Proben 81NI und 88NI mit zwei Imprägnierungsschritten hergestellt werden. Der Vergleich zeigt, dass sich die Form der Porengrößenverteilungen nicht deutlich ändert (Abb. 20). Da die Werte auf der y-Achse entscheidend von der Zusammensetzung der Probe beeinflusst werden und bei hohen Metallbeladungen schon eine geringe Abweichung des Trägermassenanteils einen erheblichen Einfluss hat, wird vermutet, dass die unterschiedlichen y-Werte hauptsächlich durch geringe Abweichungen bei der Bestimmung des Trägermassenanteils verursacht werden. Die BET-Oberflächen, die Porenvolumina und die Porengrößenverteilungen zeigen übereinstimmend, dass die Trägertextur nur geringfügig von der Metallbeladung beeinflusst wird, obwohl die Metallbeladung w_{Ni} von 30 % auf 88 % zunimmt. Dies führt zu der Annahme, dass ein Großteil des Ni gar nicht in die Poren des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers gelangt. Würde eine größere Ni-Menge in den Poren abgelagert werden, sollten sich die Adsorptions-Porengrößenverteilungen deutlich verändern und die $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ sowie $V_{P,\text{mod}}$ deutlich abnehmen. Des Weiteren kann vermutet werden, dass die Ni-Menge in den Poren bei allen Proben gleich ist, da sich die Textur nur geringfügig ändert. Demnach ist die Ni-Menge, welche in die Poren gelangt, unabhängig von der Metallbeladung und unabhängig von der initialen Ni^{2+} -Konzentration der Imprägnierungslösung.

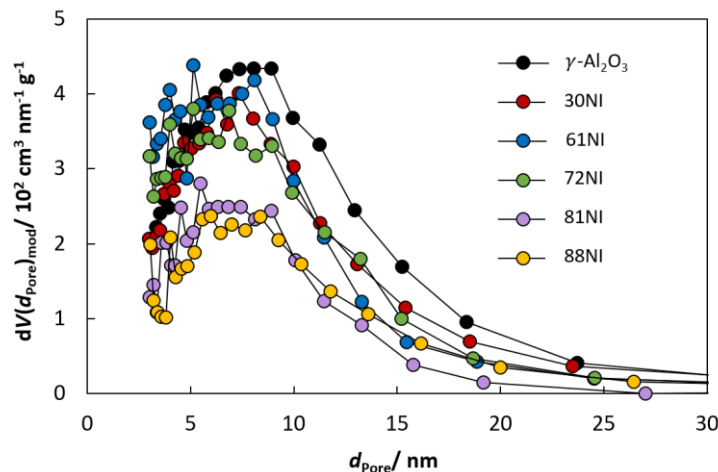


Abbildung 20: Modifizierte Adsorptions-Porengrößenverteilungen bezogen auf die Trägermasse der reduzierten und passivierten NI-Proben (nach [217]).

Zur Erklärung, weshalb ein Großteil des Ni gar nicht in die Poren gelangt und die Ni-Menge in den Poren konstant ist, müssen die Vorgänge auf molekularer Ebene berücksichtigt werden: Bei der Nassimprägnierung werden die Träger-Partikel in einer

wässrigen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung suspendiert. Durch das Abdampfen des Wassers nimmt die Konzentration des gelösten $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ zu, und es entsteht ein Konzentrationsgradient zwischen der Imprägnierungslösung außerhalb und innerhalb der Poren, welcher durch eine Diffusion der Ni^{2+} -Ionen ausgeglichen wird. Sobald durch das Abdampfen die Sättigungskonzentration überschritten wird, beginnt $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in der Lösung und an der externen Oberfläche der Träger auszufallen (heterogene Keimbildung).

Nachdem das Wasser außerhalb der Poren abgedampft ist, beginnt das Wasser in den Poren zu verdampfen und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in den Poren auszufallen. Da die Imprägnierungslösung zu diesem Zeitpunkt bei allen Proben nahezu gesättigt sein sollte, ist anzunehmen, dass gleich viel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in den Poren abgelagert wird. Eine kurzzeitige Übersättigung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Bei homogenen Lösungen kann eine Übersättigung als metastabiler Zustand auftreten. Die Träger-Partikel können als Kristallisationskeime wirken [200]. Bei den vorliegenden Suspensionen ist eine Übersättigung deshalb unwahrscheinlicher. Als Näherung scheint die Annahme einer gesättigten Lösung gerechtfertigt zu sein.

Die Ni-Menge in den Poren ist deshalb durch die Sättigungskonzentration limitiert und unabhängig von der initialen Ni^{2+} -Konzentration der Imprägnierungslösung. Bei einer maximalen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Löslichkeit von $0,94 \text{ g cm}^{-3}$ [225] liegt bei 1 g Träger 0,52 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in den Poren vor, was einer Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} \approx 10 \%$ Ni im reduzierten Zustand entspricht. Diese Überlegung erklärt die Beobachtung, dass sich die Trägertextur bei den verschiedenen Metallbeladungen nicht deutlich unterscheidet.

Es kann überlegt werden, ob durch Metall-Träger-Wechselwirkungen ein zusätzlicher Ni-Anteil in die Poren gelangt. Durch eine elektrostatische Adsorption von Ni^{2+} -Ionen auf dem Träger wird die Ni^{2+} -Konzentration in den Poren erniedrigt. Durch den entstehenden Konzentrationsgradienten zwischen der Imprägnierungslösung außerhalb und innerhalb der Poren diffundieren Ni^{2+} -Ionen in die Poren hinein und gleichen den Konzentrationsgradienten aus. Die Ni-Menge in den Poren wäre damit um den elektrostatisch adsorbierten Ni-Anteil größer als die Ni-Menge, welche sich aufgrund der gesättigten Imprägnierungslösung in den Poren befindet. Der Anteil an elektrostatisch adsorbierten Ni^{2+} -Ionen sollte aber aus folgenden Gründen gering sein: Die Imprägnierungslösung hat einen deutlich geringeren pH-Wert (< 5) als der PZC des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7,6 - 8,6 [165]). Aus diesem Grund ist die Oberfläche des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers positiv geladen (Al-OH_2^+), und es sollte keine Wechselwirkung mit den positiv geladenen Ni^{2+} -Ionen auftreten. Selbst wenn der pH-Wert der Imprägnierungslösung erhöht

wird, lässt sich mit der elektrostatischen Adsorptionsmethode nur eine geringe Metall-Menge von ca. 1 - 3 Ma.-% auf Trägern aufbringen (vgl. Kap. 4.7.2) [204]. Deshalb ist anzunehmen, dass die elektrostatisch adsorbierte Ni-Menge bei hohen Metallbeladungen nur eine untergeordnete Rolle einnimmt.

Diese Überlegungen zeigen, dass der Ni-Anteil in den Mesoporen relativ gering sein sollte. Für die Herstellung von hochbeladenen Ni-Katalysatoren ergeben sich aus der vorliegenden Untersuchung wichtige Konsequenzen: Da der Hauptteil des Ni neben den Träger-Partikeln oder auf der äußeren Oberfläche vorliegt, ist eine geringe Ni-Dispersion und eine geringe thermische Stabilität der Ni-Partikel zu erwarten. Zur Herstellung hochbeladener Ni-Katalysatoren ist eine Einschnitt-Nassimprägnierungsmethode wenig geeignet, da die Ni-Menge in den Poren durch die Sättigungskonzentration limitiert ist. Dass dieser Umstand in der Literatur nicht berücksichtigt wird, kann auch an der Fehlinterpretation der Physisorptionsmessungen liegen [66,70,187,205,207].

Eine wichtige Untersuchung zur Herstellung von hochbeladenen Ni/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren mittels Nassimprägnierung wurde von Wen et al. [66] veröffentlicht. In dieser Untersuchung werden Ni/ γ -Al₂O₃-Trägerkatalysatoren mit bis zu $w_{\text{Ni}} = 48\%$ durch eine Einschnitt-Nassimprägnierungsmethode hergestellt. Anhand der abnehmenden BET-Oberfläche $S(\text{BET})$ und dem abnehmenden Porenvolumen V_{P} wird geschlussfolgert, dass Ni die Textur negativ beeinflusst. Bei allen Proben wird ein konstanter mittlerer Porendurchmesser gefunden. Wird das oben beschriebene Vorgehen zur Berücksichtigung der Probenzusammensetzung auf die Ergebnisse von Wen et al. angewendet, ist keine Abnahme von $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ und V_{P} mehr feststellbar. Auch der konstante mittlere Porendurchmesser ist ein Zeichen dafür, dass die Textur des Trägers nicht beeinflusst wird, da der mittlere Porendurchmesser unabhängig von der Zusammensetzung der Probe sein sollte. Demnach zeigt auch die Untersuchung von Wen et al. [66], dass sich die Ni-Partikel neben den Träger-Partikeln oder auf der äußeren Oberfläche befinden.

Die Nassimprägnierungsmethode könnte für die Herstellung von hochbeladenen Ni-Katalysatoren folgendermaßen modifiziert werden: Die Synthese wird in mehreren Imprägnierungsschritten durchgeführt. Bei jedem Imprägnierungsschritt wird in der Imprägnierungslösung etwas weniger Ni(NO₃)₂·6H₂O gelöst als maximal von den Poren aufgenommen werden kann. Die Probe wird zwischen jedem Imprägnierungsschritt kalziniert, damit sich das abgelagerte Ni(NO₃)₂·6H₂O nicht in der Imprägnierungslösung des neuen Imprägnierungsschritts löst. Durch die Kalzinierung ist das Porensystem für die

Imprägnierungslösung des folgenden Imprägnierungsschritts wieder zugänglich, da der voluminöse $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Präkursor in der Kalzinierung zu NiO umgesetzt wird. Für die Kalzinierung ist keine hohe Temperatur notwendig, da sich reines $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ schon bei 300 °C zu NiO umsetzt [34]. Ein Sintern des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers durch die Kalzinierung bei 300 °C ist deshalb unwahrscheinlich.

Die Überlegung, dass ein Großteil des Ni gar nicht in die Poren des Trägers gelangt, kann auch in der Terminologie der Katalysatoren berücksichtigt werden: Der Hauptanteil an Ni sollte sich nicht in den Mesoporen befinden und hauptsächlich zwischen den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln vorliegen. Die Bezeichnung „Trägerkatalysator (supported catalyst)“ ist für die hochbeladenen nassimprägnierten Katalysatoren deshalb nicht zutreffend. Katalysatoren, bei welchen Metall-Partikel mit Oxid-Partikeln vermischt sind (physikalische Mischung), werden als „suspendierter Metall-Katalysator (suspended catalyst)“ bezeichnet [226]. Diese Bezeichnung wäre auch für die hochbeladenen nassimprägnierten Katalysatoren zutreffender, da sich der Hauptteil des Ni zwischen den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln befindet.

Nach dem aktuellen Stand der Diskussion wird für die nassimprägnierten Katalysatoren folgende Ni-Verteilung erwartet: Der Großteil der Ni-Partikel liegt separat neben dem Träger oder auf der äußeren Oberfläche des Trägers vor. Es ist deshalb eine geringe Ni-Dispersion und auch eine geringe thermische Stabilität gegenüber einem Sintern der Ni-Partikel zu erwarten. Zur Herstellung von hochbeladenen Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit einer hohen Ni-Dispersion bzw. Ni-Oberfläche scheint die Einschnitt-Nassimprägnierung wenig geeignet.

7.2.1.3 Textur der trockenimprägnierten Katalysatoren

Bei den trockenimprägnierten Proben zeigt nur die 32TI-Probe eine charakteristische TypIV(a)-Physisorptionsisotherme. Die Adsorptionsisothermen der Proben 14TI - 30TI zeigen kein Sättigungsplateau, weisen aber einen Wendepunkt bei der Annäherung an $p/p^0 = 1$ auf (Abb. 21). Deshalb können auch diese Physisorptionsisothermen dem TypIV(a) zugeordnet werden. Die Adsorptionsisotherme der 40TI-Probe weist keinen Wendepunkt auf und entspricht somit dem nicht-reversiblen pseudo-Typ II [224]. Die Physisorptionsisothermen aller Proben weisen bei der Annäherung an $p/p^0 = 1$ eine nicht begrenzte Adsorption auf, was auf die Anwesenheit von Makroporen hindeutet [219].

Die Hysterese-Schleife der Proben 14TI bis 32TI sind einer H3-Hysterese-Schleife ähnlich. Die Probe 40TI zeigt eine reine H3-Hysterese-Schleife, weil die Adsorptions- und die Desorptionsisotherme bei der Annäherung an $p/p^0 = 1$ keinen Wendepunkt durchlaufen. Eine

H3-Hysterese-Schleife wird im Allgemeinen als ein Hinweis auf ein ungeordnetes Porensystem angesehen [223]. Das H3-Hysterese-Verhalten der Proben 14TI bis 40TI spricht dafür, dass das Porensystem des Trägers durch die Trockenimprägnierung uneinheitlicher geworden ist. Die Physisorptionsisothermen der nassimprägnierten Proben (TypIV(a) mit H2(a)-Hysterese) sind dem reinen γ -Al₂O₃-Träger (TypIV(a) mit H2(a)-Hysterese) ähnlicher als die trockenimprägnierten Proben. Hierdurch kann qualitativ gesagt werden, dass die Trockenimprägnierung die Textur des Trägers deutlicher beeinflusst als die Nassimprägnierung.

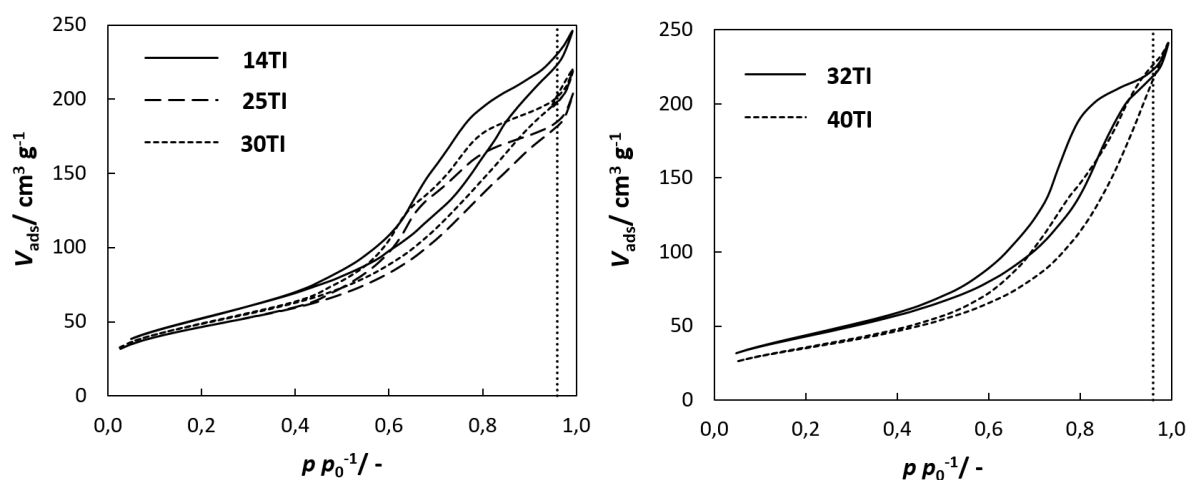


Abbildung 21: Stickstoff-Physisorptionsisothermen der reduzierten und passivierten trockenimprägnierten Proben. Gepunktete Linie: Relativdruck der Porenvolumenberechnung ($p/p^0=0,96$) (nach [217]).

Die ermittelten BET-Oberflächen $S(\text{BET})$ nehmen mit zunehmender Metallbeladung ab (Abb. 22, geschlossene Symbole). Wird die BET-Oberfläche nur auf die Trägermasse ($S(\text{BET})_{\text{mod}}$) bezogen, ist keine deutliche Änderung zu beobachten (offene Symbole). Deshalb kann angenommen werden, dass die Abnahme der BET-Oberflächen durch die geringere Trägermasse verursacht wird. Das Porenvolumen nimmt bis zu einer Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} = 25\%$ ab und danach mit zunehmender Metallbeladung wieder zu (Abb. 22, geschlossenes Symbol). Auch das auf die Trägermassen bezogene Porenvolumen $V_{\text{P,mod}}$ ist bei den Proben 14TI bis 30TI geringer als das Porenvolumen des reinen Trägers.

Die Analyse von $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ zeigt keine deutliche Veränderung mit zunehmender Metallbeladung, während $V_{\text{P,mod}}$ und die Form der Hysterese-Schleifen eine Änderung der Textur nahelegen. Für eine tiefergehende Charakterisierung der Textur wurden deshalb die Porengrößenverteilungen berechnet. Zur Berechnung der Porengrößenverteilung anhand von H3-Hysterese-Schleifen gibt es keine eindeutigen Empfehlungen, welcher Hysteresezweig

gewählt werden sollte. Der Desorptionszweig kann bei einer H3-Hysterese-Schleife von verschiedenen Effekten beeinflusst werden (z. B. Tensile Strength-Effekt [220]). Für den Vergleich der Proben werden deshalb die Adsorptions-Porengrößenverteilungen herangezogen.

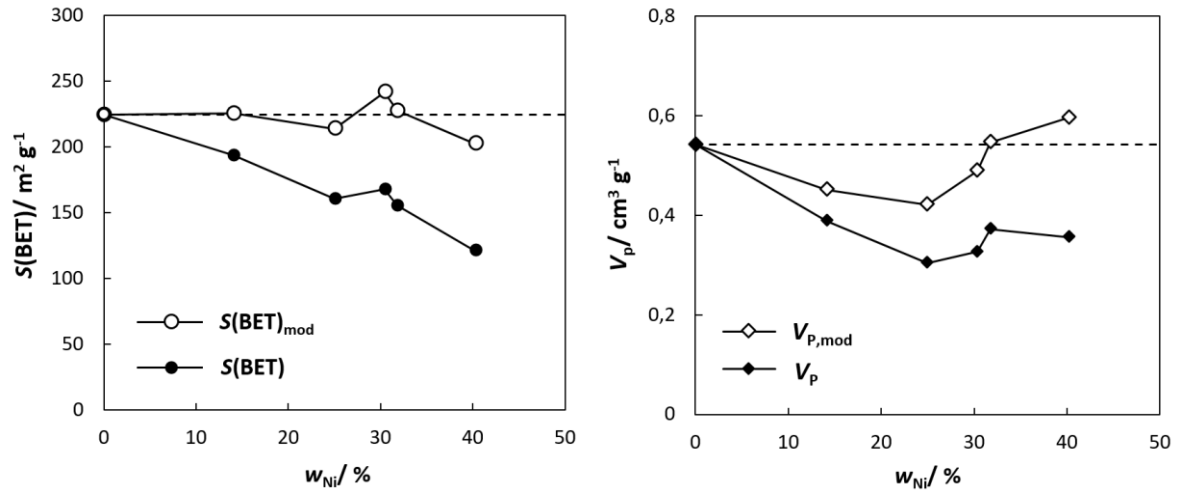


Abbildung 22: BET-Oberflächen und Porenvolumina der reduzierten und passivierten TI-Proben bezogen auf die gesamte Probenmasse ($S(BET)$, V_p) und Trägermasse ($S(BET)_{mod}$, $V_{p,mod}$). Gestrichelte Linie: Wert des kalzinierten Trägers (nach [217]).

Die Porengrößenverteilungen zeigen drei wichtige Beobachtungen (Abb. 23, b)):

1. Verglichen mit dem Träger zeigen die Proben 14TI - 30TI eine deutliche Abnahme der Poren größer als 7 nm und eine geringe Zunahme der Poren kleiner als 7 nm. Untereinander unterscheiden sich die Porengrößenverteilungen der 14TI bis 30TI-Proben nicht deutlich.
2. Die Probe 32TI zeigt eine ähnliche Porengrößenverteilung wie der reine Träger, allerdings mit einem geringeren Anteil an Poren mit einem Durchmesser kleiner als 11 nm.
3. Im Vergleich zum Träger zeigt die 40TI-Probe einen höheren Anteil an Poren mit einem Durchmesser größer als 15 nm. Hierdurch liegt eine breitere Porengrößenverteilung als beim Träger vor.

Die Porengrößenverteilungen zeigen somit eindeutig, dass die Trägertextur von der Trockenimprägnierung deutlicher beeinflusst wird als von der Nassimprägnierung. Um die erste Beobachtung zu verstehen, müssen die Vorgänge bei der Trockenimprägnierung berücksichtigt werden. Die Imprägnierungslösung wird auf den Träger gegeben und aufgrund der Kapillarkräfte vollständig von den Poren aufgenommen. Während dem Trocknungsschritt verdampft das Wasser der Imprägnierungslösung, wodurch die Ni^{2+} -Konzentration zunimmt,

bis das Metallsalz $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ anfängt auszufallen [173,182]. In der neueren Literatur wird angenommen, dass der Trocknungsschritt den wichtigsten Einfluss auf die Verteilung der Ni-Präkursoren besitzt [194]. Um die Beeinflussung der Trägertextur durch die Trockenimprägnierung zu verstehen, müssen demnach die Vorgänge beim Trocknungsschritt berücksichtigt werden.

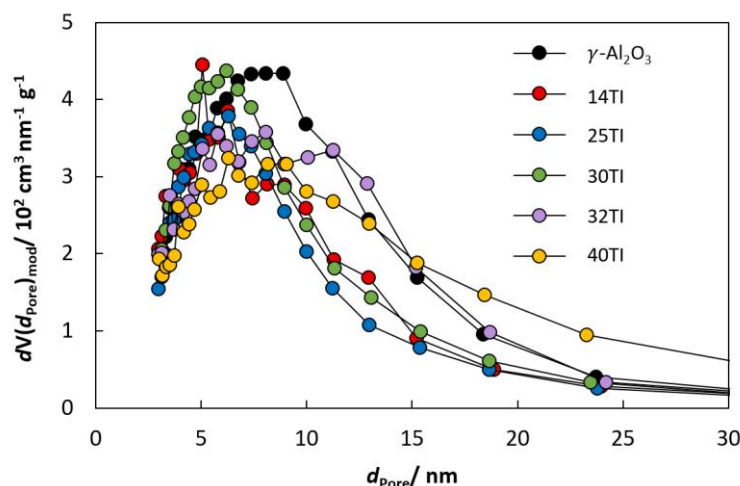


Abbildung 23: Modifizierte Adsorptions-Porengrößenverteilungen bezogen auf die Trägermasse der reduzierten und passivierten TI-Proben (nach [217]).

Das Wasser verdampft hauptsächlich an der äußeren Oberfläche der Trägerpartikel [200]. Durch die Kapillarkräfte wird die Imprägnierungslösung anhand eines Flüssigkeitsfilms zur äußeren Oberfläche transportiert [199,203]. In kleinen Poren und Verengungen wird die Imprägnierungslösung durch einen konkav gekrümmten Meniskus zurückgehalten. Der $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Präkursor wird deshalb bevorzugt an den äußeren Porenmündern (Ort des Verdampfens) und kleineren Poren/Verengungen abgelagert. Durch die Ablagerung an den Porenwänden wird der Porendurchmesser kleiner, womit sich die Abnahme der Poren größer als 7 nm und die Zunahme der Poren kleiner 7 nm verstehen lässt. Hiermit kann auch erklärt werden, weshalb $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ der Proben 14 TI bis 30 TI nicht abnimmt, obwohl ein geringeres $V_{\text{P,mod}}$ vorliegt (Abb. 22): $V_{\text{P,mod}}$ nimmt ab, weil Ni die Poren verengt und dadurch eine geringere Menge an den Poren größer als 7 nm vorliegt. $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ bleibt dennoch konstant, da ein größerer Anteil an kleinen Poren vorliegt, wodurch ein größeres Oberflächen/Volumen-Verhältnis möglich ist.

Die zweite Beobachtung ist, dass die Porengrößenverteilung der 32TI-Probe dem reinen Träger ähnlich ist, aber einen geringeren Anteil an Poren mit einem Durchmesser kleiner als 11 nm aufweist. Bei den Proben 14TI - 30TI wurde die Abnahme der Poren mit einem Durchmesser größer als 7 nm durch die Ablagerung von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ erklärt. Eine Zunahme

bei einer höheren Metallbeladung ist deshalb nicht verständlich. Da die Synthese bei den Proben 32TI und 40TI modifiziert wurde, liegt die Vermutung nahe, dass der Unterschied auf die modifizierten Synthesebedingungen zurückgeführt werden kann.

Der Unterschied in der Synthese besteht darin, dass bei den Proben 14TI - 30TI alle Imprägnierungsschritte mit einer nahezu gesättigten Imprägnierungslösung durchgeführt werden, während bei den Proben 32TI und 40TI der letzte Imprägnierungsschritt mit einer schwächer konzentrierten Imprägnierungslösung durchgeführt wird. Es ist anzunehmen, dass bei den Imprägnierungsschritten mit gesättigter Metallsalzlösung nur wenig von dem vorher abgeschiedenen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Präkursor in der Imprägnierungslösung gelöst wird. Bei den 32TI – 40TI-Proben wird vermutlich eine größere Menge des $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Präkursors in der schwachkonzentrierten Metallsalzlösung des letzten Imprägnierungsschritts gelöst. Da die Imprägnierungslösung beim Eindringen in die Pore noch schwach konzentriert ist, wird vermutet, dass die Porenmünder „freigewaschen“ werden, da der Kapillarfluss im Mesoporennetzwerk aufgrund der höheren Kapillarkräfte größer sein sollte als in den Makroporen. Hiermit könnte die Zunahme der Poren mit einem Durchmesser größer als 7 nm erklärt werden, wodurch die Porengrößenverteilung dem Träger wieder ähnlicher wird.

Die deutlich breitere Porengrößenverteilung der 40TI-Probe (dritte Beobachtung) kann durch die starke Zunahme der Metallbeladung erklärt werden. Durch die große Ni-Menge sollte sich ein großer Anteil des $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Präkursors in den Makroporen ablagern. Hierbei könnten Makroporen verengt werden, wodurch große Mesoporen entstehen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Trockenimprägnierung dafür geeignet ist, den Ni-Präkursor in das Porensystem des Trägers einzubringen. Für die zukünftige Synthese von hochbeladenden Katalysatoren würde sich ein Verzicht auf Imprägnierungsschritte mit schwach konzentrierter Imprägnierungslösung und eine Kalzinierung zwischen den Imprägnierungsschritten anbieten.

7.2.1.4 Textur der aufgefällten Katalysatoren

Die mittels Auffällung hergestellten Katalysatoren zeigen Physisorptionsisothermen vom TypIV(a) mit H2(a)-Hystereseschleifen und sind damit der Physisorptionsisotherme des reinen γ -Al₂O₃-Trägers ähnlich (Abb. 24). Dies spricht dafür, dass die mesoporöse Porenstruktur des Trägers durch die Auffällung nur geringfügig beeinflusst wird. Der steile Anstieg der Physisorptionsisotherme bei der Annäherung an $p/p^0 = 1$ deutet auf die Anwesenheit von Makroporen hin, weshalb das Porenvolumen wieder auf einen Relativdruck von 0,96 bezogen wird.

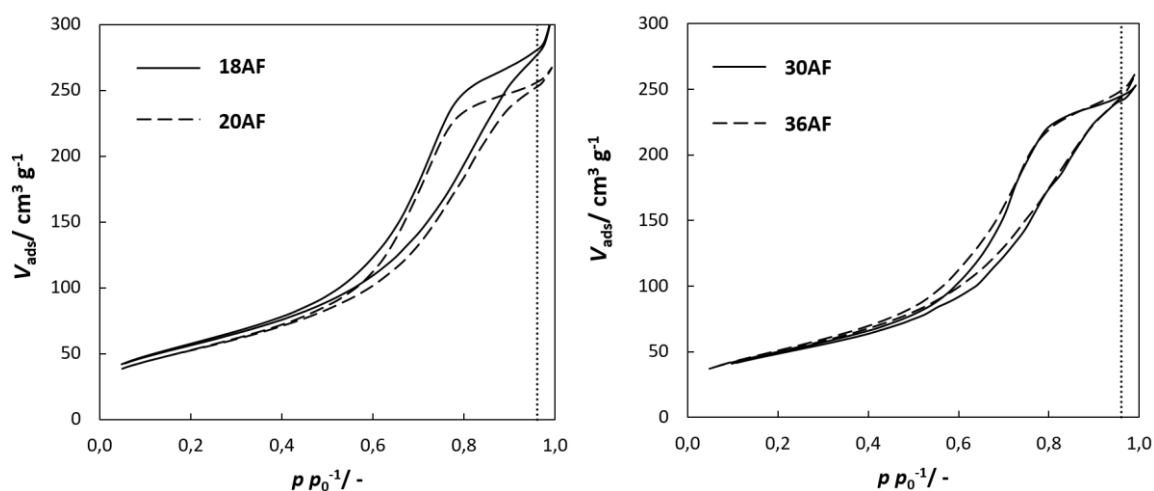


Abbildung 24: Stickstoff-Physisorptionsisothermen der reduzierten und passivierten aufgefällten Proben. Gepunktete Linie: Relativdruck der Porenvolumenberechnung ($p/p^0=0,96$) (nach [217]).

Die BET-Oberflächen und das Porenvolumen nehmen mit zunehmender Metallbeladung bis $w_{Ni} = 30\%$ ab (Abb. 25). Werden die BET-Oberfläche $S(BET)_{mod}$ und das Porenvolumen $V_{P,mod}$ auf die Trägermasse bezogen, ist im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderung zu erkennen. Die Zunahme der BET-Oberfläche und des Porenvolumens der 36AF-Probe wird vermutlich durch eine Messungenauigkeit bei der Bestimmung von w_{Ni} mittels ICP-OES verursacht.

Die Form der Physisorptionsisothermen, $S(BET)_{mod}$ und $V_{P,mod}$ legen nahe, dass die Textur des Trägers durch die Auffällung des Ni-Präkursors nicht verändert wird. Zur weiteren Charakterisierung der Textur wird die Porengrößenverteilung mittels BJH-Methode berechnet. Die Adsorptions-Porengrößenverteilungen zeigen, dass sich die Form der Porengrößenverteilungen mit zunehmender Metallbeladung nur geringfügig verändern und dass kein deutlicher Unterschied zur Porengrößenverteilung des Trägers besteht (Abb. 26).

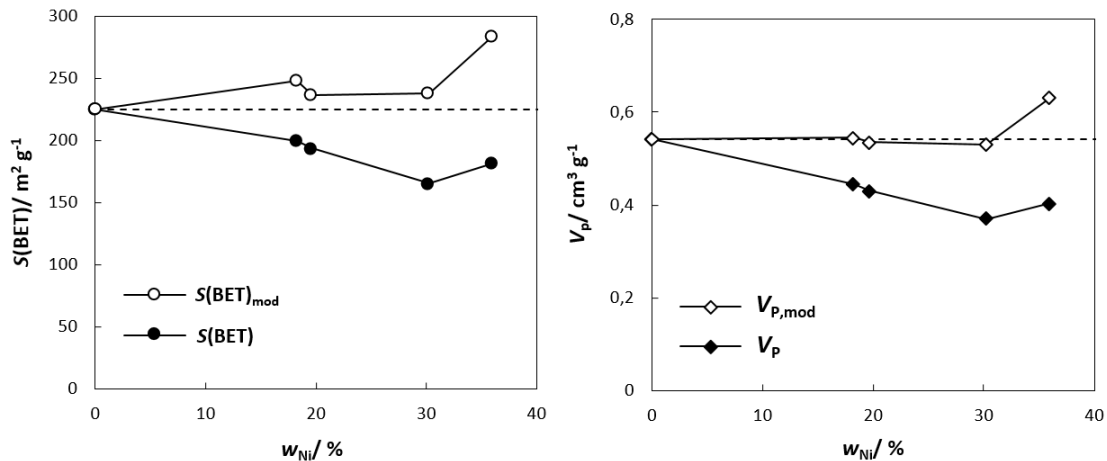


Abbildung 25: BET-Oberflächen und Porenvolumina der reduzierten und passivierten AF-Proben bezogen auf die Gesamt- und Trägermasse. Gestrichelte Linie: Wert des kalzinierten Trägers (nach [217]).

Die modifizierte BET-Oberfläche, das modifizierte Porenvolumen und die Porengrößenverteilung zeigen, dass sich die Textur des Trägers selbst bei hohen Metallbelastungen nicht verändert. Für diese Beobachtung ist eine mögliche Erklärung, dass $\text{Ni}(\text{OH})_2$ neben dem Träger ausfällt und gar nicht in die Poren des Trägers gelangt. Wird angenommen, dass der Ni-Präkursor in die Poren gelangt, muss erklärt werden, weshalb sich die Porengrößenverteilung mit zunehmender Metallbelastung nicht verändert. Würde sich der Ni-Präkursor bevorzugt an bestimmten Stellen ablagern, sollte sich die Porengrößenverteilung verändern. Eine konstante Porengrößenverteilung bei einer hohen Metallbelastung kann nur vorliegen, wenn eine hohe Dispersion und eine homogene Verteilung des Ni-Präkursors vorausgesetzt werden.

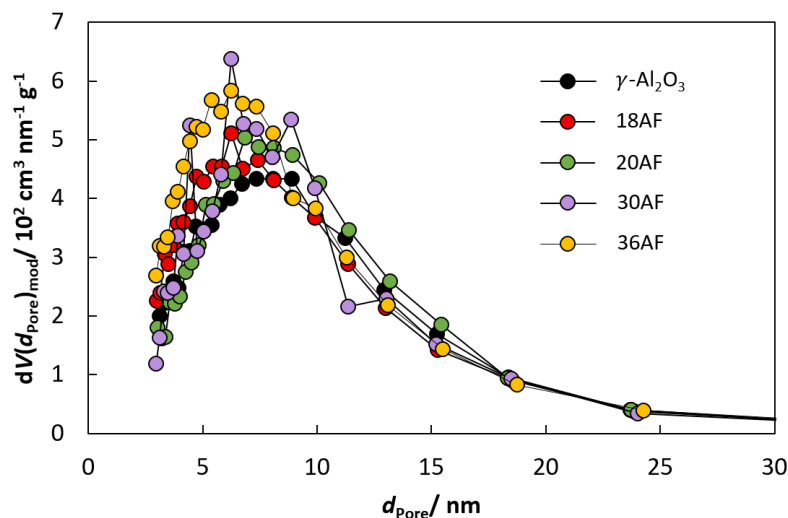


Abbildung 26: Modifizierte Adsorptions-Porengrößenverteilungen bezogen auf die Trägermasse der reduzierten und passivierten AF-Proben (nach [217]).

De Bokx et al. [183] zeigen, dass bei einer kontrollierten Zugabe der OH^- -Ionen die Oberfläche des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers vollständig mit einer takovitähnlichen Spezies bedeckt wird, bevor es zu einer Bildung von reinem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kommt. Mit dieser Erklärung kann auch der beobachtete Unterschied zwischen den Imprägnierungsmethoden und der Auffällungsmethode erklärt werden. Die Ursache liegt im unterschiedlichen Mechanismus der Ni-Ablagerung. Bei den Imprägnierungsmethoden wird durch die Entfernung des Wassers eine Übersättigung an $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ herbeigeführt, wodurch $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Partikel ausfallen. Durch die Erhöhung des pH-Werts wird in der Auffällungsmethode hingegen eine takovitähnliche Spezies auf dem Träger homogen verteilt. Dies zeigt, dass die Auffällungsmethode für die Herstellung von Katalysatoren mit hoher Ni-Beladung und gleichzeitig hoher Dispersion hervorragend geeignet ist.

7.2.2 Textur der co-gefällten Katalysatoren

Alle Physisorptionsisothermen der co-gefällten Proben lassen sich dem TypIV(a) zuordnen (Abb. 27). Dies zeigt, dass bei der Co-Fällung und der anschließenden Reduktion eine mesoporöse Struktur gebildet wird. Die Proben 51CF bis 65CF weisen eine Mischung aus einer H2(a)- und einer H3-Hysterese-Schleife auf, während die Hysterese-Schleife der 68CF- und 70CF-Probe eine reine H2(a)-Hysterese-Schleife darstellt.

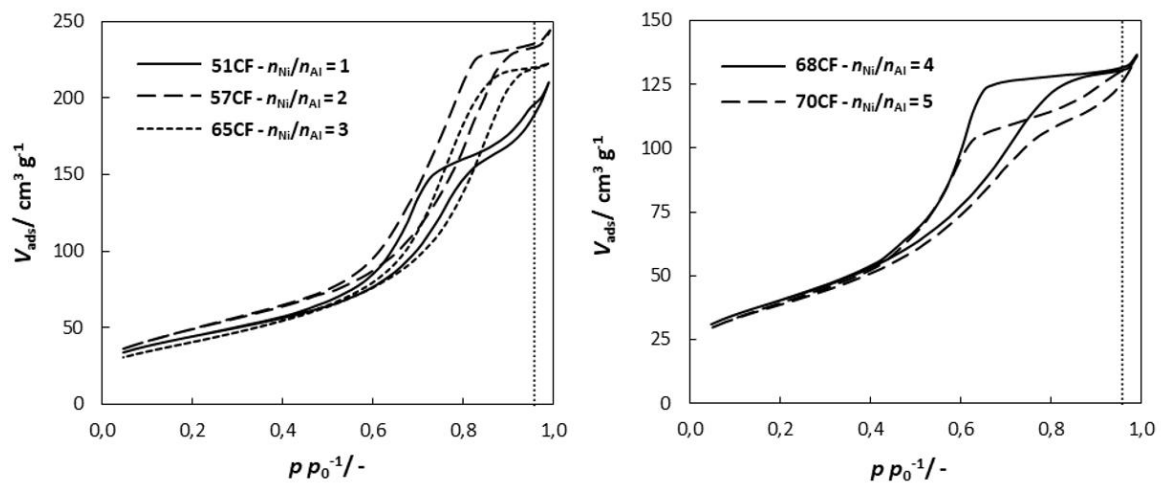


Abbildung 27: Stickstoff-Physisorptionsisothermen der reduzierten und passivierten co-gefällten Proben. Gepunktete Linie: Relativdruck der Porenvolumenberechnung ($p/p^0=0,96$) (nach [217]).

Die BET-Oberflächen der Proben 51CF und 65CF bis 70CF sind ähnlich, während die 57CF-Probe eine größere BET-Oberfläche erreicht (Abb. 28). Die BET-Oberfläche der Trägerkatalysatoren wurde auf die Trägermasse $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ bezogen, um zu untersuchen, ob

sich die Trägertextur mit zunehmender Metallbeladung verändert. Da bei den CF-Proben kein Träger vorliegt und ein Teil der Ni^{2+} -Ionen in die $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Spezies eingebaut wird, ist ein Bezug auf den AlO_x -Anteil wenig sinnvoll.

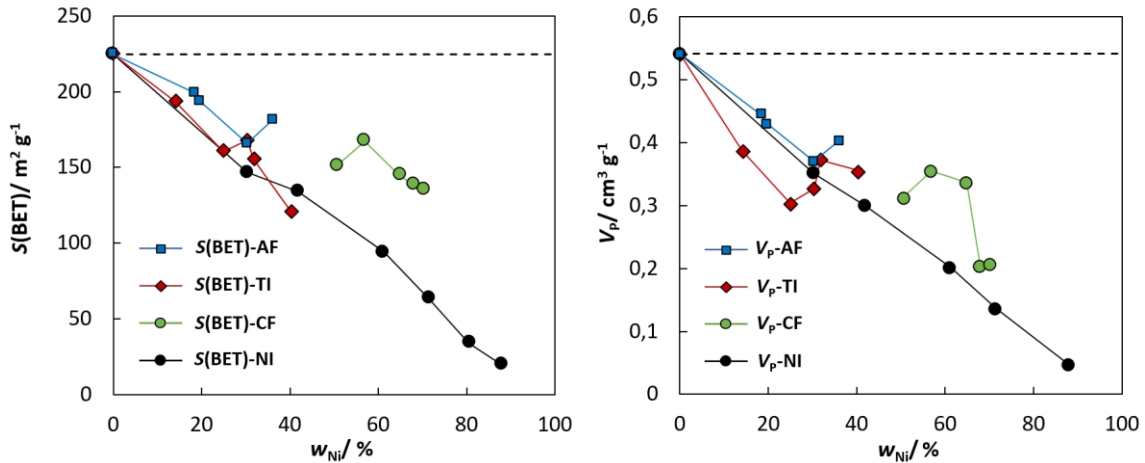


Abbildung 28: BET-Oberflächen $S(\text{BET})$ und Porenvolumina V_p der reduzierten und passivierten Proben bezogen auf die Gesamtmasse (nach [217]).

Ein Vergleich mit den nassimprägnierten und den trockenimprägnierten Trägerkatalysatoren zeigt, dass die CF-Proben eine deutlich höhere BET-Oberfläche als die Trägerkatalysatoren mit einer gleichen Metallbeladung erreichen. Die 72NI-Probe besitzt eine vergleichbare Metallbeladung wie die 70CF-Probe, erreicht aber nur eine halb so große BET-Oberfläche. Die BET-Oberfläche der 70CF-Probe ist vergleichbar mit den deutlich geringer beladenen Proben 40TI und 42NI. Weshalb die CF-Proben eine höhere BET-Oberfläche als die Trägerkatalysatoren aufweisen, wird im Folgenden durch die Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung untersucht.

Das Porenvolumen der Proben 57CF und 65CF ist ähnlich, während die Proben 51CF, 68CF und 70CF ein geringeres Porenvolumen aufweisen (Abb. 28). Ein Vergleich mit den Trägerkatalysatoren zeigt, dass die Proben 57CF und 65CF ein größeres Porenvolumen aufweisen und dass das Porenvolumen der Proben 51CF, 65CF und 70CF vergleichbar mit den Trägerkatalysatoren ist. Die Proben 51CF, 65CF und 70CF erreichen demnach eine höhere BET-Oberfläche als die Trägerkatalysatoren, obwohl das Porenvolumen vergleichbar mit den Trägerkatalysatoren ist.

Für eine genauere Untersuchung der Porenstruktur wird die Porengrößenverteilung mit der BJH-Methode berechnet. Die Porengrößenverteilungen von 51CF, 68CF, 70CF sind schmaler und zu kleineren Porendurchmessern verschoben als die Porengrößenverteilung der Proben 57CF und 65CF (Abb. 29). Mit den Porengrößenverteilungen lässt sich der Verlauf der

BET-Oberfläche und des Porenvolumens verstehen: Die 57CF-Probe zeigt die größte BET-Oberfläche und das größte Porenvolumen, da bei dieser Probe gleichzeitig ein hoher Anteil kleiner (< 10 nm) und großer Poren (> 10 nm) vorliegt. Die 65CF-Probe zeigt ein ähnliches Porenvolumen wie die 57CF-Probe, da ein ähnlich hoher Anteil an Poren mit einem Durchmesser größer als 10 nm vorliegt. Allerdings ist die BET-Oberfläche der 65CF-Probe geringer, da der Anteil an kleinen Poren geringer ist. Die Proben 51CF, 68CF und 70CF erreichen eine ähnliche BET-Oberfläche wie die 65CF-Probe, obwohl das Porenvolumen geringer ist. Dies ist möglich, da diese Proben einen hohen Anteil kleiner Poren aufweisen, wodurch ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis erreicht werden kann. Die Analyse der Porengrößenverteilung zeigt eindeutig, dass mit der Änderung des $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses eine Änderung der NiAlO_x -Textur einhergeht.

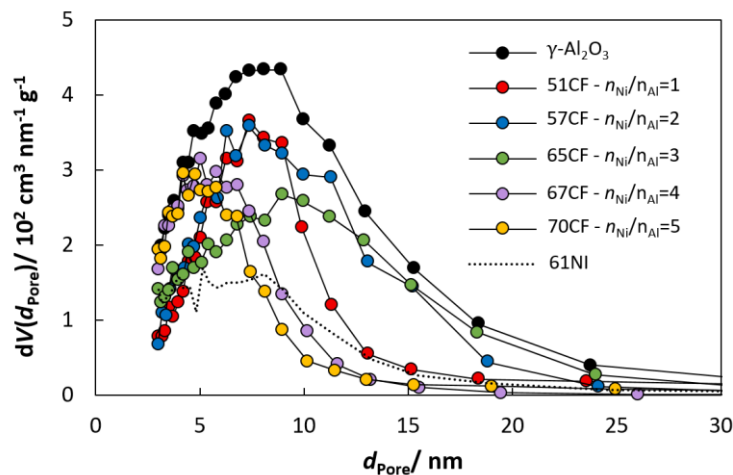


Abbildung 29: Adsorptions-Porengrößenverteilungen bezogen auf die Gesamtmasse der reduzierten und passivierten Proben (nach [217]).

Nun kann auch der Unterschied zwischen den co-gefällten Katalysatoren und den Trägerkatalysatoren erklärt werden. Die Proben 57CF und 65CF besitzen eine höhere BET-Oberfläche und ein höheres Porenvolumen als die Trägerkatalysatoren. Ein Vergleich mit dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger zeigt, dass die 57CF und 65CF-Probe eine ähnliche Adsorptions-Porengrößenverteilung wie der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger aufweisen (Abb. 29). Wird der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit Ni beladen, nimmt der Träger-Massenanteil linear mit der Metallbeladung ab. Durch die Abnahme des Träger-Massenanteils nimmt auch die Porendichte in der Probe ab (exemplarisch gezeigt 61NI-Probe, gestrichelte Linie). Weil die Porendichte der Proben 57CF und 65CF deutlich höher als bei einem Trägerkatalysator ist, wird eine höhere BET-Oberfläche und höheres Porenvolumen erhalten. Dies könnte z. B. daran liegen, dass Ni in die $\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$ -Struktur der CF-Proben eingebaut wird und der Ni-Anteil somit zur Textur der Probe beiträgt. Die Proben 68CF und 70CF zeigen eine höhere BET-Oberfläche als die Trägerkatalysatoren,

obwohl ein ähnliches Porenvolumen vorliegt. Dies lässt sich damit erklären, dass bei den 68CF- und 70CF-Proben ein deutlich höherer Anteil an kleinen Poren vorliegt als bei dem γ -Al₂O₃-Träger, wodurch ein höheres Oberflächen/Volumen-Verhältnis möglich ist. Der Unterschied könnte beispielsweise dadurch zustande kommen, dass bei der Co-Fällung kleinere Primärpartikel oder Partikel mit einer anderen Morphologie als bei γ -Al₂O₃ gebildet werden.

Für die Herstellung von hochbeladenen Ni-AlO_x-Katalysatoren scheint die Co-Fällung hervorragend geeignet zu sein, da auch bei hohen Metallbeladungen eine hohe BET-Oberfläche erhalten wird.

7.3 XRD-Untersuchungen

Mithilfe von XRD-Messungen können die kristallinen Phasen der Katalysatoren identifiziert werden. Im ersten Teil wird deshalb untersucht, welche kristallinen Phasen bei den verschiedenen Synthesemethoden gebildet werden und wie diese von der Metallbeladung abhängen. Danach werden die Kristallitgrößen mithilfe der Scherrer-Gleichung bestimmt. Anhand der Kristallitgröße werden die verschiedenen Synthesemethoden miteinander verglichen und ihre Eignung zur Herstellung von Katalysatoren mit hohen Metall-Oberflächen bewertet.

7.3.1 Trägerkatalysatoren

Bei den Trägerkatalysatoren wird Ni mit unterschiedlichen Methoden auf einen γ -Al₂O₃-Träger aufgebracht. Deshalb sollten die Trägerkatalysatoren hauptsächlich aus metallischem Ni, NiO und γ -Al₂O₃ bestehen. Durch die Wechselwirkung zwischen dem γ -Al₂O₃-Träger und NiO ist die Bildung verschiedener Spezies möglich (Ni(Al)O_x, Al(Ni)O_x, NiAl₂O₄). Mit XRD-Messungen wird untersucht, welche Spezies gebildet werden, wie die Spezies von der Metallbeladung abhängen und welchen Einfluss die Reduktion auf die verschiedenen Spezies und den γ -Al₂O₃-Träger hat.

7.3.1.1 Träger

Zur Bestimmung der Modifikation des Al₂O₃-Trägers und des Einflusses der Kalzinierung wird jeweils eine Probe im unbehandelten und im kalzinierten Zustand vermessen. Die Reflexe sind relativ breit und wenig intensiv (Abb. 30), was charakteristisch für γ -Al₂O₃ ist [133]. Zwischen den Diffraktogrammen der beiden Proben ist kein Unterschied zu erkennen, weshalb angenommen werden kann, dass die Kalzinierung keinen Einfluss auf die Trägerstruktur hat. Weiter kann angenommen werden, dass das Al₂O₃ vollständig in der γ -Al₂O₃-Modifikation

vorliegt, da der γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(400)$ - und der γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(440)$ -Reflex keine Schulter aufweisen. Wäre ein Teil der γ - Al_2O_3 -Modifikation in die δ - Al_2O_3 -Modifikation umgewandelt worden, sollten die γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(400)$ - und γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(440)$ -Reflexe erkennbare Schultern aufweisen und der γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(220)$ -Reflex sollte deutlicher ausgeprägt sein [135].

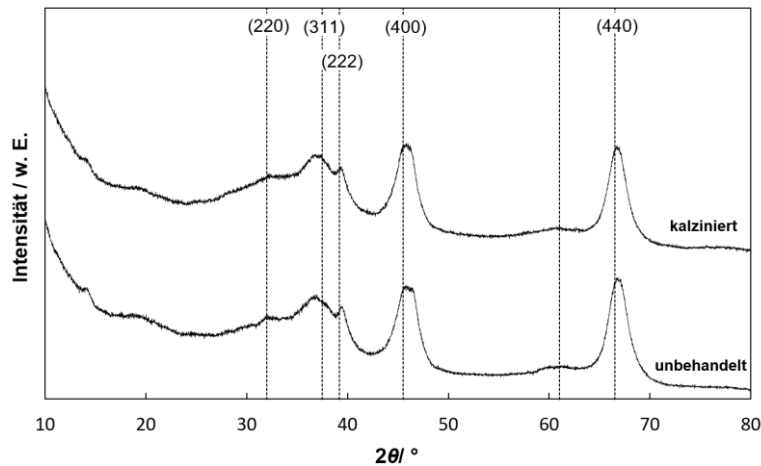


Abbildung 30: Diffraktogramme des unbehandelten und kalzinierten γ - Al_2O_3 -Trägers (JCPDS 00-010-0425) [227].

7.3.1.2 Nassimprägnierte Proben

Die kalzinierten NI-Proben weisen ausschließlich NiO- und γ - Al_2O_3 -Reflexe auf (Abb. 31). Die schmalen NiO-Reflexe deuten darauf hin, dass bei der Nassimprägnierung große NiO-Kristallite entstehen. Mit zunehmender Metallbeladung werden die NiO-Reflexe schmaler, was darauf hinweist, dass die NiO-Kristallite mit zunehmender Metallbeladung größer werden. Durch die starke Zunahme der NiO-Reflexintensität sind die normierten Diffraktogramme in Abbildung 31 aufgeführt. Zur Normierung werden die Reflexintensitäten durch die maximale Reflexintensität der jeweiligen Diffraktogramme dividiert.

Aufgrund der Normierung sind die γ - Al_2O_3 -Reflexe bei hohen Ni-Massenanteilen ($w_{\text{Ni}} > 60\%$) nicht mehr zu erkennen. Eine wichtige Bedeutung in der Chemie von Ni- Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren hat die Bildung verschiedener NiAlO_x -Spezies. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen γ - Al_2O_3 und NiO kann es zur Bildung von Oberflächen-Nickelaluminat ($\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$) und kristallinem Nickelaluminat (NiAl_2O_4) kommen [69,206,228]. Es besteht auch die Möglichkeit, dass $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies durch die Diffusion von Al^{3+} -Ionen in NiO-Kristallite gebildet werden [173,178]. Aufgrund der Ausdehnung von wenigen Atomschichten führen Oberflächen-Nickelaluminat in XRD-Untersuchungen zu keinen erkennbaren Reflexen [69,167,170]. Die Reflexe von kristallinem Nickelaluminat können in Anwesenheit von γ - Al_2O_3 -Reflexen nur schwer identifiziert werden, da es zur Überlagerung

der Nickelaluminat- und γ -Al₂O₃-Reflexe kommt. Die Anwesenheit von Oberflächen-Nickelaluminaten (Al(Ni)O_x) und kristallinem Nickelaluminat kann deshalb nicht mittels XRD ausgeschlossen werden. Die Bildung von kristallinen und Oberflächen-Nickelaluminaten wird in Kapitel 7.4 mittels Temperatur-programmierter Reduktion detailliert untersucht.

Der verwendete γ -Al₂O₃-Träger sollte aufgrund der hohen BET-Oberfläche eine hohe Reaktivität aufweisen und die Bildung von Ni(Al)O_x-Spezies begünstigen (vgl. 4.6.2). Die Reflexe von Ni(Al)O_x sind zu größeren Beugungswinkeln als NiO verschoben, da die Al³⁺-Ionen zu einer Kontraktion des NiO-Gitters führen. Deshalb sollte sich das Maximum der NiO-Reflexe bei der Anwesenheit von Ni(Al)O_x-Spezies zu höheren Beugungswinkeln verschieben. Die Maxima der NiO-Reflexe stimmen jedoch exakt mit dem Referenzwert von reinem NiO überein, weshalb vermutlich keine Ni(Al)O_x-Spezies gebildet werden.

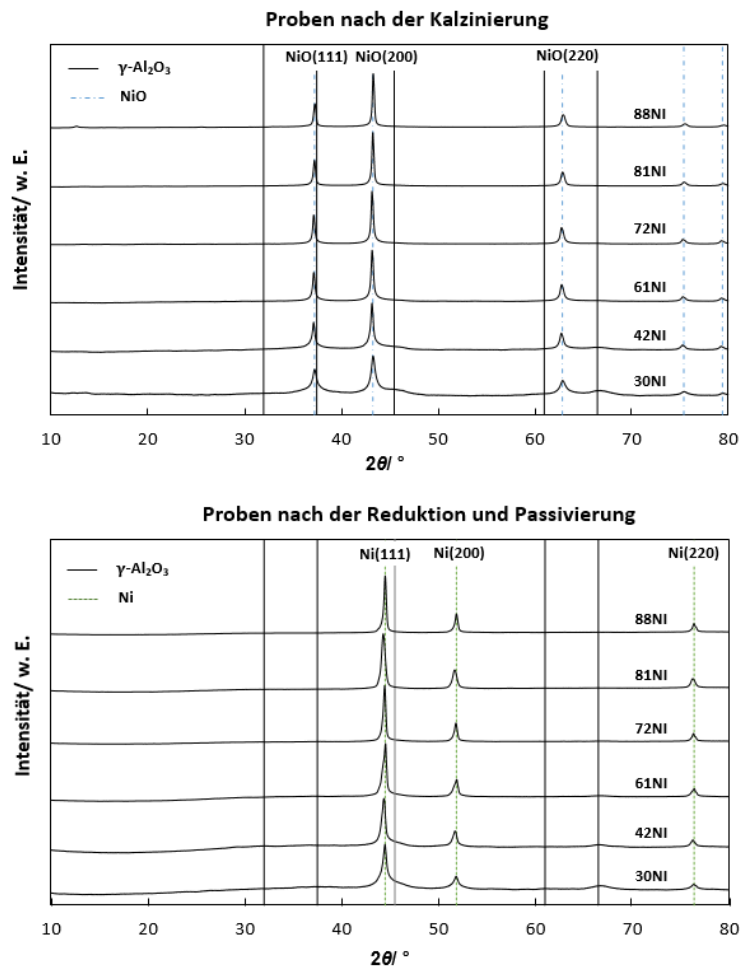


Abbildung 31: Normierte Diffraktogramme der nassimprägnierten Proben im kalzinierten Zustand und im reduzierten/passivierten Zustand. Ni (JCPDS 00-001-1258), NiO (JCPDS 00-004-0835) und γ -Al₂O₃ (JCPDS 00-010-0425) [227] (nach [217]).

Die Diffraktogramme der reduzierten und passivierten Katalysatoren zeigen nur Ni- und γ -Al₂O₃-Reflexe. Nach der Reduktion können keine NiO-Reflexe mehr beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass das Ni vollständig zu metallischem Ni reduziert wird. Auch wenn keine NiO-Reflexe erkennbar sind, kann jedoch nicht direkt auf einen Reduktionsgrad von 100 % geschlossen werden, da amorphe bzw. Oberflächen-Nickelaluminat mittels Röntgendiffraktometrie nicht erkannt werden können. Interessant ist, dass keine NiO-Reflexe auftreten, obwohl die Proben nach der Reduktion passiviert werden. Bei der Passivierung wird versucht, eine dünne NiO-Schicht zu bilden, welche die Ni-Partikel vor einer Oxidation bei Atmosphärenkontakt schützt. Eine dünne NiO-Schicht sollte sich im Diffraktogramm nicht beobachten lassen, da nur dreidimensional ausgedehnte Strukturen zu erkennbaren Reflexen führen [69,167,170]. Die Abwesenheit von NiO-Reflexen belegt somit, dass nur eine dünne NiO-Schicht gebildet wird und die Ni-Partikel in dem untersuchten Zeitraum vor einer Oxidation bei Atmosphärenkontakt geschützt werden.

Die XRD-Untersuchung der NI-Proben kann folgendermaßen zusammengefasst werden: Bei der NI-Methode werden große NiO- und Ni-Kristallite gebildet, welche mit zunehmender Metallbeladung größer werden. Es werden vermutlich keine Ni(Al)O_x-Spezies gebildet. Die Passivierung ist erfolgreich, da eine dünne NiO-Schicht gebildet wird und die Ni-Partikel bei Atmosphärenkontakt in den untersuchten Zeiträumen nicht oxidiert werden.

7.3.1.3 Trockenimprägnierte Proben

Die kalzinierten TI-Proben zeigen NiO- und γ -Al₂O₃-Reflexe. Bei der 14TI-Probe sind keine deutlichen NiO-Reflexe erkennbar, was für eine hohe Dispersion des NiO spricht (Abb. 32). Die relativ breiten NiO-Reflexe (25TI - 30TI) sprechen dafür, dass nur kleine NiO-Kristallite gebildet werden. Mit zunehmender Metallbeladung werden die NiO-Reflexe deutlich schmaler, was auf eine Zunahme der NiO-Kristallitgröße hindeutet.

Die Beugungswinkel der NiO-Reflexe stimmen exakt mit den Referenzwerten von reinem NiO überein. Deshalb kann angenommen werden, dass bei der TI-Methode keine Ni(Al)O_x-Spezies gebildet werden. Aufgrund der Normierung sind die γ -Al₂O₃-Reflexe bei der 40TI-Probe nur noch schwer zu erkennen. Der γ -Al₂O₃(440)-Reflex scheint sich mit zunehmender Metallbeladung leicht zu kleineren Beugungswinkeln zu verschieben. Der optische Eindruck wird durch die Normierung verstärkt. Die schwache Verschiebung ist vermutlich mit einer geringen Überlagerung des γ -Al₂O₃(440)-Reflexes mit dem NiO(220)-Reflex zu erklären.

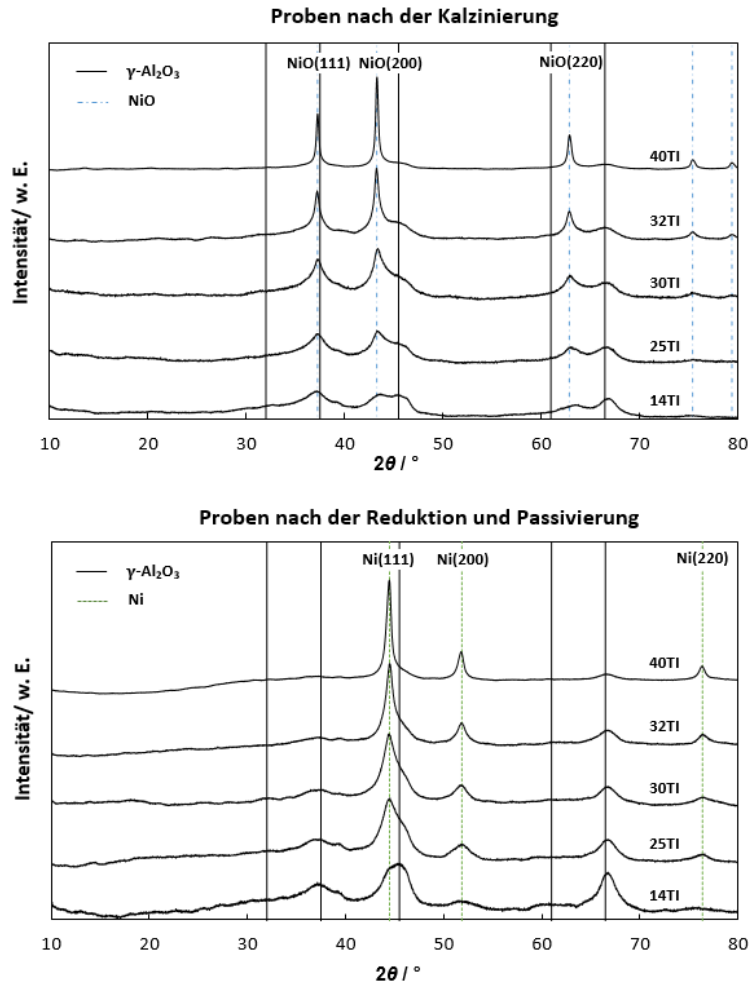


Abbildung 32: Normierte Diffraktogramme der trockenimprägnierten Proben im kalzinierten Zustand und reduzierten/passivierten Zustand. Ni (JCPDS 00-001-1258), NiO (JCPDS 00-004-0835) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 00-010-0425) [227] (nach [217]).

Die reduzierten und passivierten Proben zeigen keine NiO-Reflexe, was dafür spricht, dass das NiO vollständig reduziert und bei der Passivierung nur eine dünne NiO-Schicht gebildet wird. Die Ni-Reflexe sind insgesamt relativ breit, werden aber mit zunehmender Metallbeladung deutlich schmaler, d. h. bei geringen Metallbeladungen werden kleine NiO- und Ni-Kristallite gebildet. Mit zunehmender Metallbeladung nimmt die Kristallitgröße deutlich zu. Bei der TI-Methode kommt es zu keiner Bildung von $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies.

7.3.1.4 Aufgefällte Proben

Die kalzinierten AF-Proben zeigen NiO- und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Reflexe (Abb. 33).. Bei der 18AF-Probe sind die NiO-Reflexe nur schwer zu erkennen. Mit zunehmender Metallbeladung werden die NiO-Reflexe etwas intensiver. Doch selbst bei einer hohen Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} = 36\%$ Ni sind nur breite NiO-Reflexe zu sehen. Dies spricht dafür, dass mit der Auffällungsmethode kleine NiO-Kristallite und eine hohe Dispersion erhalten werden.

Es ist deutlich zu sehen, dass die NiO(200)- und NiO(220)-Reflexe zu größeren Beugungswinkeln verschoben sind als die Referenzwerte von reinem NiO. Die Verschiebung des NiO(111)-Reflexes ist durch die Überlagerung mit dem γ -Al₂O₃-Reflex nicht deutlich ausgeprägt. Mit zunehmender Ni-Beladung ist jedoch auch eine leichte Verschiebung des NiO(111)-Reflex zusehen, da der Einfluss des NiO-Reflexes mit zunehmender Ni-Beladung ausgeprägter ist. Dies weist darauf hin, dass sich Ni(Al)O_x-Spezies gebildet haben. Bei der AF-Methode wird die Bildung eines takovitähnlichen Präkursors angenommen. Demnach führt der enge Kontakt zum Träger dazu, dass Al³⁺-Ionen in das NiO-Gitter eingebaut werden.

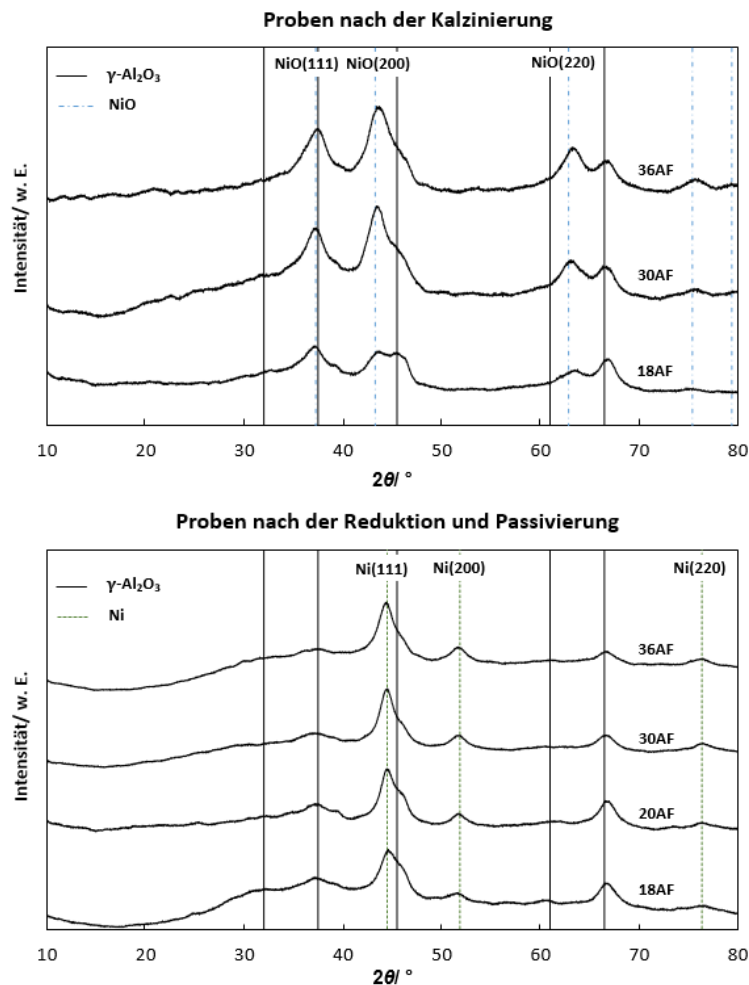


Abbildung 33: Normierte Diffraktogramme der aufgefällten Proben im kalzinierten und reduzierten/passivierten Zustand. Ni (JCPDS 00-001-1258), NiO (JCPDS 00-004-0835) und γ -Al₂O₃ (JCPDS 00-010-0425) [227] (nach [217]).

Nach der Reduktion weisen die Diffraktogramme keine NiO-Reflexe mehr auf (Abb. 33). Die Ni-Reflexe sind relativ breit und verändern sich mit zunehmender Metallbeladung nicht wesentlich. Mit der AF-Methode werden demnach kleine Ni-Kristallite gebildet, welche unabhängig von der Metallbeladung sind. Im Fall, dass die Ni-Präkursor-

Partikel neben dem Träger gebildet werden, sollte in der Kalzinierung und in der Reduktion ein erhebliches Sintern auftreten. Das Sintern sollte zu großen NiO- und Ni-Kristalliten führen. Auch die Bildung der Ni(Al)O_x-Spezies deutet darauf hin, dass sich die NiO-Kristallite auf der Träger-Oberfläche befinden. Eine Diffusion von Al³⁺-Ionen in das NiO-Gitter ist ohne einen engen Kontakt zum Träger nur schwer möglich. Die XRD-Untersuchung unterstützt damit die Annahme, dass ein takovitähnlicher Präkursor gebildet wird, durch welchen das Ni auf der Träger-Oberfläche verteilt wird (vgl. Kap. 4.6.2).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei der AF-Methode kleine NiO- bzw. Ni(Al)O_x- Kristallite gebildet werden. Weiter wird gezeigt, dass mit der AF-Methode kleine Ni-Kristallite gebildet werden, welche unabhängig von der Metallbeladung sind. Die AF-Methode scheint deshalb hervorragend für die Herstellung von hochbeladenen Katalysatoren mit einer hohen Dispersion geeignet zu sein. Bis zu welcher Ni-Beladung die positiven Eigenschaften der AF-Methode erhalten bleiben, kann anhand der vorliegenden Untersuchung allerdings nicht beantwortet werden, da keine Metallbeladungen über $w_{\text{Ni}} = 36 \%$ untersucht wurden.

7.3.2 Co-gefällte Proben

Von den co-gefällten Proben sind keine Diffraktogramme im kalzinierten Zustand vorhanden, da die CF-Proben nicht kalziniert werden. Auf die Kalzinierung wird verzichtet, weil eine direkte Reduktion zu einer höheren Metall-Oberfläche führt [161]. Die getrockneten Fällungsprodukte stimmen mit dem Referenzdiffraktogramm der Takovit-Struktur überein (Abb. 34). Im Diffraktogramm der 51CF-Probe ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}} = 1$) sind weitere schwach ausgeprägte Reflexe zu beobachten, welche vermutlich durch Böhmit ($15,2^\circ$; $27,8^\circ$ AlO(OH), JCPDS 00-03-0018) und Gibbsit (18° ; $20,5^\circ$ Al(OH)₃, JCPDS 01-076-1871) verursacht werden [156]. Dies zeigt, dass bei einem kleinen $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (51CF; $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}} = 1$) Aluminiumoxidhydroxid/-hydroxide (AlOOH; Al(OH)₃) gebildet werden. Bei höheren $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen lassen sich weder AlOOH oder Al(OH)₃ noch Ni(OH)₂-Reflexe beobachten.

Die Proben 51CF, 68CF und 70CF zeigen deutlich diffusere Diffraktogramme als die Proben 57CF und 65CF. Demnach sind die Reflexe der Takovit-Struktur bei den verschiedenen $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen unterschiedlich ausgeprägt. Die geringere Auflösung der Reflexe kann durch eine geringere Kristallinität oder eine weniger geordnete Struktur verursacht werden [156]. Des Weiteren tritt bei den verschiedenen $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen eine

unterschiedliche Abweichung von den Referenzwerten auf. Bei der 51CF-Probe sind die Beugungswinkel der Reflexe den Referenzwerten ähnlicher. Mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis verschieben sich die Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln. Bei den Proben 65CF - 70CF sind die Beugungswinkel deutlich kleiner als die Referenzwerte. Die größte Übereinstimmung mit den Referenzwerten wird bei der 57CF-Probe erhalten, welche ein $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von zwei aufweist. Das ist ein unerwartetes Ergebnis, da das natürliche Mineral Takovit ein $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von drei aufweist. Diese Beobachtung ist aber nicht mit einem schlecht kalibrierten Röntgendiffraktometer oder mit einer Abweichung bei der Synthese zu erklären, weil der gleiche Sachverhalt von Kruissink et al. [155] beobachtet wird. Die Abweichung wird damit erklärt, dass das Mineral auch andere Fremdstoffe enthält.

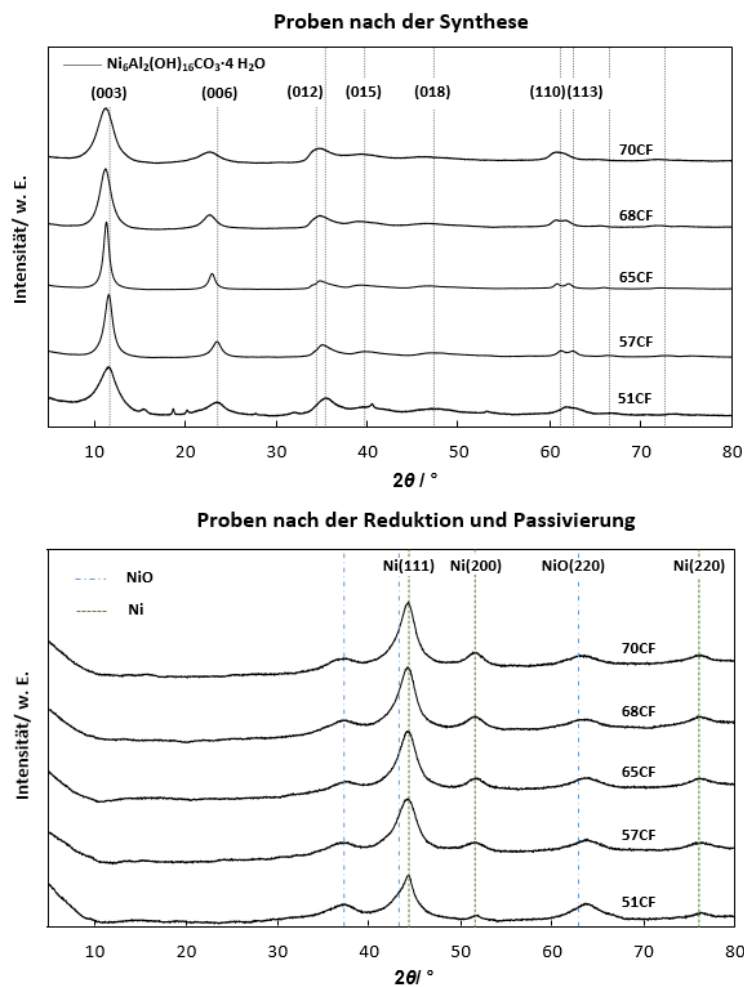


Abbildung 34: Normierte Diffraktogramme der co-gefällten Proben im getrockneten Zustand (d.h. ohne Kalzinierung) und im reduzierten/passivierten Zustand. Ni (JCPDS 00-001-1258), NiO (JCPDS 00-004-0835) und $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 00-015-0087) [227] (nach [217]).

Die Diskussion zeigt, dass bei der Fällung takovitähnliche Komponenten und kein reines $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gebildet wird. Dies kann als erster Erfolg angesehen werden, da durch die Fällung von reinem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ große Ni-Partikel erhalten werden [31]. Mit der Co-Fällungsmethode wird die Strategie verfolgt, die Ni^{2+} - und Al^{3+} -Ionen auf molekularer Ebene zu mischen und dadurch kleine Ni-Partikel zu erhalten. Eine Mischung der Metall-Ionen kann durch die Fällung von takovitähnlichen Komponenten erreicht werden, da die Ni^{2+} - und Al^{3+} -Ionen in den Doppelhydroxid-Schichten statistisch verteilt vorliegen [153]. Für eine Mischung auf molekularer Ebene ist es deshalb wichtig, dass die Ni^{2+} - und Al^{3+} -Ionen in die Doppelhydroxid-Schichten eingebaut werden. Auch wenn keine Reflexe von reinem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ beobachtet werden, können dennoch amorphe $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Spezies vorliegen. Im Folgenden wird deshalb anhand der Takovit-Reflexe versucht herauszufinden, ob bei einer höheren Metallbeladung mehr Ni^{2+} -Ionen in die Doppelhydroxid-Schichten eingebaut werden.

Der Takovit(110)-Reflex ist proportional zum mittlerer Abstand der Kationen in der Doppelhydroxid-Schicht [155,156,157,229]. Der mittlere Kationenabstand sollte bei einem höheren Ni^{2+} -Anteil zunehmen, da die Ni^{2+} -Ionen (Ionenradius: 0,072 nm) größer als die Al^{3+} -Ionen (Ionenradius: 0,050 nm) sind [152]. Mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis verschiebt sich der Takovit(110)-Reflex zu kleineren Beugungswinkeln. Die Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln zeigt, dass der mittlere Kationenabstand zunimmt. Deshalb kann angenommen werden, dass bei einem größeren $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis mehr Ni^{2+} -Ionen in die Doppelhydroxid-Schicht eingebaut werden.

Der Takovit(003)- und der Takovit(006)-Reflex sind proportional zum Abstand der Doppelhydroxid-Schichten [153,155,156,157,229]. Mit zunehmenden $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis verschiebt sich der Takovit(003)- und Takovit(006)-Reflex zu kleineren Beugungswinkeln. Die Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln bedeutet, dass der Abstand der Doppelhydroxid-Schichten größer wird. Der unterschiedliche Abstand sollte durch eine geringere elektrostatische Anziehung zwischen den Doppelhydroxid-Schichten und den Carbonat-Ionen, welche zwischen den Doppelhydroxid-Schichten vorliegen, verursacht werden. Bei einem höheren $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis nimmt der Anteil an Ni^{2+} -Ionen innerhalb der Doppelhydroxid-Schicht zu und der Anteil der höher geladenen Al^{3+} -Ionen ab. Die Doppelhydroxid-Schicht sollte deshalb mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis eine geringere Ladungsdichte aufweisen. Der größer werdende Abstand der Doppelhydroxid-Schichten mit zunehmenden $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis deutet deshalb darauf hin, dass mehr Ni^{2+} -Ionen in den Doppelhydroxid-Schichten eingebaut werden.

Die Analyse der Takovit-Reflexe zeigt eindeutig, dass mit zunehmenden $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis mehr Ni^{2+} -Ionen in den Doppelhydroxid-Schichten vorliegen. Deshalb kann angenommen werden, dass die Ni^{2+} - und Al^{3+} -Ionen auch bei hohen Metallbeladungen auf molekularer Ebene gemischt werden.

Nach der Reduktion können keine Takovit-Reflexe mehr beobachtet werden. Dies zeigt, dass die Doppelhydroxid-Schicht-Struktur bei der Reduktion vollständig abgebaut wird. Die Diffraktogramme der reduzierten/passivierten Proben weisen nur NiO- und Ni-Reflexe auf. Die Ni-Reflexe sind relativ breit und nahezu unabhängig von der Metallbeladung. Selbst bei einer hohen Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} = 70 \%$ werden breite Ni-Reflexe erhalten.

Zusätzlich zu den Ni-Reflexen weisen die Diffraktogramme NiO-Reflexe auf. Die NiO-Reflexe sind zu deutlich größeren Beugungswinkeln als der Referenzwert von reinem NiO verschoben. Mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis nähert sich der NiO(220)-Reflex dem Referenzwert von reinem NiO an. In Kapitel 7.3.1.2 wird diskutiert, dass sich die NiO-Reflexe zu größeren Beugungswinkeln verschieben, wenn Al^{3+} -Ionen in den NiO-Kristalliten eingebaut sind. Die abnehmende Verschiebung zeigt, dass bei größeren $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen weniger Al^{3+} -Ionen in den NiO-Kristalliten vorliegen.

Auffällig ist, dass sich keine Reflexe von Al_2O_3 -Spezies beobachten lassen. Vermutlich befindet sich der gesamte Al^{3+} -Ionenanteil in den $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies. Die Anwesenheit einer amorphen Al_2O_3 -Spezies kann allerdings nicht ausgeschlossen werden [152]. Es ist anzunehmen, dass die CF-Proben keinen Reduktionsgrad von 100 % aufweisen, da ein Teil des Ni in den nicht reduzierten $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies vorliegt.

Die XRD-Untersuchung hat gezeigt, dass bei der Co-Fällung takovitähnliche Komponenten gebildet werden. Anhand der Änderung des mittleren Kationenabstandes und des Abstandes der Doppelhydroxid-Schichten wird gezeigt, dass bei einem höheren $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis mehr Ni^{2+} -Ionen in den Doppelhydroxid-Schichten vorliegen. In der Reduktion werden aus den takovitähnlichen Komponenten Ni-Kristallite und $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies gebildet. Die Ni-Kristallite sind klein und nahezu unabhängig von der Metallbeladung. Mit der CF-Methode ist es möglich, Katalysatoren mit kleinen Ni-Kristalliten selbst bei hohen Metallbeladungen von $w_{\text{Ni}} = 70 \%$ herzustellen. Die XRD-Untersuchung zeigt somit, dass die Co-Fällungsmethode zur Herstellung von Katalysatoren mit einer hohen Metall-Oberfläche hervorragend geeignet ist.

7.3.3 Vergleich der verschiedenen Synthesemethoden

Für Katalysatoren mit großen Metall-Oberflächen sind kleine Partikel und hohe Metallbeladungen notwendig. Deshalb müssen Synthesemethoden gefunden werden, mit welchen auch bei hohen Metallbeladungen kleine Partikel gebildet werden können. Zur Bewertung der verschiedenen Synthesemethoden ist der w_{Ni} -Wert interessant, ab welcher es zu einer deutlichen Zunahme der Kristallitgröße kommt. Hierfür werden im Folgenden die Kristallitgröße gegen die Metallbeladung w_{Ni} aufgetragen und die Synthesemethoden miteinander verglichen.

Bei der NI-Methode werden relativ große NiO- und Ni-Kristallite gebildet (Abb. 35). Die NiO-Kristallite sind deutlich größer als die Ni-Kristallite. Diese Beobachtung wird später noch genauer diskutiert werden. Mit zunehmender Metallbeladung nehmen die Kristallitgrößen der NI-Proben zu.

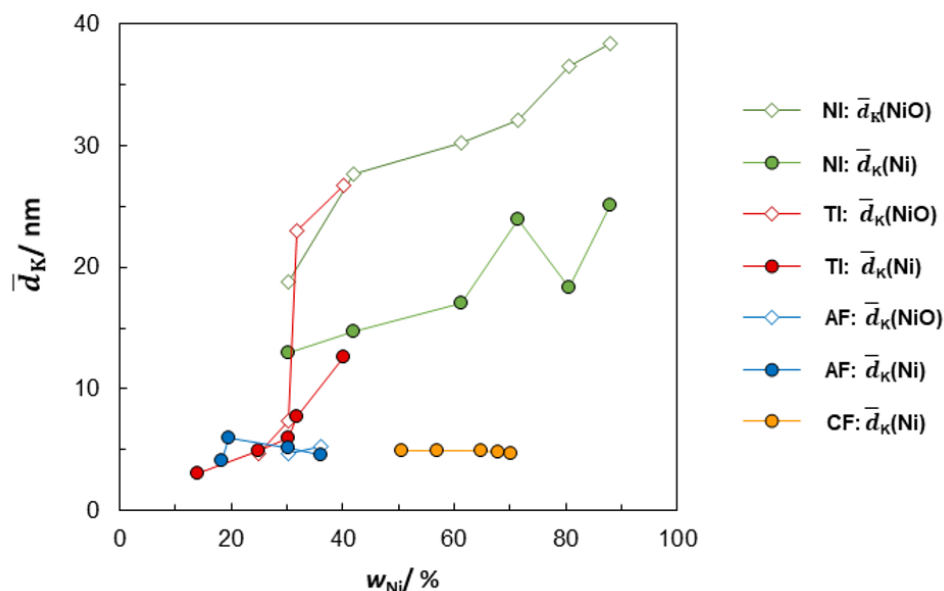


Abbildung 35: Vergleich der mittleren NiO- und Ni-Kristallitgrößen bestimmt mit der Scherrer-Gleichung aus den Röntgendiffraktogrammen (nach [217]).

Die trockenimprägnierten Proben weisen bis $w_{Ni} = 30$ Ma.-% relativ kleine Kristallite auf. Für die 14TI-Probe lässt sich keine NiO-Kristallitgröße bestimmen, da die NiO-Reflexe zu schwach ausgeprägt sind. Bei den Proben 25TI und 30TI stimmt die NiO-Kristallitgröße mit der Ni-Kristallitgröße annähernd überein. Bei einer Zunahme der Metallbeladung von 30 auf 32 Ma.-% kommt es zu einem drastischen Anstieg der NiO-Kristallitgröße. Da die Metallbeladung nur geringfügig zunimmt (2 Ma.-%) wird der Unterschied vermutlich durch eine Änderung in der Synthese verursacht. Bei der 32TI- und 40-Probe wird der letzte Imprägnierungsschritt mit einer schwächer konzentrierten Imprägnierungslösung durchgeführt.

In Kap. 7.2.1.3 wird angenommen, dass durch die schwächer konzentrierte Imprägnierlösung bereits abgelagertes $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aus den Mesoporen gelöst wird und große NiO-Partikel außerhalb des Mesoporensystems entstehen, z. B. auf der äußeren Oberfläche in den Makroporen. Die XRD-Untersuchung unterstützt diese Annahme, da die NiO-Kristallitgröße (>19 nm) deutlich größer als das Maximum der Porengrößenverteilung (≈ 8 nm) ist. Die Ni-Kristallitgröße kann bei dieser Argumentation vernachlässigt werden, da später gezeigt wird, dass die NiO-Kristallitgröße zur Abschätzung der Partikelgröße besser geeignet ist.

Die Ni-Kristallitgröße der AF-Proben ist relativ gering (≈ 5 nm) und bis zu einer Metallbeladung von 36 Ma.-% annähernd konstant (Abb. 35). Bei den AF-Proben 18AF und 20AF ist eine Bestimmung der NiO-Kristallitgröße nicht möglich, da die NiO-Reflexe nur schwach ausgeprägt sind. Die berechneten NiO-Kristallitgrößen der 30AF- und 36AF-Probe stimmen mit den Ni-Kristallitgrößen überein. Bei der CF-Methode werden die Proben direkt reduziert, weshalb nur die Ni-Kristallitgröße bestimmt werden kann. Die Ni-Kristallite sind relativ klein (≈ 5 nm) und unabhängig von der Metallbeladung (Abb. 35).

Ein Vergleich der verschiedenen Methoden zeigt, dass die Synthesemethode einen erheblichen Einfluss auf die Kristallitgröße hat. Bei der Nassimprägnierung sind die Kristallite deutlich größer als bei den anderen Methoden. In Kapitel 7.2.1.2 wird angenommen, dass bei der NI-Methode ein Großteil des Ni neben dem Träger ausfällt. Die XRD-Untersuchung bestätigt diese Annahme, da die NiO-Kristallite (18 - 38 nm) deutlich größer als das Maximum der Porengrößenverteilung sind (≈ 8 nm). Es zeigt sich, dass die Kristallitgröße bei den verschiedenen Synthesemethoden unterschiedlich von der Metallbeladung abhängt. Bei der NI- und TI-Methode nimmt die Kristallitgröße mit zunehmender Metallbeladung zu, während die Kristallitgröße bei der AF- und CF-Methode nahezu unabhängig von der Metallbeladung ist. Die Kristallitgröße weist bei der AF-Methode vermutlich eine geringe Abhängigkeit von der Metallbeladung auf, weil ein takovitähnlicher Präkursor gebildet wird. Durch die Bildung des takovitähnlichen Präkursors wird das Ni zuerst über die gesamte Träger-Oberfläche verteilt, bevor es zur Bildung großer $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel kommt. Mit der CF-Methode werden sogar bei einer Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} = 70$ % kleine Ni-Kristallite erhalten. Die XRD-Untersuchung belegt somit, dass die Mischung der Ni^{2+} - und Al^{3+} -Ionen zu kleinen Ni-Kristalliten führt. Weil mit der AF- und CF-Methode auch bei hohen Metallbeladungen kleine Kristallite erhalten werden, sind diese Methoden hervorragend für die Herstellung von Katalysatoren mit hohen Metall-Oberflächen geeignet.

Nachdem die verschiedenen Synthesemethoden verglichen wurden, wird im Folgenden der Größenunterschied zwischen den NiO- und Ni-Kristalliten diskutiert. Auffällig ist, dass bei kleinen NiO-Kristalliten nur ein geringer Unterschied zur Ni-Kristallitgröße auftritt (25TI, 30TI, 30AF, 36AF). Sind die NiO-Kristallite größer als 18 nm, weicht die Ni-Kristallitgröße deutlich von der NiO-Kristallitgröße ab (32TI, 40TI, 30NI - 88NI). Aus großen NiO-Kristalliten werden in der Reduktion vermutlich mehrere kleine Ni-Kristallite gebildet. Diese Vermutung ist naheliegend, da bekannt ist, dass große Metall-Partikel meistens polykristallin sind [44]. Diese Überlegungen haben für die Partikelgrößenbestimmung eine wichtige Bedeutung: Aus großen NiO-Kristalliten werden mehrere kleine Ni-Kristallite gebildet. Dies bedeutet, dass die Kristallitgröße bei großen Ni-Partikeln deutlich kleiner als die Partikelgröße ist. Bei kleinen Ni-Partikeln ist die Abweichung zwischen der Partikelgröße und Kristallitgröße vermutlich geringer. Die Kristallitgrößen stellen somit eine untere Grenze der Partikelgröße dar. Auch die kleinere Gitterkonstante von Ni oder die Passivierung (NiO-Schicht auf Ni-Partikeln) kann zu einer Abweichung führen. Allerdings sollte der Einfluss relativ gering sein, da bei kleinen NiO-Kristalliten keine deutliche Abweichung auftritt. In Kapitel 7.6.1 wird noch eine weitere Möglichkeit diskutiert, die den Unterschied zwischen der NiO- und Ni-Kristallitgrößen verursachen kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit den Imprägnierungsmethoden (TI, NI) bei hohen Metallbeladungen große Ni-Kristallite erhalten werden. Bei den Fällungsmethoden (AF, CF) ist die NiO-Kristallitgröße unabhängig von der Metallbeladung. Deshalb sind die Fällungsmethoden hervorragend zur Herstellung von Katalysatoren mit einer hohen Metall-Oberfläche geeignet.

7.4 Temperatur-programmierte Reduktion

Zur Identifikation, welche Ni-Spezies bei den verschiedenen Katalysatoren vorliegen, werden temperatur-programmierte Reduktionsmessungen durchgeführt. Für einen belastbaren Vergleich der TPR-Profile muss sichergestellt werden, dass nur die unterschiedlichen Katalysatoreigenschaften zu einer Änderung führen. Damit die Messbedingungen keinen zusätzlichen Einfluss auf die Form und die Position der Reduktionspeaks haben, werden bei allen Messungen konstante Werte für die Kriterien von Monti und Baiker [214] sowie die von Malet und Caballero [215] eingestellt. Außerdem wird bei allen Messungen eine konstante NiO-Masse eingewogen. Hierdurch ist die Fläche der TPR-Profile konstant, womit der Einfluss der Metallbeladung auf die verschiedenen Ni-Spezies besser verglichen werden kann.

7.4.1 Trägerkatalysatoren

Bei der Herstellung der Trägerkatalysatoren wird ein Ni-Präkursor mit verschiedenen Methoden auf einen γ - Al_2O_3 -Träger aufgebracht. An der Träger-Oberfläche kann es zur Reaktion zwischen Ni-Präkursor und Träger kommen, wodurch verschiedene Oberflächen-Spezies gebildet werden. Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung können diese Oberflächen-Spezies in der XRD-Untersuchung nicht beobachtet werden. Die Eigenschaften des Katalysators werden erheblich von den verschiedenen Ni-Spezies beeinflusst, weshalb eine genaue Charakterisierung der entstandenen Spezies wichtig ist. Am einfachsten gestaltet sich die Analyse, wenn mit den am wenigsten komplexen TPR-Profil begonnen wird. Aus diesem Grund wird die Analyse mit den TPR-Profilen der TI-Proben begonnen.

7.4.1.1 Trockenimprägnierte Proben

Die Probe mit der geringsten Metallbeladung (14TI) weist nur schwer reduzierbare Ni-Spezies auf (Abb. 36). Im TPR-Profil der 14TI-Probe ist ein Reduktionspeak mit zwei Schultern zu erkennen. Durch Dekonvolution lässt sich das TPR-Profil in drei verschiedene Reduktionspeaks aufteilen. In der folgenden Diskussion wird versucht, den verschiedenen Reduktionspeaks Ni-Spezies zuzuordnen. Die Reduktion von kristallinem Nickelaluminat wird in einem Temperaturbereich zwischen 750 und 950 °C beobachtet [69,170]. Der Reduktionspeak bei 760 °C könnte deshalb durch kristallines Nickelaluminat verursacht werden. Die Bildung von kristallinem Nickelaluminat ist bei einer Kalzinierung von 400 °C jedoch unwahrscheinlich [180,206]. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass der Reduktionspeak vermutlich durch eine andere Ni-Spezies verursacht wird.

Chen und Zhang nehmen an, dass der $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Präkursor in der Kalzinierung zu einer amorphen NiO-Spezies umgesetzt wird [167]. Aus dieser amorphen NiO-Spezies diffundieren Ni^{2+} -Ionen in die Oktaeder- und Tetraeder-Lücken der γ - Al_2O_3 -Oberfläche [167,171,172] und bilden ein Oberflächen-Nickelaluminat ($\text{Al}(\text{Ni})\text{O}_x$; vgl. Kap. 4.6.2). In den Tetraeder-Lücken lassen sich die Ni^{2+} -Ionen schwerer reduzieren als in den Oktaeder-Lücken [71]. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass der Reduktionspeak bei 760 °C durch Ni^{2+} -Ionen in Tetraeder-Lücken und der Reduktionspeak bei 560 °C durch Ni^{2+} -Ionen in Oktaeder-Lücken verursacht wird. Im Folgenden werden die Ni^{2+} -Ionen in den Tetraeder- und den Oktaeder-Lücken als T(Ni^{2+})- und O(Ni^{2+})-Spezies bezeichnet.

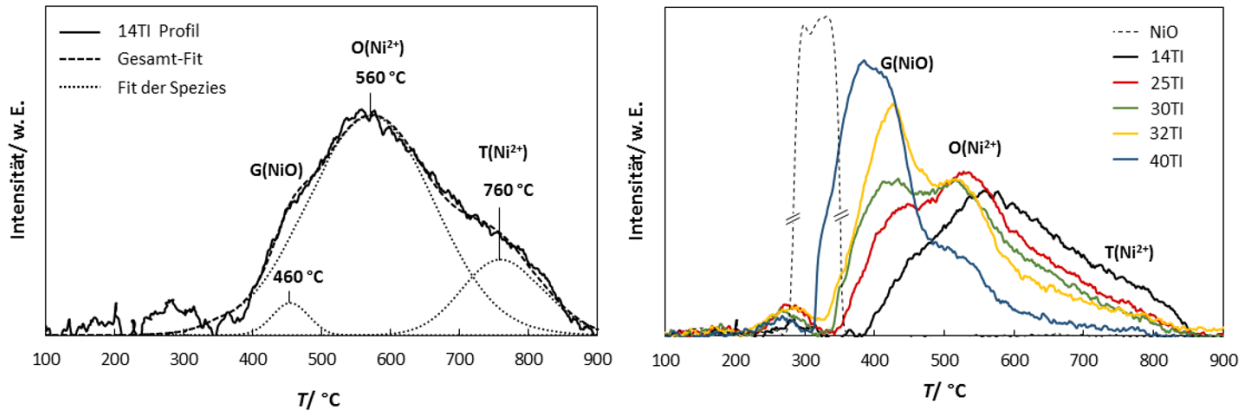


Abbildung 36: TPR-Profile der kalzinierten TI-Proben und des NiO-Standards. Bezeichnungen der Spezies: G(NiO): NiO auf dem Träger, O(Ni²⁺): Ni²⁺-Ionen in den Oktaeder-Lücken, T(Ni²⁺): Ni²⁺-Ionen in den Tetraeder-Lücken der Al(Ni)O_x-Struktur (nach [217]).

Der Reduktionspeak bei 460 °C wird vermutlich durch die Reduktion von NiO verursacht (Abbildung 36). Wenn die Oktaeder- und Tetraeder-Lücken gesättigt sind, wird aus der amorphen NiO-Spezies kristallines NiO gebildet [167,171,172]. Bei der 14TI-Probe deutet der schwach ausgeprägte NiO-Reduktionspeak darauf hin, dass die Tetraeder-/Oktaeder-Lücken noch nicht vollständig gesättigt sind. Diese Vermutung wird in Kap. 7.4.1.3 genauer untersucht. Bei den Proben 25TI - 40TI nimmt der Anteil des NiO-Reduktionspeaks mit zunehmender Metallbeladung zu (Abbildung 36). Mit der Zunahme des Reduktionspeaks treten gleichzeitig NiO-Reflexe in den Diffraktogrammen auf. Die Korrelation des Reduktionspeaks mit den NiO-Reflexen unterstützt die Annahme, dass der Reduktionspeak bei 460 °C durch NiO verursacht wird.

Als Referenzwert für reines NiO wird ein NiO-Standard nach der Methode von Richardson und Twigg [178] hergestellt. Der Reduktionspeak des reinen NiO ist relativ schmal und liegt zwischen 290 und 340 °C (Abb. 36). Die NiO-Spezies der TI-Proben weist eine geringere Reduzierbarkeit als der NiO-Standard auf. Da sich kleinere NiO-Partikel schwerer reduzieren lassen [167,174], könnte die geringere Reduzierbarkeit damit erklärt werden, dass die NiO-Partikel auf der Träger-Oberfläche vorliegen und deshalb kleiner als beim NiO-Standard sind. Auch eine Wechselwirkung mit dem Träger, welche die Reduktion erschwert, ist denkbar. Diese Spezies wird im Folgenden als gebundenes NiO bezeichnet (G(NiO)). Die TPR-Untersuchung zeigt demnach, dass eine Zunahme der Metallbeladung bei den TI-Proben zu einem höheren Anteil von NiO auf dem Träger führt (Abb. 36).

Alle TI-Proben zeigen einen schwachen Peak um 270 °C. Dieser Reduktionspeak kann durch leicht reduzierbare Sauerstoff-Atome an der NiO-Oberfläche verursacht werden. Yang et al. [228] spekulieren, dass amorphes NiO leichter zu reduzieren ist als kristallines NiO. Ho und Chou [230] zeigen, dass Ni₂O₃ leichter reduzierbar ist als NiO. Der Reduktionspeak könnte deshalb auch durch amorphes NiO oder Spuren an Ni₂O₃ verursacht werden. In der späteren Diskussion zeigt ein passivierter Katalysator nur einen Reduktionspeak bei ca. 270 °C (Abb. 68). Dies spricht dafür, dass der Reduktionspeak durch Sauerstoff an der Oberfläche verursacht wird, da die Passivierungsschicht zu einem Reduktionspeak im gleichen Bereich führt (Abb. 36).

Die Ergebnisse der temperatur-programmierten Reduktion haben eine wichtige Bedeutung für die Aktivierung der Katalysatoren. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die temperatur-programmierte Reduktion eine dynamische Methode ist und die Reduktionspeaks von der Heizrate abhängen. Mit abnehmender Heizrate verschieben sich die Reduktionspeaks zu niedrigeren Temperaturen. Bei einer statischen Temperatur können die verschiedenen Ni-Spezies deshalb bereits bei niedrigeren Temperaturen reduziert werden. Bei der Aktivierung muss versucht werden, eine möglichst hohe Metall-Oberfläche zu erhalten. Die Metall-Oberfläche eines Katalysators hängt vom Reduktionsgrad ab. Wird der Katalysator bei einer hohen Temperatur reduziert, kann die Metall-Oberfläche aufgrund eines Sinterns der Ni-Partikel abnehmen. Als Kompromiss zwischen dem Partikelwachstum und dem Reduktionsgrad wird eine Aktivierungstemperatur von 600 °C gewählt. Der Reduktionsgrad sollte mit zunehmender Metallbeladung ansteigen, da der Anteil der leicht reduzierbaren G(NiO)-Spezies zunimmt. Im TPR-Profil der 40TI-Probe tritt über 600 °C keine deutliche Reduktion mehr auf, weshalb eine vollständige Reduktion angenommen werden kann (Reduktionsgrad \approx 100 %).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Ni bei der TI-Methode in Form von T(Ni²⁺)-, O(Ni²⁺)- und G(NiO)-Spezies vorliegt. Eine Erhöhung der Metallbeladung führt zu einer Zunahme des G(NiO)-Anteils.

7.4.1.2 Nassimprägnierte Proben

Die nassimprägnierten Proben weisen komplexere TPR-Profile als die trockenimprägnierten Proben auf. Das TPR-Profil der 30NI-Probe besteht aus einem schmalen Reduktionspeak bei 330 °C und einem deutlich breiteren Reduktionspeak bei höheren Temperaturen. Der breitere Reduktionspeak stimmt mit dem TPR-Profil der 30TI-Probe überein (Abb. 37), weshalb davon ausgegangen werden kann, dass G(NiO)-, T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies gebildet werden.

Aufgrund des zusätzlichen Reduktionspeaks kann angenommen werden, dass bei der 30NI-Probe eine weitere Ni-Spezies gebildet wird. Da der zusätzliche Reduktionspeak im Bereich des NiO-Standards liegt, wird angenommen, dass der Reduktionspeak durch NiO-Partikel verursacht wird, die neben dem Träger vorliegen. Aus diesem Grund wird die zusätzliche Ni-Spezies im weiteren Verlauf als freies NiO bezeichnet (F(NiO)).

Die Reduktion des NiO-Standards beginnt bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen als die von F(NiO), weil der NiO-Standard wahrscheinlich größere Partikel aufweist. Interessant ist, dass eine Erhöhung der Metallbeladung nur zu einer Zunahme der F(NiO)-Spezies führt, während der Anteil der anderen Spezies abnimmt (G(NiO), T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)). Durch die Zunahme der F(NiO)-Spezies kommt es bei den Proben 42NI bis 72NI zu einer Überlagerung mit der G(NiO)-Spezies, weshalb sich das Maximum des Reduktionspeaks zu etwas höheren Temperaturen verschiebt. Bei den Proben 30NI - 72NI ist ein schwacher Peak bei ungefähr 270 °C zu sehen, welcher durch Sauerstoff-Atome an der NiO-Oberfläche, amorphes NiO oder Spuren an Ni₂O₃ verursacht werden könnte.

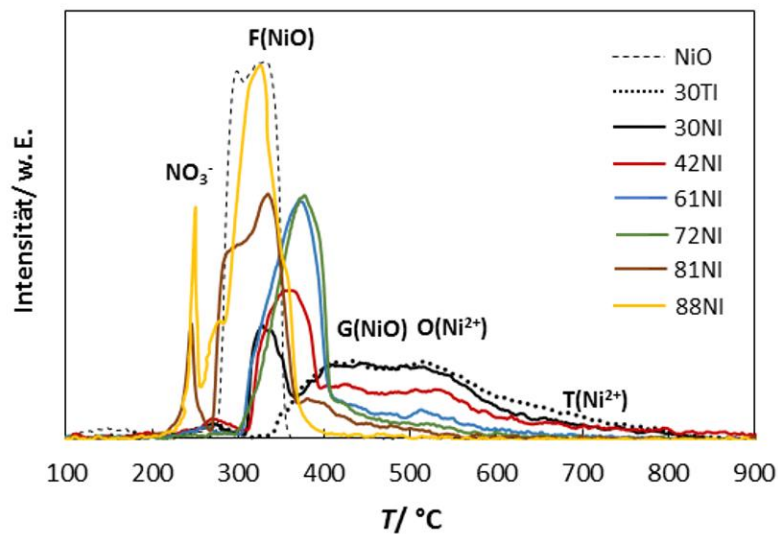
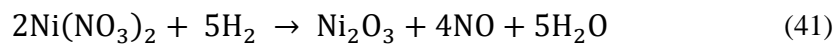
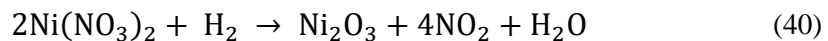


Abbildung 37: TPR-Profilen der kalzinierten NI-Proben, des NiO-Standards und der 30TI-Probe als Referenz. Bezeichnungen der Spezies: F(NiO): Ungeträgertes NiO, G(NiO): NiO auf dem Träger, O(Ni²⁺): Ni²⁺-Ionen in den Oktaeder-Lücken, T(Ni²⁺): Ni²⁺-Ionen in den Tetraeder-Lücken der Al(Ni)O_x-Struktur (nach [217]).

Ein auffälliger Unterschied bei den 81NI- und 88NI-Proben ist, dass ein weiterer Reduktionspeak mit Lorentz-Profil bei 250 °C auftritt. Das Lorentz-Profil deutet auf eine exotherme Reduktion hin, weshalb vermutet wird, dass der Reduktionspeak durch nicht umgesetztes Ni(NO₃)₂·xH₂O verursacht wird. Bei einer Metallbeladung größer als w_{Ni} > 80 % ist die Kalzinierung demnach nicht mehr ausreichend, um den Ni(NO₃)₂·xH₂O-Präkursor

vollständig umzusetzen ($T_{\text{Kalz.}} = 400 \text{ °C}$, $t_{\text{Kalz.}} = 3 \text{ h}$). Wahrscheinlich ist die Umsetzung erschwert, da bei den hohen Metallbeladungen größere Präkursor-Partikel gebildet werden. Der F(NiO)-Reduktionspeak ist dem des NiO-Standards ähnlich, weshalb vermutet wird, dass die Proben 81NI und 88NI eine vergleichbare Partikelgröße wie der NiO-Standard haben. Weiterhin ist auffällig, dass der Reduktionspeak der F(NiO)-Spezies eine Schulter bei 280 °C aufweist. Die Schulter könnte dadurch verursacht werden, dass das reduzierte Ni der $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Spezies die Reduktion der F(NiO)-Spezies autokatalytisch [183] erleichtert. Ho und Chou [230] haben für die Schulter eine weitere Erklärung:

Sie zeigen, dass die Reduktion von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu einem Reduktionspeak mit Lorentz-Profil zwischen 230 und 280 °C führt. Durch die Reduktion von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wird Ni_2O_3 gebildet (Reaktionsgleichungen (40) und (41)). Ho und Chou [230] beobachten, dass die Reduktion von Ni_2O_3 zu einer Schulter bei dem NiO-Reduktionspeak führt, die mit der Schulter in Abbildung 37 vergleichbar ist.



Die Diskussion zeigt, dass das Ni bei den Proben 81NI und 88NI nahezu vollständig neben dem Träger vorliegt. Es ist davon auszugehen, dass große NiO-Partikel vorliegen, da die Reduktion der F(NiO)-Spezies mit der des NiO-Standards übereinstimmt und die Kalzinierung nicht mehr ausreicht, um den $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Präkursor vollständig umzusetzen.

Die Bildung der F(NiO)-Spezies hat einen wichtigen Einfluss auf die Eigenschaften der Katalysatoren. In der Kalzinierung und der Reduktion sollten Partikel ohne Kontakt zu einem Träger erheblich sintern, weshalb die Bildung der F(NiO)-Spezies zu großen Ni-Partikeln führt. Es ist deshalb anzunehmen, dass die NI-Proben eine geringe Dispersion und eine geringe thermische Stabilität aufweisen. Da der Anteil der F(NiO)-Spezies mit zunehmender Metallbeladung größer wird, ist zu erwarten, dass die Dispersion und die thermische Stabilität mit zunehmender Metallbeladung abnehmen. In Bezug auf die Aktivierung sollte die F(NiO)-Spezies zu einem hohen Reduktionsgrad führen, da sich die F(NiO)-Spezies bereits unter 400 °C reduzieren lässt.

Zusammenfassend zeigt die TPR-Untersuchung, dass bei der NI-Methode NiO neben dem Träger gebildet wird (F(NiO)). Eine Erhöhung der Metallbeladung führt nur zu einer Zunahme des F(NiO)-Anteils.

7.4.1.3 Vergleich der Imprägnierungsmethoden

Die Bildung der verschiedenen Ni-Spezies kann einen erheblichen Einfluss auf die Partikelgröße, die Dispersion und die thermische Stabilität des Katalysators haben. Deshalb ist es wichtig zu verstehen, von welchen Faktoren die Bildung der verschiedenen Spezies beeinflusst wird.

In den TPR-Profilen der beiden Imprägnierungsmethoden ist zu sehen, dass der Anteil der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies mit zunehmender Metallbeladung abnimmt. Da bei den TPR-Messungen eine konstante Ni-Masse eingewogen wird, liegt bei einer höheren Metallbeladung eine geringere Träger-Masse in der Probe vor. Die Abnahme des $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Anteils bedeutet deshalb nicht, dass eine geringere Menge dieser Spezies auf der Träger-Oberfläche gebildet wird. Zur Untersuchung, welchen Einfluss die Synthesemethode und die Metallbeladung auf die Bildung der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies haben, wird die NiO-Masse auf die Oberfläche $S(BET)$ in der jeweiligen Probe bezogen. Da der poröse $\gamma-Al_2O_3$ -Träger nahezu die gesamte Oberfläche der Probe verursacht, sollte der $S(BET)$ -Wert mit der Träger-Oberfläche der jeweiligen Probe nahezu identisch sein. In Abbildung 38 ist die NiO-Masse pro Träger-Oberfläche gegen die Metallbeladung aufgetragen (Kreis-Symbol).

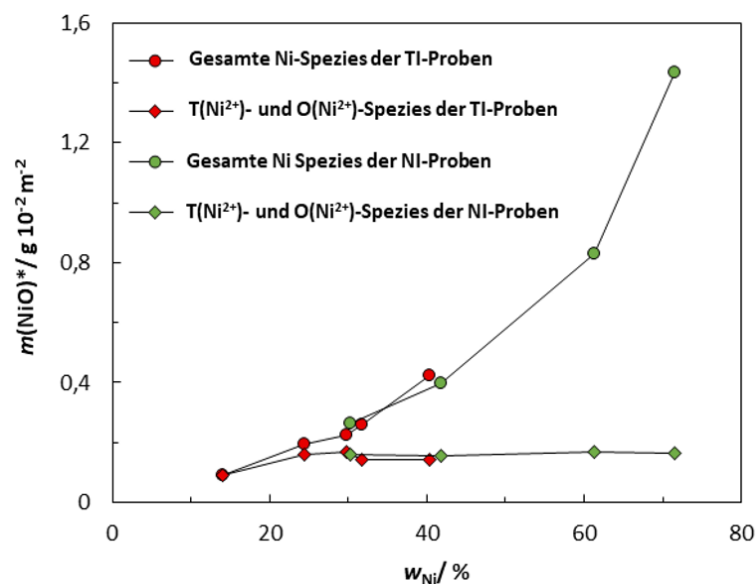


Abbildung 38: NiO-Masse aller Ni-Spezies (Symbol: Kreis) und NiO-Masse der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies (Symbol: Raute) bezogen auf $100 m^2 S(BET)$ (bezeichnet mit $m(NiO)^*$) aufgetragen gegen den Ni-Massenanteil w_{Ni} der reduzierten und passivierten Proben 14TI bis 40TI und 30NI bis 72NI im kalzinierten Zustand (nach [217]).

Der prozentuale Anteil der T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies wird durch Dekonvolution der TPR-Profile ermittelt. Eine Multiplikation dieses relativen T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Anteils mit der NiO-Masse pro Träger-Oberfläche ergibt einen konstanten Wert (Rauten-Symbol; $\approx 0,16$ g NiO pro 100 m² γ -Al₂O₃). Nur bei der Probe mit der geringsten Metallbeladung (14TI) wird ein geringerer Wert erhalten. In Kap. 7.4.1.1 wird vermutet, dass die Tetraeder- und Oktaeder-Lücken bei der 14TI-Probe noch nicht vollständig gesättigt sind. Die Auftragung in Abbildung 38 scheint diese Vermutung zu bestätigen, da die gesamte NiO-Masse der 14TI-Probe geringer als der konstante Wert des T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Anteils der anderen Proben ist.

Die Imprägnierungsmethode und die Metallbeladung haben demnach keinen Einfluss auf die Bildung der T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies. Bei den Imprägnierungsmethoden kann somit eine Metallbeladung von bis zu 0,16 g NiO pro 100 m² atomar dispergiert werden. Dieser Wert kann in Ni²⁺-Ionen pro nm² des γ -Al₂O₃-Trägers umgerechnet werden (Gleichung (42)) und entspricht 12,5 Ni²⁺-Ionen pro nm². Hierbei ist M_{NiO} die molare Masse von NiO, N_A die Avogadro-Konstante und $N_{\text{Ni}^{2+}}$ die Anzahl an Ni²⁺-Ionen.

$$\frac{m_{\text{Kat.}} \cdot w_{\text{NiO}}}{m_{\text{Kat.}} \cdot S(\text{BET})} = \frac{m_{\text{NiO}}}{m_{\text{Kat.}} \cdot S(\text{BET})} \Rightarrow \frac{\frac{m_{\text{NiO}}}{M_{\text{NiO}}} N_A}{m_{\text{Kat.}} \cdot S(\text{BET})} = \frac{N_{\text{Ni}^{2+}}}{m_{\text{Kat.}} \cdot S(\text{BET})} \quad (42)$$

Die maximale Menge an atomar dispergierten Metall-Ionen kann als Dispersionskapazität bezeichnet werden (vgl. Kap. 4.6.2) [167]. Anhand des Incorporations-Modells werden die Oktaeder- und Tetraeder-Lücken in der γ -Al₂O₃-Oberfläche abgeschätzt, welche für die Ni²⁺-Ionen zugänglich sind. Hierbei wird ein Wert zwischen 9 und 9,8 Ni²⁺-Ionen pro nm² ermittelt (0,12 g NiO pro 100 m² γ -Al₂O₃) [167]. Die Zuordnung der Reduktionspeaks zu den T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies wird durch das Incorporations-Modell unterstützt: Nach dem Incorporations-Modell wird vorhergesagt, dass zwei unterschiedlich reduzierbare Spezies vorliegen, welche nach der Sättigung einen konstanten Wert aufweisen. Weiterhin stimmt der Wert von 12,5 Ni²⁺-Ionen pro nm² mit dem Wert des Incorporations-Modells relativ gut überein. Die Diskussion zeigt daher, dass die Annahme der T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies durch theoretische Überlegungen untermauert wird.

Das theoretische Verständnis der T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies hat eine wichtige Bedeutung für die Entwicklung von Katalysatoren. Die Dispersionskapazität ist eine spezifische Trägereigenschaft, da die maximale Menge der T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies durch die Anzahl der Oktaeder- und Tetraeder-Lücken in der γ -Al₂O₃-Oberfläche limitiert wird. Deshalb kann die maximale Menge der T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies nicht durch die Metallbeladung oder eine Variation der Synthesebedingungen erhöht werden.

Eine mögliche Strategie, den Anteil der atomar dispergierten Ni^{2+} -Ionen zu erhöhen, besteht in der Verwendung eines anderen Trägers. Durch die unterschiedliche Oberflächenchemie könnte ein höherer Anteil an atomar dispergiertem Ni erhalten werden. In den wenigen Untersuchungen, die zur Dispersionskapazität von Ni existieren, wird gezeigt, dass TiO_2 eine ähnliche und SiO_2 eine geringere Dispersionskapazität als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufweisen (TiO_2 : 0,11 g NiO pro $100 \text{ m}^2 \text{ TiO}_2$; SiO_2 : 0,002 g NiO pro $100 \text{ m}^2 \text{ SiO}_2$) [171]). Die kleinere Dispersionskapazität von SiO_2 ist vermutlich auch die Ursache für die geringe Dispersion bei Ni/ SiO_2 -Katalysatoren. Der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger scheint somit für eine höhere Ni-Dispersion besser geeignet zu sein. Der Anteil des atomar dispergierten Ni lässt sich demnach nicht durch die Verwendung von TiO_2 - oder SiO_2 -Trägern erhöhen. Eine weitere Strategie ist, einen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit einer höheren BET-Oberfläche zu verwenden. Hierdurch wird zwar die Dispersionskapazität nicht geändert, allerdings nimmt der O(Ni^{2+})- und T(Ni^{2+})-Anteil bezogen auf die Probenmasse zu.

In der Physisorptionsuntersuchung Kap. 7.2.1.2 wird angenommen, dass der Ni-Präkursor bei der NI-Methode neben dem Träger ausfällt und die Ni-Menge in den Mesoporen konstant ist. Diese Annahmen können anhand der TPR-Untersuchung überprüft werden. Tatsächlich wird in den TPR-Profilen beobachtet, dass NiO neben dem Träger vorliegt (F(NiO)-Spezies). Es lässt sich auch überprüfen, ob die Ni-Menge in den Poren konstant ist. Auf dem Träger sollte das Ni in Form von G(NiO)- (NiO-Partikel auf dem Träger), O(Ni^{2+})- und T(Ni^{2+})-Spezies vorliegen. Eine Dekonvolution des TPR-Profiles der 30NI-Probe zeigt, dass der Anteil der G(NiO)-, O(Ni^{2+})- und T(Ni^{2+})-Spezies ungefähr $w_{\text{Ni}} = 23 \%$ entspricht. Auch eine Dekonvolution des TPR-Profiles der 42NI-Probe ergibt einen Anteil dieser Spezies von $w_{\text{Ni}} = 23 \%$. Bei höheren Metallbeladung ist eine belastbare Abschätzung des G(NiO)-Anteils nicht mehr möglich, da der G(NiO)-Reduktionspeak nur noch schwach ausgeprägt ist und durch den F(NiO)-Reduktionspeak überlagert wird. Mit zunehmender Metallbeladung sollte der Wert jedoch abnehmen, da der Träger-Massenanteil abnimmt. Die TPR-Untersuchung bestätigt damit die Annahmen der Physisorptionsuntersuchung.

Die Diskussion zeigt, dass mit beiden Imprägnierungsmethoden der gleiche O(Ni^{2+})- und T(Ni^{2+})-Anteil erhalten wird. Ein Unterschied der Imprägnierungsmethoden besteht in der Bildung der F(NiO)-Spezies. Bei der TI-Methode wird keine F(NiO)-Spezies gebildet. Ein Anstieg der Metallbeladung führt nur zu einer Zunahme der G(NiO)-Spezies. Bei der NI-Methode wiederum führt ein Anstieg der Metallbeladung zu einer Abnahme der G(NiO)-Spezies und nur zu einer Zunahme der F(NiO)-Spezies. Der Hauptunterschied der

Imprägnierungsmethoden besteht demnach in der unterschiedlichen Abhängigkeit der NiO-Spezies. Bei der NI-Methode liegen bereits bei $w_{\text{Ni}} = 30 \%$ nur $w_{\text{Ni}} = 23 \%$ des Ni auf dem Träger vor. Bei der TI-Methode wird das gesamte Ni selbst bei $w_{\text{Ni}} = 40 \%$ auf dem Träger abgelagert. Demnach wird gezeigt, dass das Ni bei der TI-Methode effektiver in die Poren des Trägers transportiert wird.

Die Diskussion der TPR-Untersuchung kann folgendermaßen zusammengefasst werden: Die Metallbeladung und die Synthesemethode haben keinen Einfluss auf die T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies, da die maximale Ni-Menge durch die Tetraeder-/Oktaeder-Lücken der γ -Al₂O₃-Oberfläche limitiert ist. In der TI-Methode führt eine Erhöhung der Metallbeladung zu einer Zunahme des G(NiO)-Anteils. Bei der NI-Methode ist die Ni-Menge in den Poren konstant, weshalb eine Erhöhung der Metallbeladung nur zu einer Zunahme des F(NiO)-Anteils führt. Katalysatoren, die mit der TI-Methode hergestellt werden, sollten deshalb eine geringere Partikelgröße, eine höhere Ni-Dispersion und eine höhere thermische Stabilität aufweisen als die NI-Proben.

7.4.1.4 Aufgefällte Proben

Die TPR-Profile der aufgefällten Proben sind in Abbildung 39 gezeigt. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen der 20AF-Probe und den anderen Proben zu sehen (18AF, 30AF, 36AF). Die 20AF-Probe wurde mit weniger demin. Wasser gewaschen und hat einen größeren Na-Massenanteil ($w_{\text{Na}} = 2,2$) als die anderen AF-Proben ($w_{\text{Na}} \leq 0,4 \%$). Der zusätzliche Reduktionspeak von 20AF ($T_{\text{max.}} = 340 \text{ °C}$) liegt im Bereich des NiO-Standards und wird vermutlich durch freies NiO verursacht (F(NiO)). Bei der Auffällungsmethode besteht die Gefahr, dass beim Eintropfen der Natronlauge kurzzeitig pH-Gradienten entstehen und dadurch reines Ni(OH)₂ ausfällt [200]. Das Ni(OH)₂ wird in der Kalzinierung zu NiO umgesetzt (F(NiO)). Bei den anderen AF-Proben wird möglicherweise gebildetes Ni(OH)₂ vermutlich durch das Waschen mit der größeren Menge an demin. Wasser entfernt.

In der N₂-Physisorptionsuntersuchung wurde überlegt, dass sich die Trägertextur der AF-Proben nicht ändert, weil das Ni(OH)₂ neben dem Träger ausfällt. Diese Möglichkeit kann anhand der TPR-Untersuchung ausgeschlossen werden, da nur bei der 20AF-Probe ein deutlicher F(NiO)-Reduktionspeak vorliegt. Der schwache Reduktionspeak bei ca. 300 °C zeigt, dass F(NiO) bei den Proben 18AF, 30AF und 36AF nur in Spuren vorliegt.

Zur Identifikation, welche Ni-Spezies die Reduktionspeaks verursachen, bietet sich ein Vergleich mit den imprägnierten Proben an. Das Maximum des Reduktionspeaks liegt bei den AF-Proben näher bei der $O(Ni^{2+})$ -Spezies als bei der $G(NiO)$ -Spezies. Allerdings ist es unwahrscheinlich, dass der Reduktionspeak durch die $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies verursacht wird. In Kapitel 7.4.1.3 wird gezeigt, dass die maximale Menge der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies durch die Oktaeder- und Tetraeder-Lücken der $\gamma-Al_2O_3$ -Oberfläche limitiert ist ($\approx 0,16$ g NiO pro 100 m^2 $\gamma-Al_2O_3$). Der Reduktionspeak ändert sich nicht, obwohl der maximale Wert der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies deutlich überschritten ist (30AF: $0,23$ g NiO pro 100 m^2 $\gamma-Al_2O_3$; 36AF: $0,25$ g NiO pro 100 m^2 $\gamma-Al_2O_3$). Es kann deshalb angenommen werden, dass eine andere Ni-Spezies den Reduktionspeak verursacht. Bei der Identifikation der Ni-Spezies können die Ergebnisse der XRD-Untersuchung herangezogen werden. In den Diffraktogrammen der 30AF- und 36AF-Probe wird eine $Ni(Al)O_x$ -Spezies beobachtet. Es ist bekannt, dass sich NiO deutlich schwerer reduzieren lässt, wenn Al^{3+} -Ionen im NiO-Gitter vorliegen [163]. Der Reduktionspeak der $Ni(Al)O_x$ -Spezies liegt deshalb im Temperaturbereich der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies, ist mit dieser aber nicht identisch.

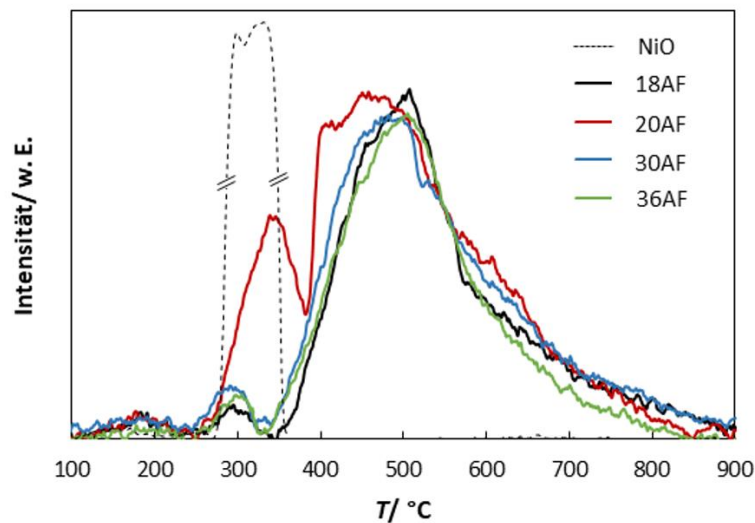


Abbildung 39: Reduktionsprofile der kalzinierten aufgefällten Proben und des NiO-Standards (nach [217]).

Die Diskussion zeigt, dass selbst bei hohen Metallbeladungen keine reinen NiO-Partikel entstehen ($G(NiO)$). Es stellt sich die Frage, wodurch dieser Unterschied zu den Imprägnierungsmethoden verursacht wird. Der Unterschied wird vermutlich durch die Bildung des anderen Ni-Präkursors verursacht. Bei der Imprägnierung entstehen $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ -Partikel als Präkursoren auf der Träger-Oberfläche, welche in der Kalzinierung zu NiO umgesetzt werden. In der Auffällung wird Ni in Form von takovitähnlichen Doppelhydroxid-Schichten auf der Träger-Oberfläche abgelagert [183]. Hierbei koordinieren die Ni^{2+} -Ionen an

die Hydroxyl-Gruppen der γ -Al₂O₃-Oberfläche. Die Hydroxylgruppen-Anzahl der γ -Al₂O₃-Oberfläche (18 OH/nm²) ist zweimal größer als die Anzahl der Tetraeder- und Oktaeder-Lücken (9 - 9,8 nm²) [167]. Die Adsorptionskapazität der Auffällungsmethode könnte deshalb zweimal so groß wie die Dispersionskapazität bei den Imprägnierungsmethoden sein. Bei der 36AF-Probe liegt ein Wert von 21 Ni²⁺-Ionen pro nm² vor, welcher gut mit dem Wert der Hydroxylgruppen-Anzahl übereinstimmt. Allerdings sollten die takovitähnlichen Doppelhydroxid-Schichten einen Abstand von 0,78 nm aufweisen [183], weshalb aus sterischen Gründen nicht an jeder Hydroxyl-Gruppe eine Doppelhydroxid-Schicht ausgebildet werden kann [183]. Da eine Mehrschichten-Adsorption der Ni²⁺-Ionen möglich ist, kann der hohe Wert durch eine Mehrschichten-Adsorption zustande kommen [183].

Die Diskussion zeigt, dass die γ -Al₂O₃-Oberfläche bei der AF-Methode eine hohe Ni²⁺-Aufnahmekapazität infolge der hohen Hydroxylgruppen-Anzahl und der Mehrschichtenadsorption aufweist. Bei einer kontrollierten Zugabe der OH⁻-Ionen sollte zuerst die Oberfläche des γ -Al₂O₃-Trägers vollständig mit der takovitähnlichen Spezies bedeckt werden, bevor es zu einer Bildung von reinem Ni(OH)₂ kommt. Hierdurch wird das Ni auch bei hohen Metallbeladungen mit einer hohen Dispersion auf der Träger-Oberfläche verteilt. In der Kalzinierung wird der takovitähnliche Präkursor schließlich zu der Ni(Al)O_x-Spezies umgesetzt, welche in der TPR- und der XRD-Untersuchung (Kap. 7.3.1.4) beobachtet wird.

Auch bezüglich der Aktivierung hat die TPR-Untersuchung eine wichtige Bedeutung. In den TPR-Profilen ist zu sehen, dass ein Großteil der Ni(Al)O_x-Spezies schon unterhalb 600 °C reduziert wird. Durch die Aktivierung bei 600 °C sollte bei den AF-Proben deshalb ein hoher Reduktionsgrad erhalten werden. Da sich der Reduktionspeak mit zunehmender Metallbeladung nicht ändert, sollten alle Proben den gleichen Reduktionsgrad aufweisen.

Zusammenfassend zeigt die TPR-Untersuchung der AF-Proben, dass die Bildung von reinem Ni(OH)₂ erfolgreich vermieden wird. Es wird eine Ni(Al)O_x-Spezies beobachtet, die unabhängig von der Metallbeladung ist. Die Bildung der Ni(Al)O_x-Spezies wird mit der Entstehung eines takovitähnlichen Präkursors erklärt. Durch die Bildung des takovitähnlichen Präkursors wird das Ni mit einer hohen Dispersion auf der Träger-Oberfläche verteilt. Die TPR-Untersuchung zeigt somit, dass die AF-Methode hervorragend für die Herstellung von Trägerkatalysatoren mit einer hohen Metall-Oberfläche geeignet ist.

7.4.2 Co-gefällte Proben

Die TPR-Profile der co-gefällten Proben sind in Abbildung 40 aufgeführt. Es ist zu beachten, dass die getrockneten Fällungsprodukte ohne vorhergehende Kalzinierung untersucht werden. Während der temperatur-programmierten Reduktion findet deshalb auch der thermische Abbau der Doppelhydroxid-Schicht statt. In der Literatur wird gezeigt, dass der thermische Abbau bereits unter 350 °C zum größten Teil abgeschlossen ist [155] und dass Wasserstoff keinen Einfluss auf den thermischen Abbau der Doppelhydroxid-Schichten besitzt [156]. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die Reduktionspeaks von oxidischen und nicht von hydroxidischen Ni-Spezies verursacht werden.

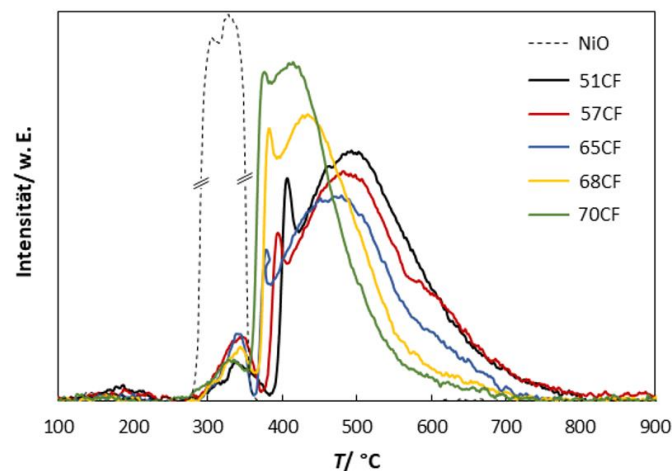


Abbildung 40: Reduktionsprofile der getrockneten Fällungsprodukte und des NiO-Standards (nach [217]).

Alle Proben zeigen einen schwach ausgeprägten Reduktionspeak bei 350 °C, welcher vermutlich durch die Reduktion von Oberflächen-Sauerstoff oder eine sehr geringe Menge NiO verursacht wird. Eine wichtige Erkenntnis der TPR-Untersuchung ist, dass auch bei hohen Metallbelastungen kein signifikanter NiO-Anteil gebildet wird. Demnach werden die Ni²⁺-Ionen vollständig in die Doppelhydroxid-Schichten eingebaut und liegen mit den Al³⁺-Ionen gemischt vor. Bei ca. 400 °C tritt ein schmaler und intensiver Reduktionspeak auf, der sich mit einem breiten Reduktionspeak bei höheren Temperaturen überlagert. Der schmale Reduktionspeak wird vermutlich durch eine Ni(Al)O_x-Spezies mit einem hohen Ni²⁺-Anteil verursacht. Die Proben 57CF und 65CF zeigen eine Schulter bei ca. 600 °C, welche vermutlich durch die Anwesenheit schwer-reduzierbarer Al(Ni)O_x- oder einer Ni(Al)O_x-Spezies mit einem hohen Al³⁺-Anteil verursacht werden. Beide Reduktionspeaks verschieben sich mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ zu niedrigeren Temperaturen. Hierbei wird der breite Reduktionspeak deutlich schmaler. In der Literatur ist bekannt, dass sich Ni(Al)O_x-Spezies schwerer reduzieren

lassen, wenn der Al^{3+} -Anteil zunimmt [178]. Die beobachtete Verschiebung der Reduktionspeaks zu niedrigeren Temperaturen zeigt, dass der Al^{3+} -Anteil der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies mit zunehmenden $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ deutlich geringer wird. Die TPR- und XRD-Untersuchung deuten demnach darauf hin, dass nur $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies mit unterschiedlichen Al^{3+} -Anteilen gebildet werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei der Co-Fällung $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies gebildet werden. Der Al^{3+} -Anteil der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies nimmt mit zunehmender Metallbeladung ab. Durch den abnehmenden Al^{3+} -Anteil weisen die Proben eine leichtere Reduzierbarkeit auf. Auch bei hohen Metallbeladungen wird keine signifikante NiO-Menge gebildet. Dies zeigt, dass sich das gesamte Ni in den Doppelhydroxid-Schichten befindet, wodurch die Ni^{2+} -Ionen mit den Al^{3+} -Ionen gemischt werden. Aus diesem Grund sollte es mit der Co-Fällungsmethode möglich sein, Katalysatoren mit hohen Metallbeladungen und mit kleinen Ni-Partikeln herzustellen. Die Co-Fällungsmethode ist deshalb hervorragend für die Herstellung von Katalysatoren mit möglichst hohen Metall-Oberflächen geeignet.

7.5 Chemisorption und Reduktionsgrad

Die Ni-Oberfläche und die Ni-Partikelgröße können mittels H₂-Chemisorption bestimmt werden, weshalb das folgende Kapitel für das Verständnis der katalytischen Aktivität besonders interessant ist. Im Allgemeinen wird angenommen, dass eine Erhöhung der Metallbeladung zu einem größeren Partikeldurchmesser und zu einer Abnahme der Dispersion führt. Mit den Chemisorptionsmessungen kann somit verglichen werden, wie effektiv das Ni bei den verschiedenen Synthesemethoden genutzt wird.

7.5.1 Nassimprägnierte Proben

Bei den nassimprägnierten Proben nimmt die Partikelgröße bis $w_{\text{Ni}} = 61\%$ moderat zu ($\bar{d}_p(\text{Ni}) = 13 - 25\text{ nm}$, Abb. 41, Sekundärachse). Durch die Zunahme der Partikelgröße kommt es zu einer Abnahme der Ni-Dispersion. Die Ni-Oberfläche bleibt hingegen bis $w_{\text{Ni}} = 61\%$ annähernd konstant, was zeigt, dass das geringere Oberflächen/Volumen-Verhältnis der größeren Partikel durch die zunehmende Metallbeladung ausgeglichen wird. Bei einer weiteren Zunahme der Metallbeladungen kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Partikelgröße. Die Ni-Oberfläche und die Ni-Dispersion nehmen deutlich ab. Der mittlere Partikeldurchmesser der 88NI-Probe beträgt 91 nm und ist damit sogar zweimal größer als bei der 81NI-Probe. Die Abnahme der Ni-Oberfläche zeigt, dass das kleinere Oberflächen/Volumen-Verhältnis der größeren Partikel durch die zunehmende Metallbeladung nicht mehr ausgeglichen werden kann.

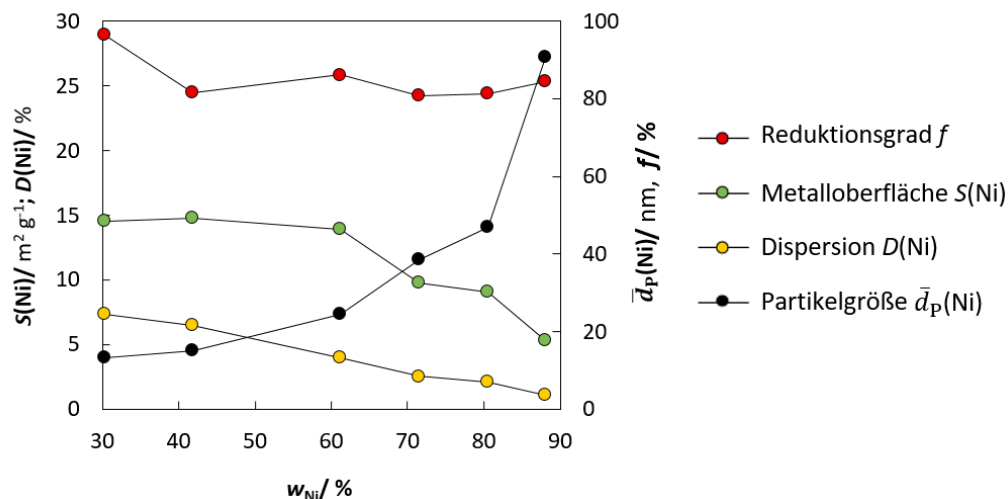


Abbildung 41: Reduktionsgrad f , Ni-Oberfläche $S(\text{Ni})$, Ni-Dispersion $D(\text{Ni})$ und mittlere Ni-Partikelgröße $\bar{d}_p(\text{Ni})$ der nassimprägnierten Katalysatoren bezogen auf die Trockenmasse im reduzierten und passivierten Zustand Standards (nach [217]).

Die Bestimmung des Reduktionsgrades ist bei den Nassimprägnierten Proben schwierig. In der TPR-Untersuchung wird gezeigt, dass der Anteil der leicht reduzierbaren F(NiO)-Spezies mit zunehmender Metallbeladung zunimmt. Bei Metallbeladungen größer als $w_{\text{Ni}} = 61 \%$ liegt das Ni hauptsächlich in Form der leichtreduzierbaren F(NiO)-Spezies vor, weshalb für diese Proben ein Reduktionsgrad von annähernd 100 % erwartet wird. Entgegen der Erwartung liegt der Reduktionsgrad bei den Proben 40NI - 88NI jedoch zwischen 81 % und 87 %. Bei den anderen Synthesemethoden (TI, AF, CF) stimmt der Reduktionsgrad mit den Erwartungen der TPR-Ergebnisse überein (vgl. folgende Kapitel). Die Abweichung zwischen dem erwarteten und dem gemessenen Reduktionsgrad ist eine Besonderheit der NI-Proben. Bei den thermogravimetrischen Messungen wird beobachtet, dass die NI-Proben langsamer oxidiert werden. Die unterschiedliche Oxidierbarkeit der NI-Proben muss demnach mit besonderen Eigenschaften der Nassimprägnierungsmethode zusammenhängen. Eine Besonderheit der Nassimprägnierung ist, dass große Ni-Partikel neben dem Träger vorliegen. Diese großen Ni-Partikel könnten schwerer oxidierbar sein. Die bisher angewendete Oxidationstemperatur und -dauer der thermogravimetrischen Messungen war bei den NI-Proben nicht ausreichend, um eine konstante Masse während der Oxidationsperiode zu erhalten. Dies spricht dafür, dass die Oxidation vor Beendigung der Messung noch nicht abgeschlossen ist. Deshalb wurden die Oxidationstemperatur und -dauer erhöht (siehe Kap. 6.4.5). Durch die Erhöhung der Oxidationstemperatur und -dauer kann in der Oxidationsperiode eine konstante Masse erhalten werden. Die in Abbildung 41 gezeigten Werte wurden nach Erhöhung der Oxidationstemperatur ermittelt. Im Falle, dass trotz der höheren Oxidationstemperatur und -dauer ein zu geringer Reduktionsgrad bestimmt wird und der tatsächliche Reduktionsgrad 100 % beträgt, sind die berechneten Partikel um 13 bis 19 % zu klein. Für die spätere Bestimmung der TOF ist die Abweichung des Reduktionsgrades bei den NI-Proben vernachlässigbar, da zur Berechnung der TOF nur die Metall-Oberfläche notwendig ist.

In der TPR- und Physisorptionsuntersuchung wird angenommen, dass ein Großteil des Ni neben dem Katalysator vorliegt. Der mittlere Partikeldurchmesser ist schon bei der 30NI-Probe (13 nm) größer als das Maximum der Porengrößenverteilung (8 nm). Bei der 61NI-Probe beträgt der Partikeldurchmesser 25 nm und ist damit deutlich größer als das Maximum der Partikelgrößenverteilung. Die Chemisorptionsergebnisse deuten deshalb darauf hin, dass ein deutlicher Anteil der Ni-Partikel nicht im Mesoporensystem vorliegt, da die mittlere Partikelgröße deutlich größer als der Porendurchmesser ist. Die Chemisorptionsergebnisse unterstützen daher das bisher angenommene Katalysatorbild.

7.5.2 Trockenimprägnierte Proben

Bei der Trockenimprägnierung sind die Ni-Partikelgröße und die Ni-Dispersion bis $w_{\text{Ni}} = 30\%$ annähernd konstant (Abb. 42). Molekular interpretiert bedeutet die konstante Partikelgröße, dass eine Zunahme der Metallbeladung zu einer größeren Anzahl gleich großer Partikel führt. Durch die höhere Anzahl gleich großer Partikel steigt die Ni-Oberfläche mit der Metallbeladung linear an. Auch der Reduktionsgrad steigt mit zunehmender Metallbeladung an. Dieser Trend wird anhand der TPR-Untersuchung vorhergesagt, da der Anteil der leichtreduzierbaren G(NiO)-Spezies mit zunehmender Metallbeladung größer wird.

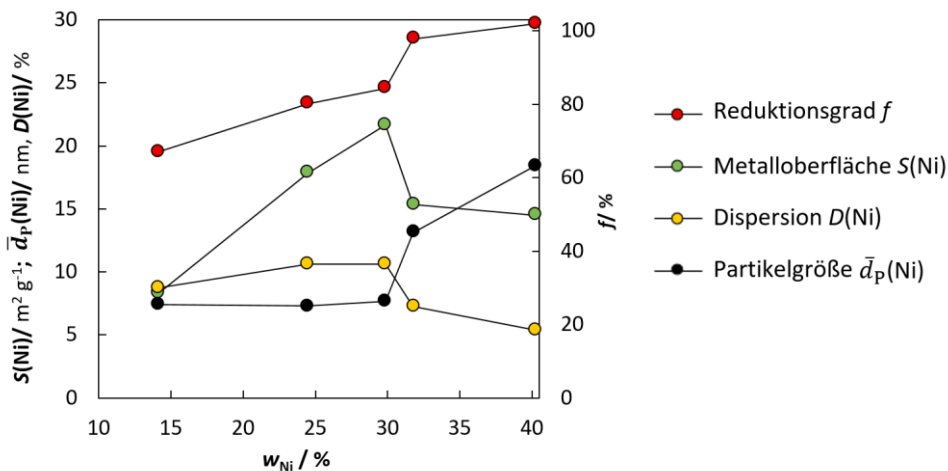


Abbildung 42: Reduktionsgrad f , Ni-Oberfläche $S(\text{Ni})$, Ni-Dispersion $D(\text{Ni})$ und mittlere Ni-Partikelgröße $\bar{d}_p(\text{Ni})$ der trockenimprägnierten Katalysatoren bezogen auf die Trockenmasse im reduzierten und passivierten Zustand (nach [217]).

Auffällig ist, dass sich die Eigenschaften bei der 32TI-Probe abrupt ändern. Die Ni-Partikel werden deutlich größer, die Ni-Oberfläche und die Ni-Dispersion nehmen deutlich ab. Bemerkenswert ist, dass nicht nur ein geringer Anstieg der Ni-Oberfläche auftritt, sondern dass die Ni-Oberfläche deutlich abnimmt. Demnach muss ein Effekt vorliegen, der die Ni-Oberfläche gegenüber der 30TI-Probe deutlich verringert. Die Abnahme der Ni-Oberfläche kann durch den beobachteten Anstieg der Partikelgröße verursacht werden. Aufgrund der Kopplung von der Metall-Oberfläche und der Partikelgröße bei der Partikelgrößen-Berechnung mittels Chemisorption wird bei einer Abnahme der Metall-Oberfläche immer eine größere Partikelgröße errechnet (siehe Kap. 6.4.6). Deshalb muss kritisch überlegt werden, ob die berechnete Zunahme der Partikelgröße nur ein Artefakt der Partikelgrößenberechnung mittels Chemisorption ist. Die Metall-Oberfläche wird direkt aus der Menge des adsorbierten Wasserstoffs berechnet. Hierfür ist nur die Annahme einer konstanten Adsorptionsstöchiometrie notwendig. Der Verlauf der Metall-Oberflächen ist deshalb zur Untersuchung, weshalb sich die Eigenschaften abrupt ändern, am besten geeignet.

Es besteht die Möglichkeit, dass die Poreneingänge durch die höhere Metallbeladung blockiert werden und ein deutlicher Ni-Anteil nicht mehr zugänglich ist. Durch die Blockierung der Poren wird deshalb eine geringere Metall-Oberfläche erhalten, und es werden zu große Partikel berechnet. Um auszuschließen, dass der starke Anstieg der Partikelgröße ein Artefakt der Chemisorptionsmessung ist, müssen zusätzliche Charakterisierungsmethoden herangezogen werden. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchung deuten auf eine Zunahme der Partikelgröße hin, da die NiO-Kristallitgröße einen sprunghaften Anstieg zeigt (Abb. 35). Auch die thermogravimetrische Messung zeigt, dass die Zunahme der Partikelgröße kein Artefakt der Chemisorptionsmessung ist: Der Reduktionsgrad von annähernd 100 % bedeutet, dass das gesamte Ni vollständig oxidiert wird. Wäre ein deutlicher Anteil des Ni blockiert, würde ein Reduktionsgrad geringer als 100 % erhalten werden. Wenn das gesamte Ni für die Sauerstoff-Moleküle der thermogravimetrischen Messung zugänglich ist, muss dies auch für die Wasserstoff-Moleküle der Chemisorptionsmessung gelten. Die Diskussion zeigt daher, dass die berechneten Ni-Partikelgrößen belastbar sind. Die Ni-Oberfläche nimmt tatsächlich ab, weil bei der 32TI-Probe eine geringere Anzahl deutlich größerer Partikel gebildet wird.

Es stellt sich nun die Frage, wodurch die abrupte Zunahme der Partikelgröße verursacht wird. Ein Unterschied zwischen den Proben 14TI bis 30TI und 32TI bis 40TI ist, dass der letzte Imprägnierungsschritt der Proben 32TI und 40TI mit einer schwächer konzentrierten Imprägnierungslösung durchgeführt wird. Eine schwächer konzentrierte Imprägnierungslösung wurde zur Einstellung der Metallbeladung genutzt. Bei den Proben 14 bis 30 wurden alle Imprägnierungsschritte mit einer nahezu gesättigten Imprägnierungslösung durchgeführt. Die Chemisorptionsmessung zeigt, dass eine Zunahme der Metallbeladung nur zu einer größeren Anzahl gleich großer Partikel führt, wenn alle Imprägnierungsschritte mit einer gesättigten Imprägnierungslösung durchgeführt werden. Hierdurch nimmt die Metall-Oberfläche linear mit ansteigender Ni-Oberfläche zu, während die Ni-Partikelgröße konstant bleibt. Bei den Proben 32TI und 40TI wurden vermutlich die kleinen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Partikel in der schwächer konzentrierten Imprägnierungslösung aufgelöst und größere Partikel gebildet. Bei der Physisorptionsuntersuchung wird angenommen, dass die $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Partikel aus den Mesoporen herausgewaschen und außerhalb des Mesoporensystems auf der äußeren Oberfläche abgelagert werden (z. B. Makroporen). Die Chemisorptionsmessung unterstützt diese Annahme, da der mittlere Partikeldurchmesser ab $w_{\text{Ni}} = 32 \%$ deutlich größer als das Maximum der Ni-Porengrößenverteilung ist. Mit der schwächer konzentrierten Imprägnierungslösung kann erklärt werden, weshalb sich die Partikelgröße nicht kontinuierlich, sondern abrupt mit zunehmender Metallbeladung ändert.

7.5.3 Aufgefällte Proben

Die aufgefällten Proben weisen mit zunehmender Metallbeladung eine annähernd konstante Ni-Partikelgröße und Ni-Dispersion auf (Abb. 43). Bei einer Erhöhung der Metallbeladung nimmt die Ni-Oberfläche linear zu. Selbst bei einer hohen Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} = 36\%$ wird der Anstieg der Metall-Oberflächen nicht geringer.

In der TPR-Untersuchung wurde gezeigt, dass eine Zunahme der Metallbeladung zu keiner qualitativen Änderung der Ni-Spezies führt. Eine Erhöhung der Metallbeladung führt demnach nur zu einer größeren Menge der gleichen Spezies. Diese Beobachtung wird durch die Chemisorptionsuntersuchung bestätigt. Die Zunahme der Metallbeladung führt nur zu einer größeren Metall-Oberfläche (quantitative Änderung), während sich der Reduktionsgrad und die Partikelgröße nicht ändern (keine qualitative Änderung). Für das molekulare Katalysatorbild bedeutet dies, dass eine Zunahme der Metallbeladung zu einer höheren Anzahl gleich großer Partikel führt. Dass die Partikelgröße selbst bei einer hohen Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} = 36\%$ nicht zunimmt, kann damit erklärt werden, dass das Ni auf der gesamten Träger-Oberfläche verteilt vorliegt. Die Fähigkeit der AF-Methode das Ni auch bei hohen Metallbeladungen mit einer hohen Dispersion auf dem Träger zu verteilen, wird mit der Bildung eines takovitähnlichen Präkursors erklärt. Demnach ergibt sich aus den Ergebnissen aller Charakterisierungsmethoden ein stimmiges Katalysatorbild der aufgefällten Proben.

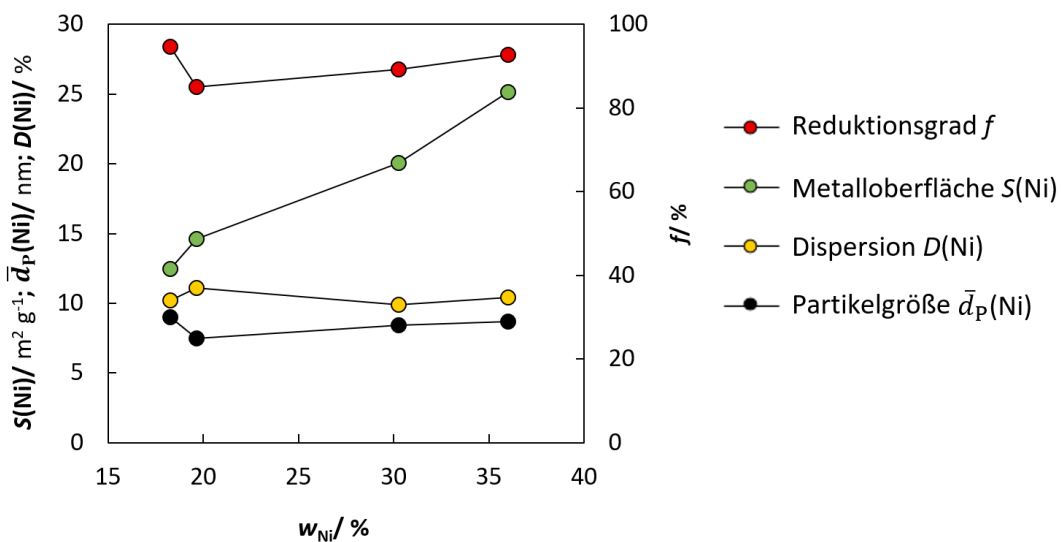


Abbildung 43: Reduktionsgrad f , Ni-Oberfläche $S(\text{Ni})$, Ni-Dispersion $D(\text{Ni})$ und mittlere Ni-Partikelgröße $\bar{d}_p(\text{Ni})$ der aufgefällten Katalysatoren bezogen auf die Trockenmasse im reduzierten und passivierten Zustand (nach [217]).

Durch die Aktivierung bei 600 °C werden hohe Reduktionsgrade zwischen 85 und 95 % erhalten. Der Reduktionsgrad zeigt keine erkennbare Abhängigkeit von der Metallbeladung. Die TPR-Profile zeigen, dass ein Großteil des Ni schon unter 600 °C reduziert wird und dass sich der Reduktionspeak mit zunehmender Metallbeladung nicht ändert. Deshalb wird anhand der TPR-Profile erwartet, dass bei allen Proben ein hoher Reduktionsgrad erhalten wird, welcher unabhängig von der Metallbeladung ist. Demnach stimmen die erwarteten Reduktionsgrade mit den gemessenen Reduktionsgraden überein. Zwischen dem großen Ansatz (20AF) und den kleinen Ansätzen lässt sich ein geringer Unterschied im Reduktionsgrad beobachten. Da der Reduktionsgrad zur Berechnung der Dispersion und der Partikelgröße benötigt wird, weichen auch diese beiden Größen geringfügig ab. Der hohe Reduktionsgrad und die hohe Dispersion zeigen, dass bei der Auffällungsmethode das eingesetzte Ni effektiv genutzt wird.

7.5.4 Co-gefällte Proben

Bei den co-gefällten Proben steigt die Partikelgröße mit zunehmender Metallbeladung nur geringfügig an ($\bar{d}_P(\text{Ni})=5 - 7 \text{ nm}$). Durch die geringe Zunahme der Ni-Partikelgröße nimmt die Ni-Dispersion geringfügig ab (Abb. 44). Die Ni-Oberfläche nimmt mit ansteigender Metallbeladung zu, da die Partikelgröße nahezu konstant bleibt und der Reduktionsgrad ansteigt. Bemerkenswert ist, dass selbst bei einer hohen Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} = 70 \%$ eine Partikelgröße von 7 nm erhalten wird.

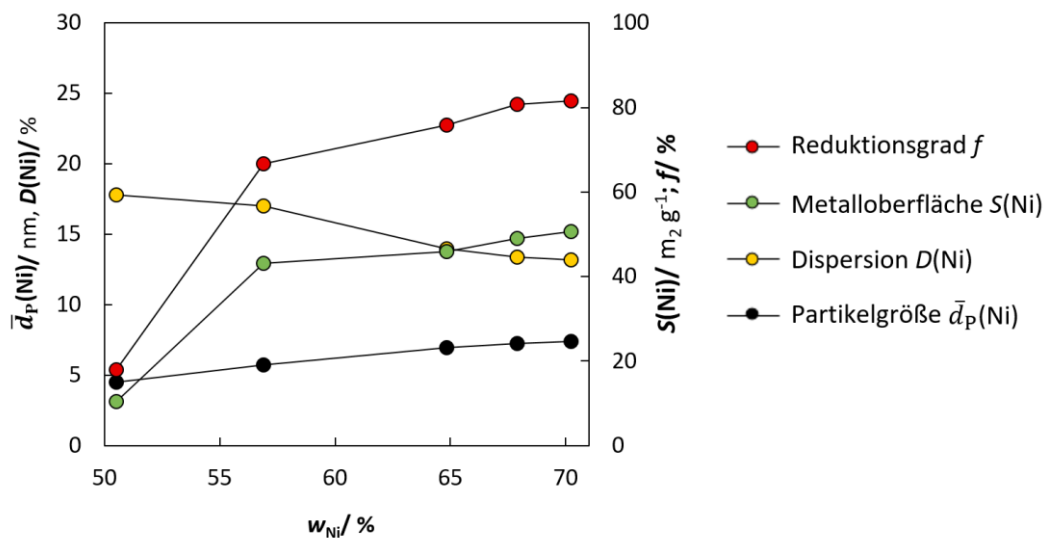


Abbildung 44: Reduktionsgrad f , Ni-Oberfläche $S(\text{Ni})$, Ni-Dispersion $D(\text{Ni})$ und mittlere Ni-Partikelgröße $\bar{d}_P(\text{Ni})$ der co-gefällten Katalysatoren bezogen auf die Trockenmasse im reduzierten und passivierten Zustand (nach [217]).

Die TPR- und XRD-Untersuchung deuten darauf hin, dass der Al^{3+} -Anteil der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies mit zunehmender Metallbeladung geringer wird. Deshalb sollten die Proben mit zunehmender Metallbeladung einen höheren Reduktionsgrad erreichen. Tatsächlich nimmt der Reduktionsgrad mit zunehmender Metallbeladung zu. Bei der 51CF-Probe wird ein geringer Reduktionsgrad von 18 % erhalten. Die TPR-Untersuchung belegt, dass die 51CF-Probe die geringste Reduzierbarkeit aufweist. Allerdings ist der Unterschied zwischen den TPR-Profilen der 51CF- und der 57CF deutlich geringer als der Unterschied zwischen den Reduktionsgraden. Folgende Beobachtungen legen aber nahe, dass der gemessene Reduktionsgrad korrekt ist:

- 1) Die Reflexe der nicht reduzierten $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies sind im Diffraktogramm der 51CF-Probe deutlicher ausgeprägter als bei der 57CF-Probe.
- 2) Das Verhältnis der Reflexintensitäten $I(\text{Ni})/I(\text{NiO})$ ist bei der 51CF-Probe geringer als bei der 57CF-Probe.
- 3) Wird die 51CF-Probe für 3 Stunden (anstatt für eine Stunde) reduziert, nimmt der Reduktionsgrad um den Faktor 1,6 zu (vgl. Kap. 7.8.1). Bei den co-gefällten Proben ist der Reduktionsgrad geringer als bei den Trägerkatalysatoren. Dies wird dadurch verursacht, dass bei der Co-Fällung schwerreduzierbare Mischoxide ($\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$) entstehen und die Reduktionstemperatur um 100 °C geringer ist ($T_{\text{Red.}} = 500\text{ °C}$).

Die Diskussion zeigt, dass mit einer Co-Fällung kleine Ni-Partikel erhalten werden, deren Größe unabhängig von der Metallbeladung ist. Aus diesem Grund ist es mit der Co-Fällungsmethode möglich, Katalysatoren mit sehr großen Metall-Oberflächen herzustellen.

7.6 Vergleich der Herstellungsmethoden

Nachdem die Katalysatoren vollständig charakterisiert worden sind, können die verschiedenen Herstellungsmethoden miteinander verglichen werden. Es wurden Katalysatoren mit Ni-Massenanteilen w_{Ni} zwischen 14 und 88 % und vier verschiedenen Synthesemethoden untersucht. Hierdurch ist die vorliegende Arbeit eine der umfangreichsten Untersuchungen, die in der Literatur zum Einfluss der Metallbeladung und der Herstellungsmethode bei Ni- Al_2O_3 -Katalysatoren existiert. Durch die große Datenmenge ist es möglich herauszufinden, welche Einflussfaktoren die Partikelgröße und die Metall-Oberfläche kontrollieren. Die Kenntnis dieser Einflussgrößen ist für eine wissenschaftsbasierte Entwicklung von Ni-Katalysatoren notwendig. Im Allgemeinen wird angenommen, dass eine Erhöhung der Metallbeladung zu einem größeren Partikeldurchmesser und zu einer Abnahme der Dispersion führt [174,187,188,189,190,191]. Wie sich die Metall-Oberfläche bei einer Zunahme der Metallbeladung verhält, hängt vom Anstieg der Partikelgröße ab. Im Folgenden wird versucht, den Verlauf der Partikelgrößen mit zunehmender Metallbeladung auf mikroskopischer Basis zu verstehen.

7.6.1 Einflussfaktoren bei der Synthese von Ni/ γ - Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren

Zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächenchemie wird die Ni-Oberfläche auf die Träger-Oberfläche bezogen und gegen die NiO-Masse pro Träger-Oberfläche aufgetragen (Abb. 45). Diese Auftragung ermöglicht einen Vergleich der Ni-Oberfläche mit den Ergebnissen der TPR-Untersuchung, wodurch der Einfluss der verschiedenen Ni-Spezies auf die Ni-Oberfläche untersucht werden kann.

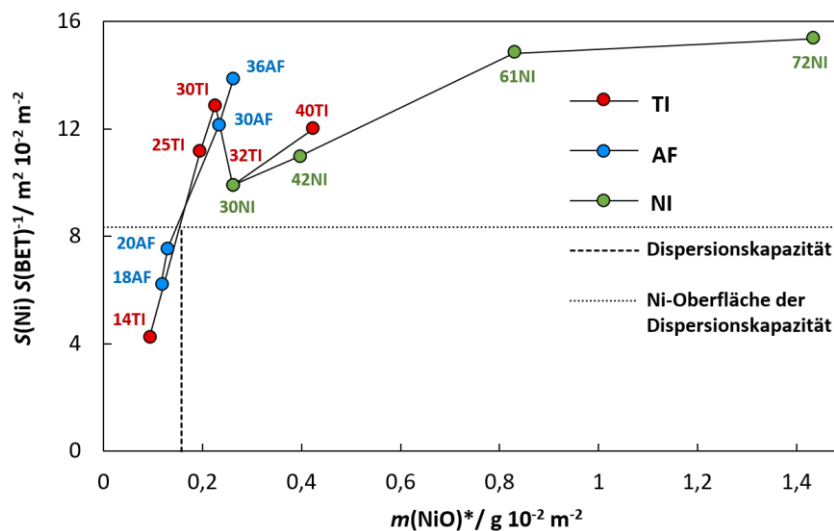


Abbildung 45: Ni-Oberfläche $S(Ni)$ bezogen auf $100 m^2 S(BET)$ aufgetragen gegen die NiO-Masse pro $100 m^2 S(BET)$ (bezeichnet als $m(NiO)^*$) (nach [217]).

In Kapitel 7.4.1.3 wird die Dispersionskapazität mittels TPR bestimmt (0,16 g NiO pro 100 m² γ -Al₂O₃). Dieser Wert stellt die maximale Menge der O(Ni²⁺)- und T(Ni²⁺)-Spezies dar und ist in Abbildung 45 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Da die Oberfläche S(BET) des Katalysators hauptsächlich durch die Mesoporen verursacht wird, sollten sich die O(Ni²⁺)- und T(Ni²⁺)-Spezies in den Mesoporen befinden. Bei der 14TI-Probe ist die Dispersionskapazität noch nicht überschritten, weshalb das gesamte Ni in Form von O(Ni²⁺)- und T(Ni²⁺)-Spezies vorliegt. Mit der 14TI-Probe kann deshalb abgeschätzt werden, wie groß die Ni-Partikel sind, welche aus den O(Ni²⁺)- und T(Ni²⁺)-Spezies erhalten werden ($\bar{d}_p(\text{Ni}) = 7$ nm, Abb. 46). Bei den Proben 25TI und 30TI ist die Dispersionskapazität überschritten. Die XRD- und die TPR-Untersuchungen zeigen, dass das zusätzliche Ni auf dem Träger als NiO vorliegt. Abbildung 46 zeigt, dass die Bildung des NiO keinen Einfluss auf die Ni-Partikelgröße hat, da bei den Proben 14TI, 25TI und 30TI eine vergleichbare Ni-Partikelgröße vorliegt.

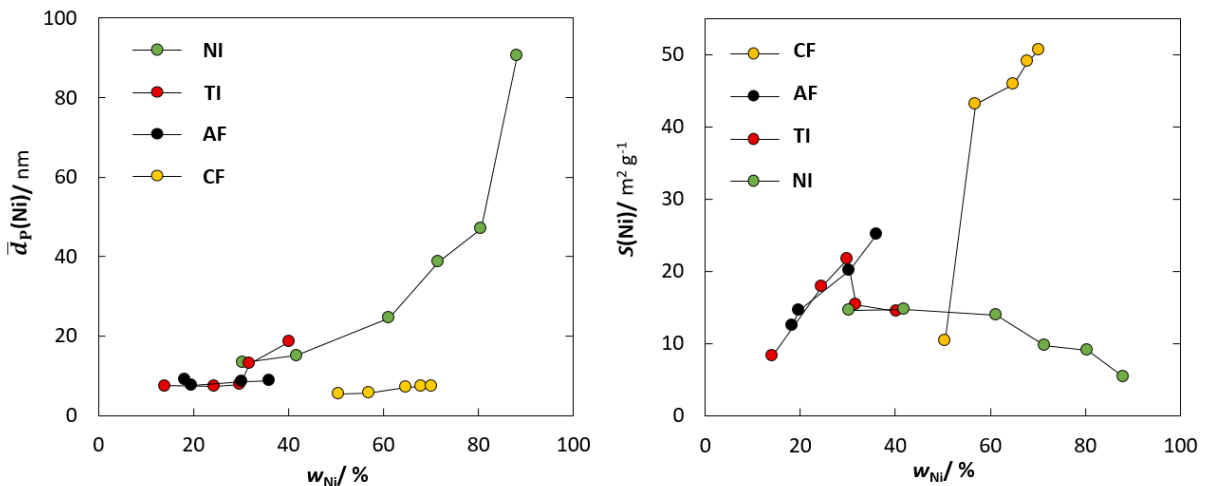


Abbildung 46: Mittlerer Partikeldurchmesser $\bar{d}_p(\text{Ni})$ und Ni-Oberfläche $S(\text{Ni})$ der verschiedenen Proben bezogen auf die Trockenmasse im reduzierten und passivierten Zustand (nach [217]).

Es kann deshalb angenommen werden, dass die entstehenden NiO-Partikel eine ähnliche Partikelgröße wie die Ni-Partikel der 14TI-Probe aufweisen. Diese Vermutung lässt sich anhand der XRD-Ergebnisse überprüfen: Die T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺)-Spezies führen zu keinen sichtbaren Reflexen, da von der Al(Ni)O_x-Struktur nur eine Atomschicht vorliegt. Aus diesem Grund können die NiO-Reflexe als direktes Maß für die hinzukommenden NiO-Kristallite angesehen werden. Es zeigt sich, dass die NiO-Kristallitgröße mit der Ni-Partikelgröße der 14TI-Probe vergleichbar ist (25TI und 30TI: $\bar{d}_K(\text{NiO}) = 5 - 7$ nm, Abb. 35 14TI: $\bar{d}_p(\text{Ni}) = 7$ nm, Abb. 46).

Die XRD-Untersuchung belegt damit die Annahme, dass die NiO-Kristallite eine ähnliche Größe wie die Ni-Partikel der $T(\text{Ni}^{2+})$ - und $O(\text{Ni}^{2+})$ -Spezies haben (Abb. 35). Eine Zunahme der Metallbeladung führt demnach zu einer größeren Anzahl gleich großer Ni-Partikel. Aus diesem Grund nimmt die Ni-Oberfläche linear zu, auch wenn die Metallbeladung größer als die Dispersionskapazität ist (Abb. 45). Da sich die Partikelgröße nicht ändert, lässt sich durch den linearen Anstieg abschätzen, wie groß die Ni-Oberfläche bei der Dispersionskapazität ist. Bei der Dispersionskapazität wird ein Wert der Ni-Oberfläche von $8,3 \text{ m}^2 S(\text{Ni})$ pro $100 \text{ m}^2 (\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ erreicht (Abb. 45, Linientyp: Punkte). Dies ist das erste Mal, dass die Dispersionskapazität in der Literatur mit der metallischen Ni-Oberfläche korreliert wird.

Bei den aufgefällten Proben wird ein vergleichbarer Anstieg der Ni-Oberfläche erhalten (Abb. 45). Auch wenn die Ni-Oberfläche nicht auf die Träger-Oberfläche, sondern auf die Katalysatormasse bezogen wird, zeigen die 14TI - 30TI und 18AF - 36AF Proben einen vergleichbaren Anstieg (Abb. 46). Der übereinstimmende Anstieg der Ni-Oberfläche wird erhalten, weil beide Methoden bis $w_{\text{Ni}} = 30 \%$ zu einer annähernd gleichen Partikelgröße führen (AF: $\bar{d}_p(\text{Ni}) = 8 - 9 \text{ nm}$; TI: $\bar{d}_p(\text{Ni}) = 7 - 9 \text{ nm}$, Abb. 46).

Auffällig ist, dass eine gleiche Partikelgröße über einen weiten Bereich an Metallbeladungen ($w_{\text{Ni}} = 14 - 36 \%$) mit unterschiedlichen Methoden (TI, AF) erhalten wird. Dies bedeutet, dass die Ni-Partikelgröße unabhängig von der Metallbeladung, der jeweiligen Methode und der Ni-Spezies ist ($O(\text{Ni}^{2+})$, $T(\text{Ni}^{2+})$, $G(\text{NiO})$, $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$). Wenn die Partikelgröße nicht von diesen Einflussgrößen abhängt, muss ein anderer Faktor existieren, der die Partikelgröße limitiert. Es zeigt sich, dass die Partikelgrößen mit dem mittleren Porendurchmesser des Trägers übereinstimmen. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die entstehenden NiO-/Ni-Partikel von den Mesoporen stabilisiert werden. Mit der Annahme dieser Strukturbeziehung zwischen den Ni-Partikeln und der Trägertextur kann erklärt werden, weshalb die Proben: 14TI - 30TI und 18AF - 36AF eine ähnliche Partikelgröße aufweisen, obwohl verschiedene Metallbeladungen und unterschiedliche Herstellungsmethoden vorliegen.

Ruckenstein und Pulvermacher [231], Kuo et al. [232] und Bartholomew [60] nehmen in Untersuchungen zur Desaktivierung von Ni-Katalysatoren an, dass Ni-Partikel stabilisiert werden, sobald diese die Größe des Porendurchmessers erreichen. In der vorliegenden Arbeit wird hingegen angenommen, dass die Strukturbeziehung zwischen der Trägertextur und den Ni-Partikeln schon bei der Synthese und der Aktivierung einen entscheidenden Einfluss hat.

Mit weiter steigender Metallbeladung w_{Ni} nimmt die Ni-Oberfläche bei den Proben 32TI und 40TI deutlich ab (Abb. 45 und 46). In der TPR-Untersuchung wird gezeigt, dass auch bei den Probe 32TI und 40TI die maximale Menge der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies (Dispersionskapazität) erreicht wird. Deshalb sollten die Ni-Partikel der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies auch bei der 32TI- und 40TI-Probe die Metall-Oberfläche der Dispersionskapazität aufweisen (Abb. 45; gepunktete Linie). Die unterschiedliche Ni-Oberfläche sollte, deshalb nicht durch einen Unterschied der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies verursacht werden.

In der N_2 -Physisorptionsuntersuchung wurde angenommen, dass bei den Proben 32TI und 40TI ein Teil des Ni-Präkursors durch den Imprägnierungsschritt mit der schwächer konzentrierten Imprägnierungslösung aus den Mesoporen herausgewaschen wird. Hierdurch liegen die Präkursor-Partikel außerhalb des Mesoporensystems auf der äußeren Oberfläche des Trägers vor. In der Kalzinierung werden die NiO-Partikel nicht durch die Poren stabilisiert, weshalb große NiO-Partikel gebildet werden (Abb. 47). Dies erklärt auch den sprunghaften Anstieg der NiO-Kristallitgröße der 32TI-Probe (30TI: $\bar{d}_K(NiO) = 7 \text{ nm}$ -> 32TI: $\bar{d}_K(NiO) = 23 \text{ nm}$, Abb. 35).

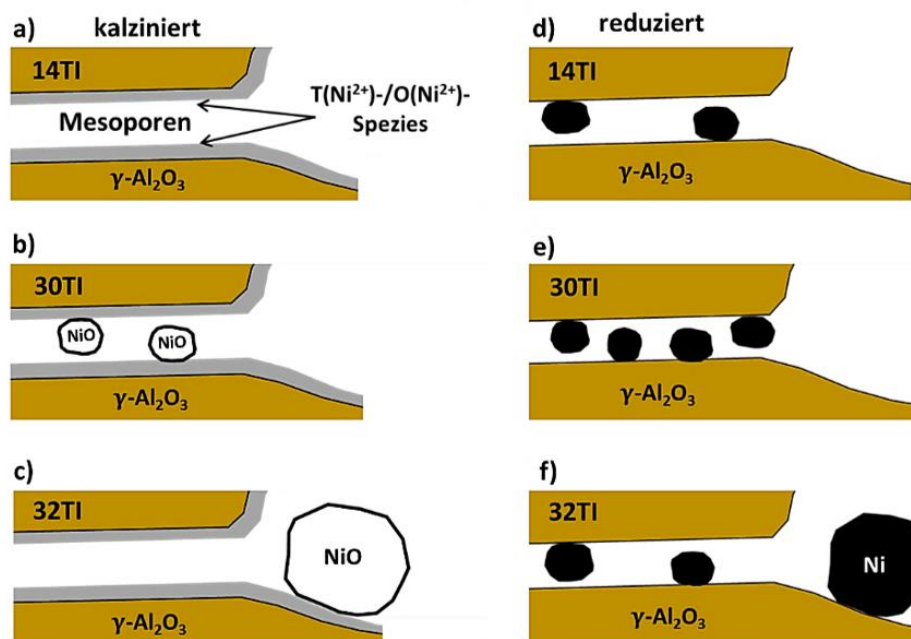


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Ni-Verteilung und die daraus resultierende Partikelgröße der kalzinierten a) - c) und reduzierten d) - f) Proben. a) 14TI: $T(Ni^{2+})$ -/ $O(Ni^{2+})$ -Spezies liegen hauptsächlich in den Mesoporen vor, b) 30TI: $T(Ni^{2+})$ -/ $O(Ni^{2+})$ -Spezies und NiO-Partikel liegen in den Mesoporen vor, c) 32TI: NiO-Partikel liegen außerhalb des Mesoporensystems vor, d) 14TI: Ni-Partikel in den Mesoporen werden aus $T(Ni^{2+})$ -/ $O(Ni^{2+})$ -Spezies gebildet, e) 30TI: Ni-Partikel in den Mesoporen werden aus den $T(Ni^{2+})$ -/ $O(Ni^{2+})$ -

Spezies und den NiO-Partikeln gebildet, f) 32TI: Ni-Partikel in den Mesoporen werden aus den $T(\text{Ni}^{2+})$ -/ $O(\text{Ni}^{2+})$ -Spezies und die Ni-Partikel außerhalb der Mesoporen werden aus NiO-Partikeln gebildet (nach [217]).

Die Annahme, dass die großen NiO-Partikel außerhalb des Mesoporensystems vorliegen, wird dadurch bestätigt, dass die NiO-Kristallite deutlich größer als das Maximum der Porengrößenverteilung sind. Auch der Verlauf des modifizierten Porenvolumens spricht für diese Annahme (Abb. 22): Für die Proben 14TI bis 30TI wird ein geringeres modifiziertes Porenvolumen als bei dem reinen Träger erhalten, da sich das Ni in den Mesoporen befindet. Bei den Proben 32TI und 40TI nimmt das modifizierte Porenvolumen wieder zu, weil ein Teil des Ni außerhalb der Mesoporen vorliegt (Abb. 47).

Die abrupte Änderung der Ni-Oberfläche bei den Proben 30TI und 32TI wird dadurch verursacht, dass bei der 30TI-Probe viele kleine NiO-Partikel (in den Mesoporen) und bei der 32TI-Probe wenige große NiO-Partikel (außerhalb der Mesoporen) vorliegen (Abb. 47). Dies zeigt, dass die unterschiedliche Ni-Oberfläche durch Unterschiede in der räumlichen Verteilung der NiO-Spezies verursacht wird.

Bei AF-Methoden gelangt das Ni durch die Bildung des hydrotalkitähnlichen Präkursors auch bei hohen Metallbeladungen vollständig in die Mesoporen. Aus diesem Grund steigt die Ni-Oberfläche auch bei hohen Metallbeladungen weiter an, bei welchen mittels Trockenimprägnierung bereits geringere Ni-Oberflächen erhalten werden. Die Physisorptions- und die TPR-Untersuchung zeigen, dass bei den nassimprägnierten Proben ein deutlicher Teil des Ni neben dem Träger vorliegt ($F(\text{NiO})$ -Spezies). Auch der große NiO-Kristallitdurchmesser (>18 nm) zeigt, dass die NiO-Partikel außerhalb des Mesoporensystems vorliegen (Abb. 35). Da bei den NI-Proben die maximale Menge an $T(\text{Ni}^{2+})$ - und $O(\text{Ni}^{2+})$ -Spezies gebildet wird, sollten die $T(\text{Ni}^{2+})$ - und $O(\text{Ni}^{2+})$ -Spezies die Metall-Oberfläche der Dispersionskapazität erreichen. Eine Zunahme der Ni-Beladung führt bei den NI-Proben nur zu einem größeren Anteil der $F(\text{NiO})$. Die großen NiO-Partikel der $F(\text{NiO})$ -Spezies weisen ein kleines Oberflächen/Volumen-Verhältnis auf. Hierdurch wird eine geringere Steigung der Ni-Oberfläche mit zunehmender Metallbeladung erhalten (Abb. 45): Während mit der Metallbeladung der Dispersionskapazität eine Ni-Oberfläche von $8,3 \text{ m}^2$ pro $100 \text{ m}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erhalten wird, führt eine weitere Erhöhung der Ni-Beladung um das Fünffache nur zu einer Zunahme von Ni-Oberflächen von 7 m^2 pro $100 \text{ m}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Untersuchung zeigt, dass das Ni weniger effektiv genutzt wird, sobald der Ni-Präkursor außerhalb der Mesoporen vorliegt.

Es stellt sich die Frage, ob die Mesoporen durch die gleich großen Ni-Partikel blockiert werden. Verschiedene Beobachtungen sprechen gegen eine Porenblockierung: Bei einer Blockierung der Poren sollten $S(\text{BET})_{\text{mod}}$ und $V_{\text{P,mod}}$ deutlich abnehmen, was nur in geringem Ausmaß bei den TI-Proben beobachtet wird. Auch die Porengrößenverteilungen müssten Hinweise auf eine Porenblockierung zeigen. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Weiter spricht die hohe Dispersion der Chemisorptionsmessungen dafür, dass die Ni-Partikel zugänglich sind. Im Falle einer Porenblockierung ist nur ein geringer Anteil des Ni zugänglich, weshalb eine geringe Dispersion erhalten wird. Die hohen Reduktionsgrade bedeuten, dass fast das gesamte Ni vollständig oxidiert wird. Dies zeigt, dass das gesamte Ni für die Sauerstoff-Moleküle zugänglich ist. Wäre ein deutlicher Ni-Anteil blockiert, würde ein geringer Reduktionsgrad erhalten werden. Demnach zeigen die Ergebnisse der verschiedenen Charakterisierungsmethoden, dass die Poren nicht durch die Ni-Partikel blockiert werden, obwohl diese den gleichen Durchmesser aufweisen. Hierfür sind mehrere Erklärungen denkbar: Zum einen werden beide Größen durch verschiedene Methoden bestimmt und stellen einen Mittelwert dar. Es ist deshalb davon auszugehen, dass der Poren- und der Partikeldurchmesser nicht exakt übereinstimmen. Da das Porensystem des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers ein ungeordnetes Porennetzwerk ist und kein eindimensionales Porensystem darstellt, sollte das Ni auch dann noch zugänglich sein, wenn die Poreneingänge teilweise durch die Ni-Partikel blockiert werden.

Die vorherigen Überlegungen haben eine wichtige Bedeutung für die Partikelgrößenverteilung. Es wurde gezeigt, dass die Ni-Partikelgröße in den Mesoporen durch den Porendurchmesser kontrolliert wird. Außerhalb des Mesoporensystems werden große Ni-Partikel gebildet. Wenn das Ni nicht vollständig in den Mesoporen vorliegt, sollten die Katalysatoren deshalb eine bimodale Partikelgrößenverteilung aufweisen: Der Partikeldurchmesser der Metall-Partikel in den Mesoporen wird durch den Porendurchmesser bestimmt. Deshalb sollte die Partikelgröße in den Mesoporen unabhängig von der Metallbeladung sein. Bei den Partikeln außerhalb der Mesoporen sollte die Partikelgröße mit zunehmender Metallbeladung zunehmen. Es sollten also kleine Metall-Partikel mit konstanter Größe neben Metall-Partikeln mit einer variablen Größe vorliegen.

Diese Aussage lässt sich anhand der XRD-Untersuchung belegen: Die $\text{T}(\text{Ni}^{2+})$ - und $\text{O}(\text{Ni}^{2+})$ -Spezies führen zu keinen sichtbaren Reflexen. Mit dem NiO-Kristallitdurchmesser sind demnach Aussagen über die räumliche Verteilung der NiO-Partikel möglich. Weisen die Ni-Partikel den gleichen Durchmesser wie die Mesoporen auf, sind auch die NiO-

Kristallitdurchmesser gleich dem Porendurchmesser. Dadurch kann angenommen werden, dass sich die NiO-Partikel überwiegend in den Mesoporen befinden. Bei Katalysatoren, bei denen der Ni-Präkursor nicht vollständig in die Mesoporen gelangt, werden große Ni-Partikel außerhalb des Mesoporensystems gebildet. Die Ni-Partikel, die außerhalb des Mesoporensystems vorliegen, werden nahezu ausschließlich aus NiO-Partikeln gebildet. Hierdurch lässt sich verstehen, weshalb der NiO-Kristallitdurchmesser nur bei den Proben mit NiO-Partikeln außerhalb der Mesoporen deutlich größer als der Ni-Kristallitdurchmesser ist (32TI bis 40TI, 30NI bis 88NI, Abb. 35).

Zum einen können in der Reduktion aus den großen NiO-Kristalliten mehrere kleine Ni-Kristallite gebildet werden. Zum anderen werden in der Reduktion aus den $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies kleine Ni-Partikel in den Mesoporen gebildet. Diese kleinen Ni-Partikel werden von den mittleren Ni-Kristallit- und Ni-Partikeldurchmessern mitberücksichtigt. Hierdurch werden der mittlere Ni-Kristallit- und Ni-Partikeldurchmesser zu kleineren Werten verschoben als der mittlere NiO-Kristallitdurchmesser (Abb. 35 und 48). Bei den Proben, bei welchen die NiO-Spezies in den Mesoporen vorliegt (14TI bis 30TI, 18AF bis 36AF), stimmt der mittlere NiO-Kristallitdurchmesser exakt mit dem mittleren Ni-Kristallitdurchmesser überein (Abb. 35).

Die Diskussion zeigt, dass bei den Proben mit NiO-Partikeln außerhalb der Mesoporensystems eine bimodale Partikelgrößenverteilung vorliegt. Deshalb muss überlegt werden, ob der katalytische Partikelgrößeneinfluss anhand des mittleren Partikeldurchmessers untersucht werden kann. Da die Partikelgröße in den Mesoporen konstant ist, bedeutet eine Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers, dass die Partikel außerhalb des Mesoporensystems größer werden. Deshalb nimmt der relative Ecken-, Kanten- und Stufenatom-Anteil bei einer Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers ab. Aus diesem Grund sollte sich die TOF bei einer struktur-empfindlichen Reaktion auch dann ändern, wenn der mittlere Ni-Partikeldurchmesser bei der bimodalen Partikelgrößenverteilung zunimmt. Demnach ist der mittlere Partikeldurchmesser zum Abschätzen des Partikelgrößeneinflusses auf die katalytische Aktivität geeignet.

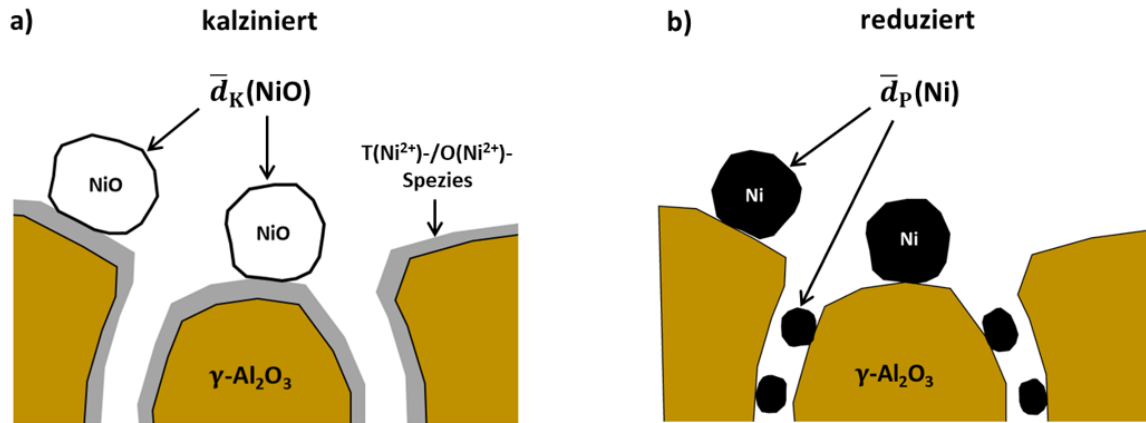


Abbildung 48: a) Mittlerer NiO-Kristallitdurchmesser $\bar{d}_K(\text{NiO})$ der kalzinierten Probe bestimmt mittels XRD und b) mittlerer Ni-Partikeldurchmesser $\bar{d}_P(\text{Ni})$ der reduzierten Probe bestimmt mittels H₂-Chemisorption (nach [217]).

7.6.2 Wissensbasierte Katalysatorentwicklung von Ni/γ-Al₂O₃-Trägerkatalysatoren

Mit der vorliegenden Untersuchung können die zwei wichtigsten Einflussfaktoren auf die Metall-Oberfläche bei hochbeladenen Ni-Al₂O₃-Trägerkatalysatoren identifiziert werden:

1. die Fähigkeit der Synthesemethode, den Ni-Präkursor in die Poren des Trägers zu transportieren,
2. die Trägertextur.

In der Literatur zur Synthese von mesoporösen Ni-Trägerkatalysatoren werden diese Einflussgrößen nicht explizit berücksichtigt und andere Einflussgrößen zur Erklärung unterschiedlicher Metall-Oberflächen herangezogen [21,22,23,24,66,174,187,188,189,190,191]. Beispielsweise werden nicht genauer spezifizierte Metall-Träger-Wechselwirkungen oder eine unterschiedliche BET-Oberfläche zur Erklärung herangezogen [55,123,182,233]. Es stellt sich deshalb die Frage, weshalb diese Einflussfaktoren in der Literatur zur Synthese von Ni-Katalysatoren nicht ausreichend berücksichtigt werden. Hierfür gibt es zwei Gründe:

Zum einen liegt es daran, dass die Metallbeladungen in der Literatur oft geringer als die Dispersionskapazität sind [76,77,182,204]. Der Einfluss der Mesoporen sollte sich erst deutlich bei hohen Metallbeladungen beobachten lassen. Die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit haben deshalb für die Entwicklung von hochbeladenen Ni-Katalysatoren eine besonders hohe Relevanz. Zum anderen liegt es an Fehlinterpretationen der Charakterisierungsergebnisse, beispielsweise wird bei der Untersuchung der Trägertextur die Metallbeladung nicht

berücksichtigt [66,70,187,205,207]. In der vorliegenden Untersuchung wurde viel Wert auf eine genau Charakterisierung und ein theoretisches Verständnis gelegt. Hierzu zählen eine belastbare Physisorptionsuntersuchung (Bezug auf die Trägermasse), genaue TPR-Messungen (Berücksichtigung spezieller Kriterien und eine konstante NiO-Masse), exakte Chemisorptionsmessungen (akkurate Bestimmung der Metallbeladung und des Reduktionsgrades), Bestimmung der NiO-Kristallitgröße mittels XRD und das theoretische Verständnis (NI, TI: Incorporations-Modell, AF: Hydrotalkitähnlicher Präkursor). Anhand der belastbaren Charakterisierung sind die wichtigen Rückschlüsse auf die räumliche Verteilung der Ni-Partikel möglich. Demnach kann immer dann davon ausgegangen werden, dass die Ni-Partikel außerhalb der Poren vorliegen, wenn der Partikeldurchmesser größer als der Porendurchmesser ist.

Die gewonnenen Erkenntnisse haben eine wichtige Bedeutung für die wissenschaftliche Entwicklung von Trägerkatalysatoren mit einer möglichst hohen Metall-Oberfläche. Eine Strategie zur Maximierung der Metall-Oberfläche besteht darin, die Metallbeladung zu erhöhen. Es gibt nur wenige Untersuchungen zur Herstellung hochbeladener Ni-Trägerkatalysatoren, da im Allgemeinen angenommen wird, dass eine hohe Metallbeladung zu negativen Eigenschaften führt (Porenblockierung [66,70,187,205,207], große Partikelgröße [174,187,188,189,190,191] usw.). In verschiedenen Untersuchungen wird ein Optimum der Metallbeladung bei ≈ 20 Ma.-% erhalten (siehe Kap. 4.7.2). Anhand der aufgeklärten Einflussgrößen kann verstanden werden, weshalb in den bisherigen Untersuchungen eher enttäuschende Ergebnisse bei hohen Metallbeladungen erhalten werden. Des Weiteren kann aufgezeigt werden, welche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit eine Erhöhung der Metallbeladung zu einer höheren Metall-Oberfläche führt:

- Eine Erhöhung der Metallbeladung führt nur dann zu einer Vergrößerung der Metall-Oberfläche, wenn der Ni-Präkursor während der Synthese nahezu vollständig in die Mesoporen des Trägers gelangt. Liegt das Ni in den Mesoporen vor, werden die entstehenden NiO-/Ni-Partikel durch die Poren des Trägers stabilisiert. Hierdurch bilden sich auch bei hohen Metallbeladungen Ni-Partikel, die der Größe des Porendurchmessers entsprechen.
- Gelangt der Ni-Präkursor während der Synthese nicht in die Mesoporen des Trägers, werden große NiO-/Ni-Partikel gebildet. In diesem Fall nimmt die Dispersion bei einer Erhöhung der Metallbeladung drastisch ab, und es wird kein deutlicher Anstieg der Metall-Oberfläche mit zunehmender Metallbeladung erhalten.

Anhand der aufgeklärten Einflussgrößen kann überlegt werden, wie sich die Synthese von Trägerkatalysatoren bezüglich einer Maximierung der Metall-Oberfläche optimieren lässt:

- **Die erste Einflussgröße betrifft die Synthese**

Die Voraussetzung dafür, dass die Metall-Oberfläche durch eine Erhöhung der Metallbeladung deutlich zunimmt, ist, dass der Ni-Präkursor nahezu vollständig in die Poren gelangt. In der Untersuchung wird gezeigt, dass der Ni-Präkursor bei der AF- und der TI-Methode (14TI - 30TI) annähernd vollständig in die Poren des Trägers gelangt. Die AF-Methode und die TI-Methode sind somit zur Herstellung von hochbeladenen Ni-Katalysatoren geeignet. Die TI-Methode lässt sich optimieren, indem nur eine gesättigte Imprägnierlösung verwendet und zwischen den Imprägnierungsschritten eine Kalzinierung durchgeführt wird. Durch die Kalzinierung sollte der voluminöse $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Präkursor zersetzt werden, wodurch eine höhere Präkursor-Aufnahmekapazität des Mesoporensystems erhalten wird. Die Untersuchung zeigt, dass die erste Voraussetzung durch die AF- und die TI-Methode erfüllt werden kann.

- **Die zweite Einflussgröße betrifft das Trägermaterial**

Die Textur des Trägers hat einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbare Ni-Oberfläche des Katalysators. Wenn der Ni-Präkursor vollständig in den Poren des Trägers vorliegt, bestimmt die Trägertextur über die Metall-Oberfläche des Katalysators. Eine Optimierungsmöglichkeit besteht in der Verringerung des Porendurchmessers. Da die Partikelgröße vom Porendurchmesser abhängt, sollte eine Verringerung des Porendurchmessers zu kleineren Ni-Partikeln führen. Bei einer gleichen Metallbeladung führt ein kleinerer Porendurchmesser demnach zu einer höheren Metall-Oberfläche.

Eine weitere Einflussgröße der Trägertextur ist das Porenvolumen. Das Porenvolumen sollte über die Aufnahmekapazität des Ni-Präkursors bestimmen (vgl. Kap 7.2.1.2). Damit der Ni-Präkursor vollständig von den Poren aufgenommen werden kann, ist bei hohen Metallbeladungen ein hohes Porenvolumen wichtig. Kommerziell erhältliche $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger bieten kein deutliches Optimierungspotential bezüglich des mittleren Partikeldurchmessers oder des Porenvolumens (siehe Tab. 13).

Es kann auch überlegt werden, ein anderes Trägermaterial zu verwenden. Allerdings sind die positiven Eigenschaften der AF-Methode mit der Bildung des takovitähnlichen Präkursors verbunden. Die Bildung des takovitähnlichen Präkursors setzt eine spezifische Wechselwirkung zwischen der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche und den Ni^{2+} -Ionen voraus [200]. Die

Eignung der AF-Methode bei anderen Trägermaterialien muss deshalb für jedes Trägermaterial überprüft werden. In dem Fall, dass sich die AF-Methode bei anderen Trägermaterialien nicht eignet, können die Katalysatoren mit der TI-Methode hergestellt werden.

Da kleine Porendurchmesser zu hohen Metall-Oberflächen führen, bieten sich Zeolithe als Trägermaterial an. Neue Veröffentlichungen zeigen jedoch eher enttäuschende Ergebnisse. Beispielsweise wird in der Untersuchung von Graca et al. [55] ein USY-Zeolith trockenimprägniert. Anhand der TEM-Aufnahmen und des großen NiO-Kristallitdurchmessers ist zu sehen, dass die Ni-Partikel auf der äußeren Oberfläche der Zeolithe vorliegen. In der Untersuchung von Graca et al. [55] ist somit die erste Voraussetzung für eine hohe Metall-Oberfläche nicht erfüllt worden, weshalb die günstigen Trägereigenschaften der Zeolithe nicht genutzt werden. Bei mikroporösen Materialien können andere Synthesemethoden wie Ionen-Austausch zur Maximierung der Metall-Oberfläche getestet werden. Die Diskussion mikroporöser Materialien geht jedoch über den Umfang dieser Arbeit hinaus.

Bei mesoporösen Materialien besteht die Möglichkeit, dass der Ni-Präkursor mit der TI-Methode vollständig in die Poren gelangt. Die Verwendung von kommerziell erhältlichen MCM-Trägern bietet aufgrund des geringeren mittleren Porendurchmessers ein Optimierungspotential. Auch SBA-Träger könnten aufgrund des großen Porenvolumens ein Optimierungspotential bieten. Für eine industrielle Herstellung von Katalysatoren muss allerdings berücksichtigt werden, dass diese Trägermaterialien deutlich teurer als der verwendete γ -Al₂O₃-Träger sind.

Tabelle 13: Mittlere Porendurchmesser und Porenvolumina mesoporöser Trägermaterialien (kommerziell erhältlich) und des verwendeten γ -Al₂O₃-Trägers.

Material	$\bar{d}_{\text{Pore}}/ \text{nm}$	$V_{\text{P}}/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	
γ -Al ₂ O ₃	8	0,6	Vorliegende Arbeit
γ -Al ₂ O ₃	7 - 10	0,6 - 0,8	[234]
MCM-41	3	0,8	[235]
MCM-48	3	0,6 - 0,8	[235]
SAB-15	6 - 11	1,5	[235]
SAB-16	3 - 5	1,2	[235]

7.6.3 Wissensbasierte Katalysatorentwicklung von co-gefällten Katalysatoren

Bei der Synthese der co-gefällten Proben wird kein Trägermaterial eingesetzt. In der Co-Fällung kontrollieren deshalb andere Einflussgrößen die Partikelgröße und die Ni-Oberfläche. Anhand der Charakterisierungsergebnisse der Chemisorptions-, XRD- und TPR-Untersuchung kann überlegt werden, weshalb mit der Co-Fällungsmethode kleine Ni-Partikel auch bei sehr hohen Metallbeladungen hergestellt werden können. In Kapitel 7.3.2 wird diskutiert, dass aus reinem Ni(OH)₂ große Ni-Partikel gebildet werden. In der Co-Fällung wird versucht Mischhydroxycarbonate zu bilden, in welchen die Ni²⁺- und Al³⁺-Ionen gemischt vorliegen. Es stellt sich die Frage, weshalb die molekulare Mischung der Ionen zu kleinen Ni-Partikeln führt. Alzamora et al. [161] nehmen an, dass durch den thermischen Abbau der Doppelhydroxid-Schicht Ni(Al)O_x- und Al(Ni)O_x-Partikel gebildet werden. In der Reduktion wird aus jedem Ni(Al)O_x-Partikel ein Ni-Partikel gebildet [153,155]. Die Größe der Ni-Partikel korreliert deshalb mit der Größe der Ni(Al)O_x-Partikel (siehe Kap. 4.6.1).

Damit ist es möglich, dass aus reinem Ni(OH)₂ größere NiO-Partikel entstehen, während aus den Mischhydroxiden deutlich kleinere Ni(Al)O_x-Partikel gebildet werden. Es könnte auch sein, dass ein Unterschied in der thermischen Stabilität zu den unterschiedlichen Partikelgrößen führt. Ni-Partikel, die aus Ni(Al)O_x-Spezies gebildet werden, weisen eine hohe thermische Stabilität auf, da Al₂O₃-Partikel auf der Oberfläche vorliegen (siehe Kap. 4.6.1) [153,155,211]. Die Messergebnisse zeigen, dass das $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis die Ni-Partikelgröße nicht beeinflusst. Es könnte deshalb sein, dass auch bei einem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von null (reines Ni(OH)₂) kleine NiO-Partikel gebildet werden. Nach der Reduktion sollten jedoch ausgehend von reinem Ni(OH)₂ große Ni-Partikel vorliegen, da reine Ni-Partikel leicht sintern und durch Agglomeration/Koaleszenz schnell größer werden. Für die Maximierung der Metall-Oberfläche müssen deshalb möglichst kleine Ni(Al)O_x-Partikel hergestellt werden.

Zur Minimierung der Ni(Al)O_x-Partikelgröße sind mehrere Ansatzpunkte denkbar. Eine Möglichkeit besteht in der Optimierung der Synthese. Ein weiterer Ansatzpunkt ist es die thermische Behandlung der Fällungsprodukte zu optimieren.

- **Optimierungsmöglichkeiten der Synthese:**

Es kann versucht werden, durch eine Variation der Syntheseparameter eine größere Metall-Oberfläche zu erhalten (pH-Werte, Konzentrationen, Temperatur, Durchführung der Fällung usw.). Voraussetzung für die Bildung der Ni(Al)O_x-Partikel ist, dass die Ni²⁺-Ionen mit den Al³⁺-Ionen gemischt vorliegen. Deshalb muss bei der Synthese darauf geachtet werden,

dass die Ni^{2+} -Ionen vollständig in die Doppelhydroxid-Schichten eingebaut werden. Mittels XRD- und TPR-Untersuchung wird gezeigt, dass die Bildung von reinem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ erfolgreich vermieden wird. Weiter wird gezeigt, dass der Ni^{2+} -Anteil innerhalb der Doppelhydroxid-Schichten mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis größer wird. Im Fall, dass reines $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nachgewiesen wird, wäre eine Variation der Syntheseparameter sinnvoll. Da das Ni bereits vollständig in den Doppelhydroxid-Schichten vorliegt, kann die Synthese der takovitähnlichen Komponenten in Bezug auf die Mischung der Metall-Ionen als erfolgreich angesehen werden. Da die Ni-Partikelgröße von der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Partikelgröße abhängt, könnte die Metall-Oberfläche durch eine Verringerung der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Partikelgröße vergrößert werden. Es könnte sein, dass die Größe der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Partikel von der Partikelgröße der takovitähnlichen Komponenten abhängt. Literaturuntersuchungen weisen jedoch darauf hin, dass die Größe der takovitähnlichen Komponenten nicht mit der Größe der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Partikel korreliert [156].

Eine weitere Möglichkeit zur Vergrößerung der Metall-Oberfläche wäre eventuell, die Co-Fällung mit einem höheren $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis durchzuführen. In Abbildung 46 ist zu sehen, dass das $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis keinen Einfluss auf die Ni-Partikelgröße hat. Da die Ni-Partikelgröße konstant ist, nimmt die Metall-Oberfläche bei einer Erhöhung der Metallbeladung zu. Es bietet sich deshalb an, das $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis solange zu erhöhen, bis ein deutlicher Anstieg der Partikelgröße auftritt. In der Literatur zeigt sich jedoch, dass es bei einem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis größer als 5,7 zur Bildung von reinem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kommt [161,155,212]. Aus reinem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ werden große Ni-Partikel gebildet, wodurch eine geringe Metall-Oberfläche erhalten wird [31]. Da auch die thermische Stabilität der Ni-Partikel mit höherem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis abnehmen sollte [211], ist eine Erhöhung des $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses nur in begrenztem Umfang sinnvoll.

Des Weiteren kann zur Maximierung der Metall-Oberfläche versucht werden, die Ni^{2+} - und Al^{3+} -Ionen in Anwesenheit eines weiteren Metall-Ions zu fällen (Promotierung). Die Größe der entstehenden $\text{Ni}(\text{Al},\text{M})\text{O}_x$ -Partikel könnte durch den Einbau eines weiteren Metall-Ions in die Doppelhydroxid-Schicht beeinflusst werden. Wenn es durch den Zusatz eines weiteren Metall-Ions möglich ist, kleinere $\text{Ni}(\text{Al},\text{M})\text{O}_x$ -Partikel zu bilden, sollte die Metall-Oberfläche zunehmen.

- **Optimierungsmöglichkeiten der thermischen Behandlung:**

Bezüglich der thermischen Behandlung zeigt die Literatur, dass die $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Partikelgröße von der Temperatur der thermischen Behandlung abhängt [161]. Bei höheren Temperaturen werden größere Ni-Partikel bzw. geringere Metall-Oberflächen erhalten. Aus

diesem Grund wird bereits auf eine Kalzinierung der CF-Proben verzichtet. Eine Möglichkeit wäre es, die Reduktionstemperatur zu verringern. Anhand der TPR-Profile und des Reduktionsgrades kann angenommen werden, dass eine geringere Aktivierungstemperatur zu einer Abnahme des Reduktionsgrades führt (Abb. 44). Durch den geringeren Reduktionsgrad wird eine geringere Metall-Oberfläche erhalten, wenn die entstehenden Ni-Partikel nicht deutlich kleiner sind. Es besteht somit kein deutliches Optimierungspotential bezüglich der thermischen Behandlung, da die Dauer und die maximale Temperatur bereits sehr gering sind ($T_{\text{Red.}} = 500 \text{ °C}$, $t_{\text{Red.}} = 1 \text{ h}$).

Die Diskussion zeigt, dass die Herstellung der CF-Proben nur noch ein begrenztes Optimierungspotential aufweist, da die Synthese und die thermische Behandlung bereits anhand von Literaturergebnissen und Voruntersuchungen optimiert worden sind. In der Literatur wird bei co-gefällten Katalysatoren eine maximale Metall-Oberfläche von $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten [151]. Dies zeigt, dass die Ni-Oberflächen der CF-Proben auch ohne weitere Optimierung beeindruckend sind, da in dieser Arbeit eine Metall-Oberfläche von bis zu $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten wird. Die CF-Proben übertreffen damit die Metall-Oberflächen der Trägerkatalysatoren und auch die Metall-Oberfläche literaturbekannter Trägerkatalysatoren.

7.6.4 Optimale Synthesemethode zur Herstellung hochbelasteter Ni-Al₂O₃-Katalysatoren

Werden die Metall-Oberflächen der verschiedenen Proben verglichen, zeigt sich, dass die 36AF-Probe bei den Trägerkatalysatoren und die 70CF-Probe bei den co-gefällten Proben die größte Metall-Oberfläche aufweisen. Die AF- und die CF-Methode sind demnach zur Herstellung von Katalysatoren mit einer möglichst großen Metall-Oberfläche am besten geeignet.

Die Diskussion der verschiedenen Herstellungsmethoden zeigt, dass bei der Co-Fällungsmethode nur noch ein geringes Optimierungspotential besteht, während die Methoden zur Herstellung von Trägerkatalysatoren noch deutlich optimiert werden können. Beispielsweise könnte bei der TI-Methode eine größere Metall-Oberfläche erhalten werden, wenn nur Imprägnierungsschritte mit nahezu gesättigter Imprägnierungslösung durchgeführt werden. Auch für die NI-Methode werden vielversprechende Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt: Große Metall-Oberflächen könnten bei der NI-Methode möglich sein, wenn mehrere Schritte mit geringer konzentrierten Imprägnierungslösungen und Kalzinierungen zwischen den Imprägnierungsschritten durchgeführt werden. Doch genau hier zeigt sich ein deutlicher Nachteil der Imprägnierungsmethoden bezüglich einer industriellen Herstellung von Katalysatoren. Während mit den Fällungsmethoden nur ein Syntheseschritt notwendig ist, müssen bei den Imprägnierungsmethoden viele Syntheseschritte durchgeführt werden. Beispielsweise sind für die Herstellung der trockenimprägnierten Probe mit der größten Metall-Oberfläche (30TI) vier Imprägnierungsschritte mit zwischenzeitlicher Trocknung/Kalzinierung notwendig. Die Fällungsprodukte werden hingegen nur einmal getrocknet und kalziniert bzw. gar nicht kalziniert. Allerdings müssen die Fällungsprodukte zusätzlich mit demineralisiertem Wasser gewaschen werden, um die Na⁺-Ionen der natriumhaltigen Fällungsreagenzien zu entfernen. Der Zeit- und Energieaufwand des zusätzlichen Waschschriffs kann jedoch im Vergleich zu den vielen thermischen Behandlungsschritten bei den Imprägnierungsmethoden vernachlässigt werden.

Die Diskussion zeigt somit, dass für die Herstellung von Ni-Katalysatoren mit Imprägnierungsmethoden ein deutlich höherer Zeit- und Energieaufwand notwendig ist. Für eine industrielle Herstellung von Ni-Al₂O₃-Katalysatoren mit einer möglichst großen Metall-Oberfläche bieten sich die Auffällungsmethode oder die Co-Fällungsmethode an.

7.7 Katalytische Untersuchung

Die katalytische Untersuchung wird in drei Teilen abgehandelt. Der erste Teil umfasst eine ausführliche Voruntersuchung, die zur Sicherstellung der Isothermie, durchgeführt wird. Die Ergebnisse der Voruntersuchung sind in einer separaten Veröffentlichung publiziert worden [216]. Im zweiten Teil wird versucht herauszufinden, von welchen mikroskopischen Eigenschaften die katalytische Aktivität abhängt. Die fundamentalste Größe der Aktivität ist die Anzahl an umgesetzten Molekülen pro aktivem Zentrum pro Zeiteinheit (TOF) [35]. Zur Bestimmung der TOF ist die Kenntnis des aktiven Zentrums notwendig, welches zum aktuellen Stand der Untersuchung noch nicht bekannt ist. Deshalb wird versucht, das aktive Zentrum durch eine Korrelation der umgesetzten Moleküle mit der Metall-Oberfläche und der Partikelgröße zu identifizieren. Der dritte Teil stellt eine reaktionstechnische Untersuchung der Katalysatoren dar. Bei gleicher modifizierter Verweilzeit werden die Umsätze an den verschiedenen Katalysatoren bestimmt und reaktionstechnisch relevante Größen berechnet. Anhand dieser Größen wird dann die Eignung der Katalysatoren zur industriellen Anwendung diskutiert.

7.7.1 Voruntersuchungen

Für eine belastbare Bestimmung von intrinsischen Aktivitäten sind isotherme Bedingungen notwendig. Aus diesem Grund werden umfangreiche Voruntersuchungen zur Sicherstellung der Isothermie durchgeführt. Die Messungen der Voruntersuchung erfolgen mit der 20AF-Probe bei 16 bar, da anfänglich überlegt wurde, die Aktivitätsmessungen bei 16 bar durchzuführen. Bei einer geringen Temperaturerhöhung von 280 °C auf 290 °C wird ein sprunghafter Umsatzanstieg von 25 % auf 91 % beobachtet (Abb. 49, Messreihe 1). In Wiederholungsmessungen wird der abrupte Umsatzanstieg bei einer Temperaturerhöhung von 270 °C auf 280 °C (Messreihe 2) und von 280 °C auf 290 °C (Messreihe 3) beobachtet. Der sprunghafte Umsatzanstieg deutet auf ein Zünde-Phänomen hin.

Das Laufzeitverhalten der ersten Messreihe ist in Abbildung 49 (rechts) zu sehen. Nach dem Abkühlen von 350 °C auf 270 °C zeigt der Umsatz ein fluktuierendes Verhalten und liegt deutlich über dem Wert, welcher zuvor bei 270 °C erhalten wurde (Hysterese-Verhalten). Die Fluktuationen und das Hysterese-Verhalten sprechen für eine Eigendynamik der Wärmeentwicklung im Festbett. Allerdings zeigt die Festbetttemperatur, welche in der Mitte des Festbetts gemessen wird, keinen Beleg für diese Vermutung. Deshalb wird angenommen, dass sich im vorderen Bereich des Festbetts ein deutlicher Hotspot bildet, welcher die Temperatur in der Mitte des Festbetts nicht beeinflusst.

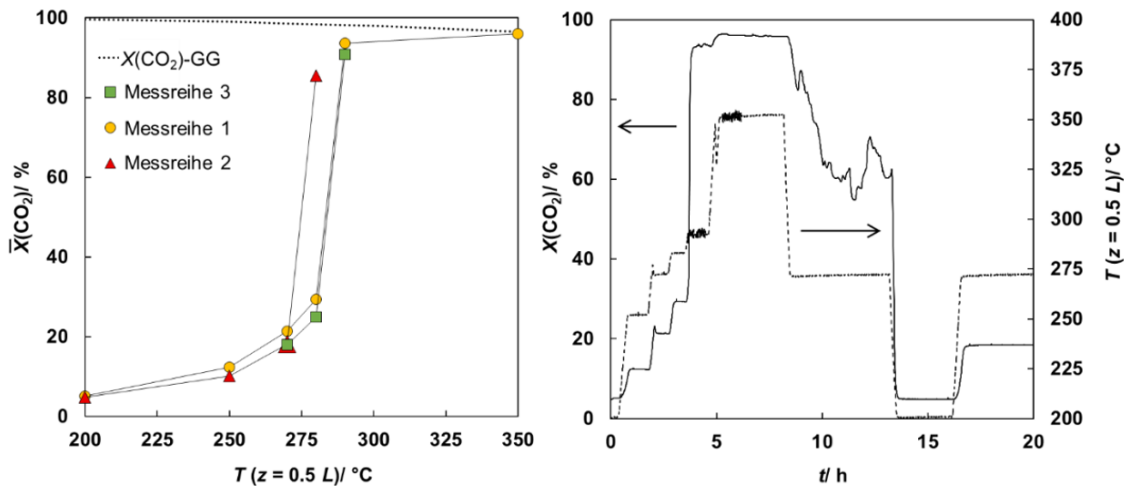


Abbildung 49: Mittlerer Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur (links); Laufzeitverhalten von Messreihe 1 (rechts) bei $p_{\text{abs.}} = 16 \text{ bar}$, $\dot{n}_{\text{H}_2}/\dot{n}_{\text{CO}_2} = 4$, $\tau_{\text{mod}} = 50 \text{ kg s m}^{-3}$, $m_{\text{Kat.}} = 200 \text{ mg}$, $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 9$, Bezugstemperatur gemessen in der Mitte des Festbetts ($z = 0,5 L$, vgl. Abb. 13), Gleichgewichtsumsatz $X(\text{CO}_2)\text{-GG}$ nach Gao et al. [28] bei 30 bar (nach [216]).

Diese Vermutung wird durch eine Messung der Temperaturprofile im Festbett gestützt. Mit einem flexiblen Thermoelement ist die Messung der Temperaturprofile bei 1 bar möglich. Bei 1 bar ist das Festbett auch bei hohen Umsätzen nahezu isotherm (Abb. 50, a) und b)). Bei einem Umsatz nahe des Gleichgewichtsumsatzes ist ein Temperaturgradient ΔT ($\Delta T = T_{\text{max.}} - T_{z/L=1}$) von ca. 5 °C zu sehen (Abb. 50, c)). Wenn der Gleichgewichtsumsatz erreicht ist und die Temperatur weiter erhöht wird, nimmt der Temperaturgradient zu (Abb. 50, d und e). Dies liegt daran, dass bei diesen Temperaturen eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt und die gesamten Reaktanden bereits im vorderen Bereich des Festbetts bis zum Erreichen der Gleichgewichtszusammensetzung umgesetzt werden. Zur Überprüfung dieser Aussage wird der Reaktandenvolumenstrom bei 400 °C erhöht. Aufgrund der höheren Wärmeproduktion nimmt der Hotspot mit steigendem Volumenstrom deutlich zu. Die Position des Maximums verschiebt sich hierbei nicht (Abb. 50, rechts). Die Temperaturprofile in Abbildung 50 zeigen somit die Möglichkeit einer Hotspotbildung, welche die Temperatur in der Mitte des Festbetts nicht beeinflusst.

Zur Sicherstellung der Isothermie wird das $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verdünnungsverhältnis erhöht. Durch die starke Zunahme von m_{SiC} wird die Schütthöhe deutlich größer. Damit die Reaktorhöhe für das höhere $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis ausreicht, musste die Katalysatormasse von 200 mg auf 75 mg verringert werden. Aufgrund der Erkenntnis, dass der Hotspot im vorderen Bereich des Festbetts auftritt, wird die Temperatur bei den $m_{\text{Kat.}} = 75 \text{ mg}$ -Messungen im vorderen Viertel des Festbetts gemessen bei $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verdünnungsverhältnissen von neun

und 20. Die Umsatzkurven der beiden Verdünnungsverhältnisse zeigen keinen sprunghaften Umsatzanstieg bei 290 °C (Abb. 51). Dies ist ein Hinweis darauf, dass es bei diesen Messungen zu keinem Zünden kommt.

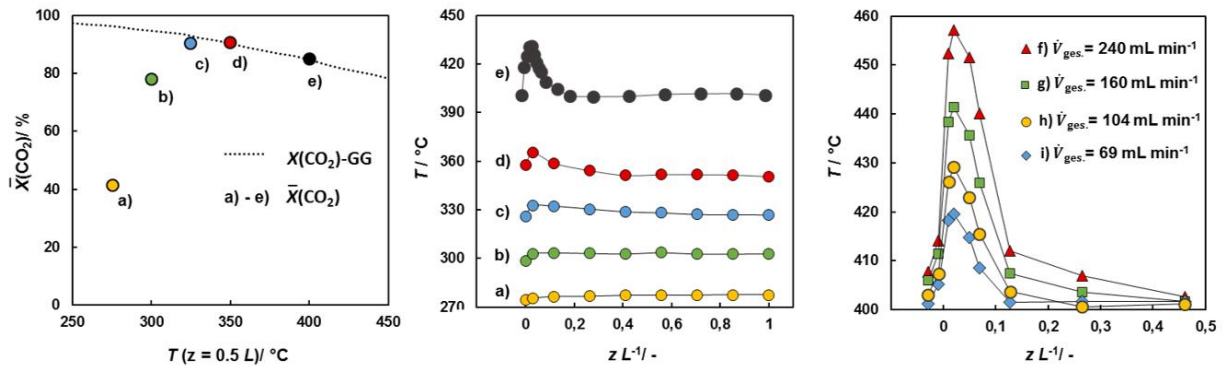


Abbildung 50: a) - e) Mittlere Umsätze (links), zu a) - e) zugehörige Temperaturprofile bei $\tau_{\text{mod}} = 230 \text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{abs}} = 1 \text{ bar}$, $\dot{n}_{\text{H}_2}/\dot{n}_{\text{CO}_2} = 4$, $\dot{V}_{\text{ges.}} = 104 \text{ mL min}^{-1}$, $m_{\text{Kat.}} = 400 \text{ mg}$, $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 9$ (Mitte), Temperaturgradient in Abhängigkeit vom Volumenstrom bzw. τ_{mod} bei 400 °C und einem Umsatz von 84 % (GG-Umsatz): f) $\dot{V}_{\text{ges.}} = 240 \text{ mL min}^{-1}$ ($\tau_{\text{mod}} = 100 \text{ kg s m}^{-3}$), g) $\dot{V}_{\text{ges.}} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ($\tau_{\text{mod}} = 150 \text{ kg s m}^{-3}$), h) $\dot{V}_{\text{ges.}} = 104 \text{ mL min}^{-1}$ ($\tau_{\text{mod}} = 230 \text{ kg s m}^{-3}$), i) $\dot{V}_{\text{ges.}} = 69 \text{ mL min}^{-1}$ ($\tau_{\text{mod}} = 350 \text{ kg s m}^{-3}$) (rechts) (nach [216]). Gleichgewichtsumsatz $X(\text{CO}_2)\text{-GG}$ bei 1 bar nach Gao et al. [28].

Bei der $m_{\text{Kat.}} = 75 \text{ mg}$ -Messung mit einem $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis von neun werden deutliche Unterschiede gegenüber der $m_{\text{Kat.}} = 200 \text{ mg}$ -Messung erhalten. Dies ist überraschend, da das gleiche $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis und die gleichen Reaktionsbedingungen (T , p , $\dot{n}_{\text{H}_2}/\dot{n}_{\text{CO}_2}$, τ_{mod} , $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$) vorliegen. Demnach hängt der Umsatz auch von der verwendeten Katalysatormasse ab. Ist der Umsatz unter identisch eingestellten Reaktionsbedingungen nicht ausschließlich von den Katalysatoreigenschaften abhängig, kann es beim Vergleich von verschiedenen Katalysatoren zu drastischen Fehlinterpretationen kommen. Für belastbare Messungen müssen Wärmetransportlimitierungen ausgeschlossen werden.

Es stellt sich die Frage, weshalb es bei einer geringeren Katalysatormasse zu keinem Zünden kommt, obwohl das gleiche $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis und die gleiche mod. Verweilzeit vorliegen. Die Beobachtung kann wie folgt erklärt werden: Bei der $m_{\text{Kat.}} = 200 \text{ mg}$ -Messung ist die Wärmeproduktion im vorderen Bereich des Festbetts deutlich größer. Aufgrund der gleichen modifizierten Verweilzeit τ_{mod} liegt bei dieser Messung ein größerer Volumenstrom vor. Werden Festbettsegmente mit gleich großem Volumen verglichen, liegt in den Segmenten der $m_{\text{Kat.}} = 200 \text{ mg}$ -Messung eine deutlich geringere Verweilzeit als bei der $m_{\text{Kat.}} = 75 \text{ mg}$ -

Messung vor. Durch die geringere Verweilzeit wird in den einzelnen Segmenten ein geringerer Umsatz erhalten. Deshalb ist die Reaktandenkonzentration in den vorderen Festbettsegmenten bei der $m_{\text{Kat.}} = 200$ mg-Messung größer. Die größere Reaktionsgeschwindigkeit könnte bei der $m_{\text{Kat.}} = 200$ mg-Messung, durch die höhere Wärmeproduktion, zu einem Zünden führen.

Nachdem der Einfluss der Katalysatormasse diskutiert wurde, kann der Einfluss des $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnisses untersucht werden. Die Umsatzkurven der $m_{\text{Kat.}} = 75$ mg-Messungen liegen aufeinander, allerdings wird eine Temperaturabweichung beobachtet. Bei einem $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis von neun wird eine geringere Festbetttemperatur als bei $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 20$ gemessen, obwohl bei beiden Messungen die gleiche Heizblocktemperatur vorliegt. Die Reaktortemperatur wird über ein Thermoelement im Heizblock nahe dem Festbett geregelt (Abb. 13). Unter Inertgas ist das Festbett isotherm und die Temperatur ist im gesamten Festbett um ca. $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ höher als die eingestellte Heizblocktemperatur. Eine Abweichung von dieser Temperaturdifferenz deutet somit auf eine signifikante Wärmeentwicklung im Festbett hin. Bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Temperatur im Festbett bei $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 9$ um $8,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 20$ um $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ höher als die Heizblocktemperatur. Für belastbare katalytische Messungen muss die gemessene Festbetttemperatur repräsentativ für die gesamte Festbetttemperatur sein. Um diese Voraussetzung zu überprüfen, wird die Temperatur im Festbett bei 16 bar an verschiedenen Stellen gemessen. Da das Thermoelement unter Druck nicht mehr verschoben werden kann, sind die Messungen aufwendig, und es werden nur drei Positionen im Festbett gemessen.

Die Temperaturmessung zeigt, dass die Temperatur des Festbetts insgesamt höher als unter Inertgas ist. Mit zunehmender Temperatur (und deshalb zunehmendem Umsatz) wird die Abweichung der Festbetttemperatur größer (Abb. 51). Bei einer stärkeren Abweichung der Festbetttemperatur wird der Unterschied zwischen dem vorderen Bereich und den anderen Bereichen des Festbetts größer. Im Falle einer großen Temperaturdifferenz ist demnach die Temperatur im vorderen Bereich nicht mehr repräsentativ für die gesamte Festbetttemperatur. Ist die Temperatur im vorderen Bereich des Festbetts nur geringfügig höher als unter Inertgas, weicht die Temperatur an den anderen Positionen nur geringfügig von der Temperatur im vorderen Bereich ab (Abb. 51, d und e).

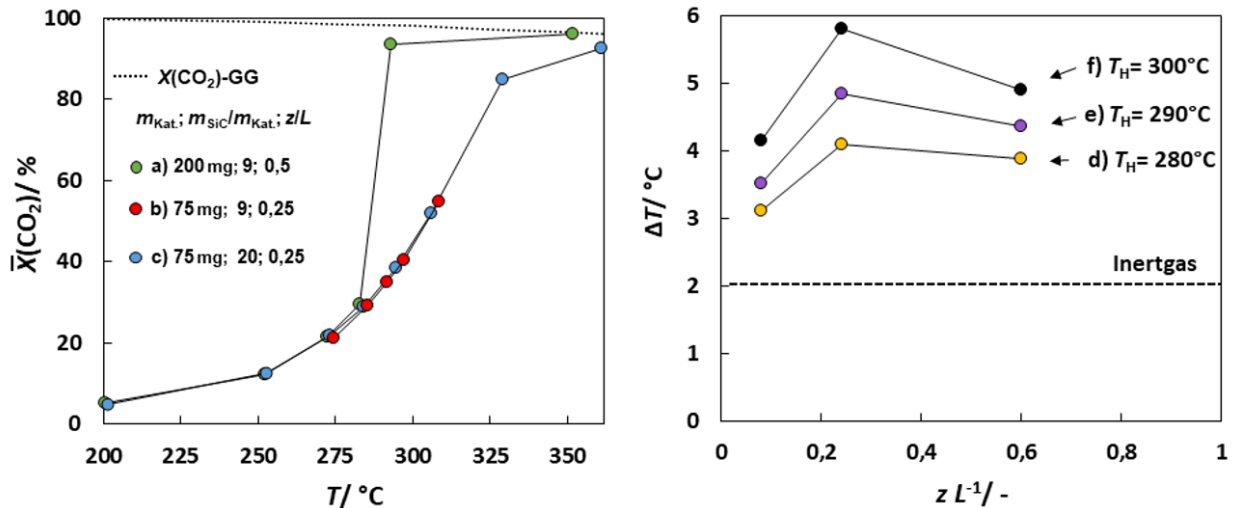


Abbildung 51: Umsatz in Abhängigkeit von der Festbetttemperatur T bei $p_{\text{abs}} = 16 \text{ bar}$, $\dot{n}_{\text{H}_2}/\dot{n}_{\text{CO}_2} = 4$, $\tau_{\text{mod}} = 50 \text{ kg s m}^{-3}$ an a) $m_{\text{Kat.}} = 200 \text{ mg}$, $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 9$, $T(z = 0,5 L)$ b) $m_{\text{Kat.}} = 75 \text{ mg}$, $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 9$, $T(z = 0,25 L)$ c) $m_{\text{Kat.}} = 75 \text{ mg}$, $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 20$, $T(z = 0,25 L)$ (links); Abweichung der Festbetttemperatur T von der Heizblocktemperatur T_H : $\Delta T = T - T_H$, $m_{\text{Kat.}} = 75 \text{ mg}$, $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 20$, d) $T_H = 280^\circ\text{C}$ $X(\text{CO}_2) \approx 27 \%$, e) $T_H = 290^\circ\text{C}$: $X(\text{CO}_2) \approx 36 \%$, f) $T_H = 300^\circ\text{C}$: $X(\text{CO}_2) \approx 48 \%$ (rechts) (nach [216]). Gleichgewichtsumsatz $X(\text{CO}_2)\text{-GG}$ bei 30 bar nach Gao et al. [28].

In der Literatur wird das Thermoelement fast ausschließlich entgegen der Strömungsrichtung in das Ende des Festbetts eingeführt [43,44,45]. Im Falle eines isothermen Festbetts ist die Messstelle nicht wichtig, da die Temperatur per Definition an jedem Punkt im Festbett gleich ist. Die Messreihen 1 - 3 (Abb. 49) zeigen jedoch, dass nicht davon ausgegangen werden kann, dass das Festbett isotherm ist, obwohl Maßnahmen zur Sicherstellung der Isothermie ergriffen wurden, z. B. eine hohe Verdünnung mit Inertmaterial und ein kleiner Reaktordurchmesser.

Anhand der Voruntersuchungen werden folgende Maßnahmen zur Sicherstellung der Isothermie ergriffen:

1. Die Aktivität wird bei einem moderaten Umsatz von 30 % bestimmt.
2. Die Temperatur wird im vorderen Bereich des Festbetts gemessen ($z = 0,25 \cdot L$).
3. Bei der Aktivitätsmessung wird die Abweichung zwischen der Festbetttemperatur während der Reaktion und unter Inertgas überprüft.

4. Es wird bei einem geringen Druck von 2 bar gemessen. Bei diesem Reaktionsdruck sollte ein isothermes Festbett vorliegen, da bei 1 bar selbst bei einer hohen Katalysatormasse ($m_{\text{Kat.}} = 400 \text{ mg}$) und einem $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis von neun ein isothermes Festbett unterhalb des Gleichgewichtsumsatzes erhalten wurde (Abb. 50).

Bei der Wahl der Katalysatormasse $m_{\text{Kat.}}$ und des Verdünnungsverhältnisses ($m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$) müssen folgende Bedingungen berücksichtigt werden: In der Aktivitätsmessung muss durch eine Variation des Gesamtvolumenstroms bei allen Katalysatoren ein Umsatz von 30 % eingestellt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Reaktion an der Ni-Oberfläche abläuft und die Wärmeproduktion im Reaktor primär von der Ni-Oberfläche abhängig ist. Die Ni-Oberfläche unterscheidet sich bei den Katalysatoren um den Faktor 10. Für einen Katalysator mit einer geringen Ni-Oberfläche muss für einen Umsatz von 30 % ein kleiner Volumenstrom eingestellt oder eine große Katalysatormasse eingewogen werden. Wird die Katalysatormasse erhöht nimmt m_{SiC} je nach $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis um ein Vielfaches zu, wodurch die Schütthöhe deutlich größer wird. Des Weiteren muss bei einer Zunahme der Katalysatormasse der Volumenstrom bei den reaktionstechnischen Untersuchungen mit einer konstanten modifizierten Verweilzeit erhöht werden. Die Katalysatormasse und das $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis werden daher durch den Durchflussbereich der MFCs und die maximale Schütthöhe begrenzt.

Damit alle Messungen innerhalb des möglichen MFC-Durchflussbereichs und der maximalen Schütthöhe durchgeführt werden können, wird folgendes Vorgehen gewählt: Für die Verdünnung mit SiC wird nur die Ni-Oberfläche und nicht mehr die Masse der Katalysatoren berücksichtigt, da der Umsatz und die Wärmeproduktion von der Ni-Oberfläche abhängen. Bei allen Messungen wird die Katalysatormasse so eingestellt, dass im Reaktor eine Ni-Oberfläche von $2,5 \text{ m}^2$ vorliegt. Diese Ni-Oberfläche wird mit $m_{\text{SiC}} = 2,8 \text{ g}$ verdünnt. Hierdurch sind alle Messungen innerhalb des einstellbaren MFC-Durchflussbereichs und der maximalen Schütthöhe möglich. Für den 20AF-Katalysator, mit welchem die Voruntersuchungen durchgeführt wurden, entsprechen diese Bedingungen einem $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis von 15. Dieses Verdünnungsverhältnis sollte bei einem Reaktionsdruck von 2 bar zur Sicherstellung der Isothermie vollkommen ausreichen (vgl. Punkt 1 - 4).

7.7.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität

Eine belastbare Bestimmung der TOF ist schwierig, da die TOF erheblich von den Reaktionsbedingungen, dem Stoff- und Wärmetransport, der Desaktivierung und der Quantifizierung der aktiven Zentren abhängt [35]. Es ist deshalb wichtig, dass die TOF bei gleicher Temperatur, Druck, Konzentration, Umsatz, unter isothermen Bedingungen und in Abwesenheit einer Desaktivierung gemessen wird. Für einen belastbaren Vergleich der verschiedenen Katalysatoren wird eine Messmethode entwickelt, die eine Bestimmung der TOF unter den gleichen Bedingungen ermöglicht (vgl. Kap. 6.5.3 und 7.7.1). Um die Desaktivierung und die Wärmeproduktion im Katalysatorbett gering zu halten, wird eine moderate Temperatur (300 °C), ein moderater Druck (2 bar) und ein moderater Umsatz (30 %) gewählt. Der konstante Umsatz wird durch eine Variation der Verweilzeit eingestellt. Vor der Diskussion der ermittelten TOF-Werte wird zunächst überprüft, ob die Katalysatoren während der Messung desaktivieren. Hierzu wird kontrolliert, ob eine Abnahme des Umsatzes im Laufzeitverhalten und bei einem Rückkehrpunkt auftritt (Tab. 14).

Im Laufzeitverhalten ($\Delta X(\text{CO}_2)_{LZV}$) zeigen die Umsätze der Trägerkatalysatoren (NI, TI, AF) eine leichte Zunahme. Eine Umsatzabnahme lässt sich bei keinem Trägerkatalysator beobachten. Wenn angenommen wird, dass eine relative Umsatzabweichung über 5 % signifikant ist, weisen nur die 18AF- und 36AF-Probe eine signifikante Zunahme des Umsatzes auf. Die Umsatzzunahme ist allerdings gering, weshalb die ermittelten TOF-Werte der Proben 18AF und 36AF als belastbar angesehen werden können. Nach der Messung mit geringeren Temperaturen von 265 - 285 °C, zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie, ist beim Rückkehrpunkt ($\Delta \bar{X}(\text{CO}_2)_{RP1}$) an den Trägerkatalysatoren keine signifikante Umsatzänderung zu beobachten. Die co-gefällten Proben 57CF - 70CF zeigen weder im Laufzeitverhalten noch beim Rückkehrpunkt eine signifikante Umsatzänderung. An der 51CF-Probe wird hingegen im Laufzeitverhalten und beim Rückkehrpunkt eine deutliche Umsatzabnahme beobachtet. Die Überprüfung der Desaktivierung zeigt daher, dass für die 51CF-Probe keine belastbare TOF ermittelt werden kann. Bei allen anderen Proben tritt keine signifikante Desaktivierung auf, weshalb eine belastbare Bestimmung der TOF möglich ist.

Um die Temperaturabhängigkeit der Aktivität vergleichen zu können, wird die scheinbare Aktivierungsenergie bestimmt. Die Aktivierungsenergien der verschiedenen Proben unterscheiden sich nur geringfügig und weisen Werte zwischen 79 und 86 kJ mol⁻¹ auf (Tab. 14). Hierbei ist keine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Metallbeladung oder der Synthesemethode erkennbar. In der Literatur werden an Ni-Katalysatoren

Aktivierungsenergien zwischen 54 und 106 kJ mol⁻¹ erhalten [48]. Weatherbee und Bartholomew [48] weisen darauf hin, dass die geringen Aktivierungsenergien durch eine Stofftransportlimitierung verursacht werden könnten. Weiter wird von diesen Autoren gezeigt, dass in verschiedenen belastbaren Untersuchungen Werte zwischen 80 - 86 kJ mol⁻¹ erhalten werden, welche genau mit der vorliegenden Untersuchung übereinstimmen.

Tabelle 14: Relative Umsatzänderung $\Delta X(\text{CO}_2)_{\text{LZV}}$ (Gleichung (37)) über sechs Stunden bei 300 °C, relative Umsatzänderung $\Delta \bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP1}}$ einer Wiederholungsmessung nach drei Stunden bei 265 °C - 285 °C (Gleichung (38)) und die scheinbare Aktivierungsenergie E_A (Gleichung (33)). Nach [217].

Probe	$\Delta X(\text{CO}_2)_{\text{LZV}}$ / rel.-%	$\Delta \bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP1}}$ / rel.-%	E_A / kJ·mol ⁻¹
30NI	3,3	-0,3	79,0
42NI	1,8	-1,2	81,1
61NI	0,4	-0,4	79,6
72NI	2,5	-1,0	81,7
81NI	0,7	-1,3	82,6
88NI	1,7	-2,4	83,6
14TI	2,1	-0,3	79,2
32TI	1,0	0,7	81,0
40TI	2,1	-0,8	81,2
18AF	5,1	-0,5	80,8
20AF*	0,1	-3,6	83,3
20AF*,b)	0,1	-3,4	86,1
30AF	4,4	-0,5	81,9
36AF	5,7	0,2	81,2
51CF*	-13,1	-22,4	-
57CF*	-2,5	-3,2	84,7
65CF*	0,0	-2,3	84,5
68CF	1,4	0,1	80,9
70CF	0,3	-2,4	80,5

*) Proben mit signifikanten w_{Na}

b) Wiederholungsmessung

In der folgenden Diskussion wird untersucht, von welchen mikroskopischen Eigenschaften die Aktivität abhängt. Als erstes wird der Einfluss von Metall-Träger-Wechselwirkungen analysiert. Je nach Metallbeladung und Herstellungsmethode werden verschiedene Ni-Spezies gebildet (F(NiO), G(NiO), T(Ni²⁺)- und O(Ni²⁺), Ni(Al)O_x). Die Ni-Partikel, welche aus den verschiedenen Spezies entstehen, sollten unterschiedliche Metall-Träger-Wechselwirkungen aufweisen.

Bei der 14TI-Probe entstehen die Ni-Partikel nahezu vollständig aus $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies. Durch die Reduktion der $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies sollten Ni-Partikel mit einem engen Kontakt zum Träger gebildet werden. Aufgrund des engen Kontakts sind diverse Metall-Träger-Wechselwirkungen möglich (elektronische Beeinflussung, durch den Träger induzierte Partikel-Morphologie, Metall-Träger-Grenzflächen-Effekte [34]). Da bei der 14TI-Probe die Ni-Partikel nahezu vollständig aus $T(Ni^{2+})$ - und $O(Ni^{2+})$ -Spezies entstehen und sich die nominelle TOF nicht deutlich von den anderen Proben unterscheidet, kann angenommen werden, dass Metall-Träger-Wechselwirkungen keinen deutlichen Einfluss auf die Aktivität haben (Abb. 52).

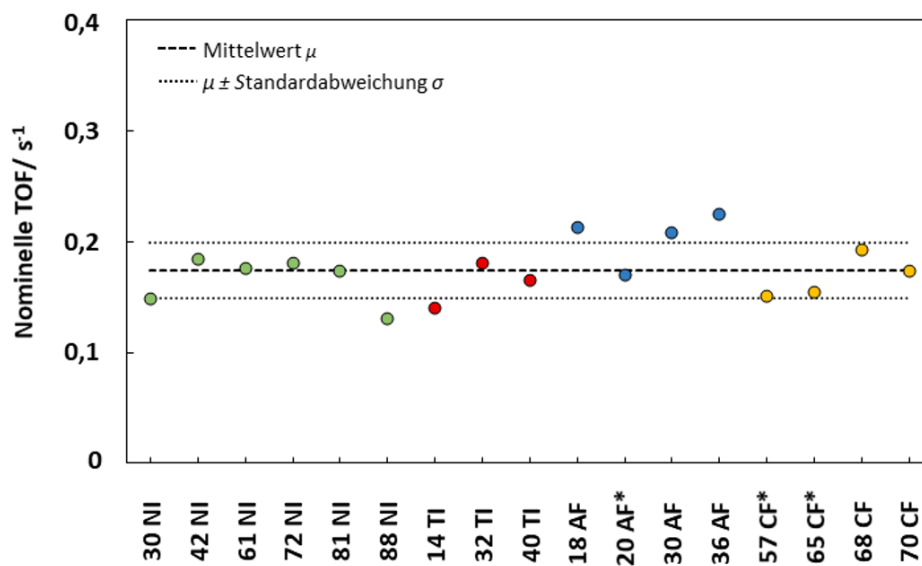


Abbildung 52: Nominelle TOF der verschiedenen Katalysatoren bei 300 °C, 2 bar und $\bar{X}(CO_2) = 30 \%$ (nominelle TOF = Bezug der umgesetzten CO_2 -Moleküle auf die Gesamtanzahl an Metall-Oberflächenatomen [35]); mittlere Abweichung der Messwerte: Faktor 1,3 (Mittelwert $\mu = 0,17 \text{ s}^{-1}$; gestrichelte Linie); Standardabweichung σ : $0,025 \text{ s}^{-1}$ (gepunktete Linie $\mu \pm \sigma$); maximale Abweichung der Messwerte: Faktor 1,7 (minimale TOF = $0,13 \text{ s}^{-1}$ (88NI), maximale TOF = $0,23 \text{ s}^{-1}$ (36AF)). Die Proben mit signifikantem Na-Massenanteil sind mit Sternsymbol (*) markiert (nach [217]).

Auch der geringe TOF-Unterschied zwischen den NI-Proben ist ein Argument für eine geringe Abhängigkeit zwischen der Aktivität und Metall-Träger-Wechselwirkungen. Bei den NI-Proben liegt ein deutlicher Ni-Anteil neben dem Träger als ungeträgertes Ni in Form von großen Ni-Partikeln vor (F(NiO)-Spezies). In Kapitel 7.6 wird gezeigt, dass der Anteil der Ni-Partikel neben dem Träger mit zunehmender Metallbeladung größer wird und bereits bei der 61NI-Probe ungefähr die Hälfte der Metall-Oberfläche durch die Ni-Partikel neben dem Träger verursacht wird. Eine Wechselwirkung zwischen dem Träger und den ungeträgerten Ni-

Partikeln kann ausgeschlossen werden. Weil sich die TOF nicht ändert, obwohl der Anteil der Ni-Partikel ohne Trägerkontakt größer wird, kann eine Beeinflussung der Aktivität durch Metall-Träger-Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.

Ribeiro et al. [35] geben in einem Review zur reproduzierbaren Messung von TOF in der Metallkatalyse an, dass Metall-Träger-Wechselwirkungen die TOF der reinen Metallkomponente um einen Faktor von bis zu 100 ändern können. Vance und Bartholomew [121] erklären in einer Untersuchung die um den Faktor 10 größere TOF eines Ni/TiO₂-Katalysators mit unterschiedlichen Metall-Träger-Wechselwirkungen (SMSI-Effekt). In der vorliegenden Untersuchung weist die TOF eine mittlere Abweichung um den Faktor 1,3 und eine maximale Abweichung um den Faktor 1,7 auf. Die Diskussion zeigt daher eindeutig, dass die TOF nicht von einer Wechselwirkung zwischen den Ni-Partikeln und dem γ -Al₂O₃-Träger bzw. den AlO_x-Partikeln beeinflusst wird.

Eine Möglichkeit ist auch, dass die Aktivität der Katalysatoren durch die Anwesenheit von Alkalimetall-Ionen beeinflusst wird. Die TOF der AF-Proben mit signifikantem w_{Na} (20AF) ist etwas geringer als die TOF der anderen AF-Proben. Bei den CF-Proben ist kein Trend der TOF in Abhängigkeit von w_{Na} zu erkennen. Da die TOFs der Proben mit signifikanten w_{Na} nicht deutlich von den anderen Proben abweichen, kann zumindest ein deutlicher Einfluss der Na⁺-Ionen auf die Aktivität ausgeschlossen werden.

Weiterhin könnte die Partikelgröße einen Einfluss auf die Aktivität haben. Es ist bekannt, dass die Aktivität in vielen Reaktionen erheblich von der Partikelgröße beeinflusst wird [34,136]. Wird die TOF gegen die Partikelgröße der verschiedenen Katalysatoren aufgetragen, ist keine Abhängigkeit zu erkennen (Abb. 53).

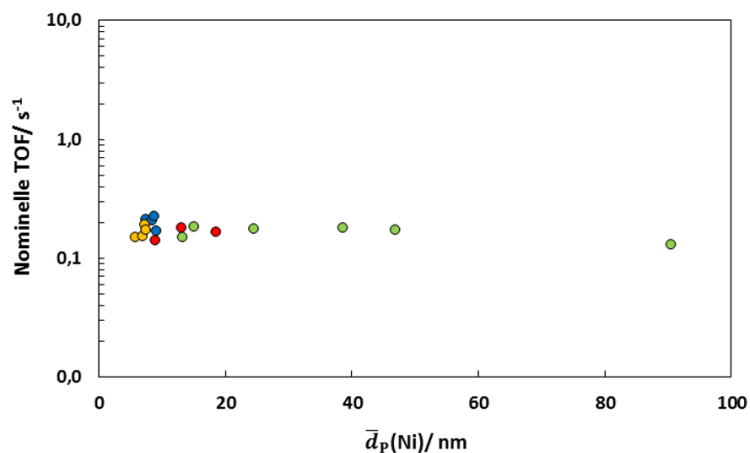


Abbildung 53: Logarithmische Auftragung der nominellen TOF gegen den mittleren Partikeldurchmesser.

Alle Eigenschaften, die sich mit der Partikelgröße ändern, scheinen demnach keinen Einfluss auf die Aktivität zu haben (Metall-Träger-Wechselwirkungen, Anzahl gering koordinierter Oberflächen-Atome, Metall-Träger-Grenzflächen). Die TOF in der CO₂-Methanisierung hängt demnach nur geringfügig von der Herstellungsmethode und Metallbeladung ab und ist deshalb als spezifische Eigenschaft der Metallkomponente Ni anzusehen.

Zur Klassifizierung der Strukturabhängigkeit von Reaktionen führten Nørskov et al. [40] kürzlich den „Grad der Strukturempfindlichkeit“ ein. Für die Bestimmung des Grades der Strukturempfindlichkeit werden die umgesetzten Moleküle pro Metall-Oberfläche normiert und gegen die inverse Partikelgröße doppel-logarithmisch aufgetragen. Je nachdem an welchen Oberflächen-Atomen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion abläuft, wird eine unterschiedliche Steigung erhalten. Anhand der Steigung (α) kann das aktive Zentrum identifiziert werden (vgl. Kap. 4.5.3.1). Die Steigung (α) definiert damit den Grad der Strukturempfindlichkeit. In Abbildung 54 werden die Messergebnisse der vorliegenden Arbeit nach der von Nørskov vorgeschlagenen Methode aufgetragen. Bei der Auftragung wird eine Steigung (α) von 0,05 erhalten. Hierdurch können die Terrassenatome als die aktiven Zentren der CO₂-Methanisierung identifiziert werden.

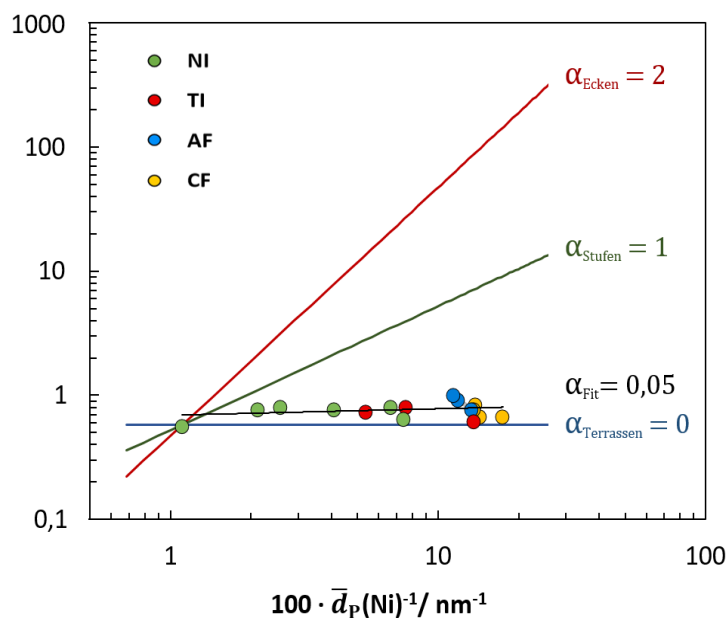


Abbildung 54: Bestimmung des Grades der Strukturempfindlichkeit (α) nach Nørskov et al. [40]: Doppel-logarithmische Auftragung der normierten Anzahl an umgesetzten CO₂-Molekülen pro Metall-Oberfläche pro Zeiteinheit gegen den inversen mittleren Partikeldurchmesser (nach [217]).

Die Auftragung belegt eindeutig, dass die Aktivität nicht von geometrischen Effekten wie dem Partikeldurchmesser abhängt. Demnach ist die CO₂-Methanisierung in in dieser Arbeit untersuchten Partikelgrößenbereich eine struktur-unempfindliche Reaktion mit einem Grad der Strukturempfindlichkeit von $\alpha = 0,05$. Die Auftragung in Abbildung 54 zeigt, dass sich die Aktivität im untersuchten Partikelgrößenbereich um ein bis zwei Größenordnungen ändern müsste, wenn Eckenatome, Stufenatome oder die Metall-Träger-Grenzfläche die aktiven Zentren darstellen würden. Dies ist ein starkes Argument dafür, dass die CO₂-Methanisierung an Ni in dieser Arbeit eine struktur-unempfindliche Reaktion ist. Die Annahme, dass jedes Metall-Oberflächenatom ein aktives Zentrum darstellt, ist somit gerechtfertigt, und die ermittelte nominelle TOF kann als die reale TOF der CO₂-Methanisierung angesehen werden.

Im Allgemeinen wird angenommen, dass die CO₂-Methanisierung eine struktur-empfindliche Reaktion ist. In der vorliegenden Untersuchung wird ein ausgeprägtes struktur-unempfindliches Verhalten beobachtet. Kürzlich wurden vier Untersuchungen veröffentlicht, welche einen Partikelgrößeneinfluss belegen sollen. Hierdurch stehen die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung im Widerspruch zu den aktuellen Veröffentlichungen. In der Literaturübersicht (Kap. 4.5.3.2) wird gezeigt, dass nur in zwei Untersuchungen belastbare Ergebnisse präsentiert werden [141,142]. Allerdings ist die Probenanzahl erheblich geringer als in der vorliegenden Untersuchung. Die vorliegende Arbeit ist die umfangreichste Untersuchung zur CO₂-Methanisierung an Ni-Katalysatoren, die zum derzeitigen Stand existiert. Mit vier verschiedenen Methoden werden 20 Katalysatoren hergestellt, welche einen großen Bereich an Metallbeladungen ($w_{Ni} = 14 - 88 \%$) und mittleren Partikeldurchmessern ($\bar{d}_p(Ni) = 5 - 91 \text{ nm}$) abdecken. Alle Katalysatoren werden gewissenhaft charakterisiert, wodurch belastbare Aussagen zur Metall-Oberfläche und der Partikelgröße möglich sind. Des Weiteren wird genau darauf geachtet, dass die TOF nicht durch unterschiedliche Umsätze, Wärmeeffekte oder durch eine Desaktivierung beeinflusst wird. Die vorliegende Untersuchung ist daher ein Beleg für die Strukturunempfindlichkeit der CO₂-Methanisierung an Ni-Al₂O₃-Katalysatoren mit Ni-Partikeln zwischen 5 und 91 nm.

Auch bei struktur-unempfindlichen Reaktionen sollten deutliche Unterschiede erhalten werden, da die TOF sehr empfindlich ist und von vielen Einflüssen abhängt. In verschiedenen Untersuchungen zur CO-Methanisierung wird eine Abweichung der TOF um den Faktor 4 als nicht signifikant erachtet [35,148]. Es muss deshalb überlegt werden, ob die ungewöhnlich hohe Übereinstimmung in der vorliegenden Untersuchung (mittlere Abweichung um den

Faktor 1,3; maximale Abweichung um den Faktor 1,7) aufgrund der exakten Messmethodik erhalten wird oder ob ein spezifischer Effekt vorliegt, der die Partikelgrößenabhängigkeit verdeckt. Es sind mehrere Effekte denkbar, die einen Partikelgrößeneffekt verdecken könnten.

Ein möglicher Effekt ist die Blockierung der Ecken-, Kanten- und Stufenatome durch AlO_x -Partikel. Im Folgenden wird dieser Effekt als Maskierungseffekt bezeichnet. Bei einer Blockierung ist die Anzahl zugänglicher Ecken-, Kanten- und Stufenatome nicht mehr von der Partikelgröße abhängig. In der Literatur existieren bisher keine Überlegungen zur Beeinflussung der Strukturabhängigkeit von Reaktionen durch AlO_x -Spezies. Unter Berücksichtigung neuer Veröffentlichungen muss allerdings die Frage geklärt werden, ob das struktur-unempfindliche Verhalten durch einen Maskierungseffekt verursacht wird. Zieliński [162] zeigt in einer älteren Veröffentlichung anhand einer thermodynamischen Betrachtung, dass sich AlO_x -Partikel bevorzugt an den gering koordinierten Ni-Oberflächenatomen bilden bzw. ablagern. Zank und Zieliński [186] betonen in einer neueren Untersuchung, dass der Einfluss der AlO_x -Partikel auf die Katalyse noch nicht verstanden ist. In neueren Untersuchungen wird mit verschiedenen Methoden (XPS, HR-TEM) nachgewiesen, dass sogar die Ni-Partikel von imprägnierten Al_2O_3 -Katalysatoren mit einer hohen Anzahl an AlO_x -Partikeln beschichtet sind (Kap.4.6.2) [75,179,180]. Demnach könnte tatsächlich bei allen Proben ein Maskierungseffekt vorliegen. In der folgenden Diskussion wird der Einfluss des Maskierungseffekts analysiert.

Bei der Charakterisierung der CF-Proben wird gezeigt, dass sich das $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Partikel ändert. Es ist anzunehmen, dass sich bei der Reduktion der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Partikel mit unterschiedlichen Al^{3+} -Anteilen eine unterschiedliche Anzahl an AlO_x -Partikeln auf der Ni-Oberfläche bildet. Hierdurch sollte eine unterschiedliche Anzahl an gering koordinierten Oberflächenatomen blockiert werden. Dass sich die TOF der Proben 57CF - 70CF nicht ändert, obwohl eine unterschiedliche Anzahl an AlO_x -Partikeln vorliegt, spricht gegen einen Maskierungseffekt. Es ist jedoch möglich, dass bereits eine geringe Menge an AlO_x -Partikeln zur Sättigung der Ecken-, Kanten-, Stufenatome ausreicht. Der Maskierungseffekt kann deshalb nicht vollständig anhand dieser Argumentation ausgeschlossen werden. Ein weiteres Argument gegen einen Maskierungseffekt ist jedoch, dass sich die TOF der NI-Proben nicht von den anderen Proben unterscheidet. Bei der Charakterisierung der NI-Proben wird gezeigt, dass Ni-Partikel neben dem Träger vorliegen. Weil diese Ni-Partikel keinen Trägerkontakt haben, sollte nur eine sehr geringere Anzahl an AlO_x -Partikeln auf der Ni-Oberfläche vorliegen. Mit zunehmender Metallbeladung nimmt der

Anteil der Ni-Partikel neben dem Träger zu. Dass sich die TOF der NI-Proben nicht ändert obwohl sich die Anzahl der Ni-Partikel neben dem Träger ändert und die TOF nicht von den anderen Proben abweicht, spricht gegen einen Maskierungseffekt.

Gegen einen Maskierungseffekt spricht auch, dass Vance und Bartholomew an einem Ni/SiO₂-Katalysator eine etwas geringere TOF als an einem Ni/Al₂O₃-Katalysator mit einer vergleichbaren Partikelgröße beobachten [121]. Bei imprägnierten Ni/SiO₂-Katalysatoren wurde bisher noch keine SiO_x-Spezies auf den Ni-Partikeln beobachtet [75]. Die gering koordinierten Oberflächenatome sollten bei dem Ni/SiO₂-Katalysator deshalb nicht blockiert vorliegen. Wäre die CO₂-Methanisierung eine struktur-empfindliche Reaktion, müsste die TOF an dem Ni/SiO₂-Katalysator deshalb deutlich größer sein.

Anhand der Auftragung in Abbildung 54 ist zu sehen, dass sich die TOF mit dem Partikeldurchmesser über mehrere Größenordnungen ändern sollte, wenn die CO₂-Methanisierung eine struktur-empfindliche Reaktion wäre. Für eine hohe Übereinstimmung der TOF, bei einer struktur-empfindlichen Reaktion, müsste immer genau die gleiche Anzahl an gering koordinierten Oberflächenatomen unblockiert vorliegen. Dies ist sehr unwahrscheinlich, da sich die AlO_x-Partikelanzahl und die Anzahl der Ni-Partikel ohne AlO_x-Spezies bei den verschiedenen Proben ändert. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Strukturabhängigkeit nicht von einem Maskierungseffekt verdeckt wird. Die Annahme, dass Terrassen-Atome die aktiven Zentren darstellen, ist daher die beste Erklärung für die exakte Übereinstimmung der TOF.

Weiterhin könnte gegen die vorliegende Untersuchung eingewendet werden, dass keine Katalysatoren mit Partikelgrößen kleiner als 5 nm untersucht werden. Eine Änderung der Ecken-, Kanten-, Stufenatom-Anzahl ist umso größer, je kleiner die Partikel werden [39]. Deshalb könnte es sein, dass sich die Anzahl der gering koordinierten Oberflächenatome bei den verschiedenen Proben nur geringfügig unterscheidet und deshalb keine signifikanten Unterschiede gemessen werden. Andersson et al. [42] (Nørskov-Gruppe) untersuchten die Strukturabhängigkeit der CO-Methanisierung mit Katalysatoren mit Partikelgrößen zwischen 19 - 54 nm. Mit den Katalysatoren der vorliegenden Untersuchung wird ein deutlich größerer Partikelgrößenbereich abgedeckt ($\bar{d}_p(\text{Ni}) = 5 - 91 \text{ nm}$). Anhand der doppel-logarithmischen Auftragung in Abbildung 54 wird deutlich, dass ein struktur-empfindliches Verhalten infolge eines geometrischen Effekts auch bei großen Partikeln erkennbar ist. Dies zeigt, dass mit dem Partikelgrößenbereich der vorliegenden Untersuchung belastbare Aussagen zur Strukturabhängigkeit möglich sind. Die Diskussion belegt somit, dass das struktur-unempfindliche Verhalten kein Artefakt eines speziellen Effekts ist.

Zusammenfassend belegt die vorliegende Untersuchung eindeutig, dass die CO₂-Methanisierung an Ni-Al₂O₃-Katalysatoren eine struktur-unempfindliche Reaktion ist. Es ist davon auszugehen, dass das struktur-unempfindliche Verhalten nicht durch einen Maskierungseffekt verursacht wird. Der Einfluss von geometrischen Effekten auf die Aktivität der CO₂-Methanisierung kann demnach ausgeschlossen werden. Als aktive Zentren werden die Terrassenatome identifiziert. Weiter wird gezeigt, dass andere Effekte wie Metall-Träger-Wechselwirkungen, Metall-Träger-Grenzfläche, AlO_x-Partikel oder Alkalimetall-Ionen die Aktivität nicht deutlich beeinflussen. Die Aktivität scheint deshalb eine spezifische Eigenschaft von Ni zu sein. Die Erkenntnis ist von hoher wissenschaftlicher Relevanz und hat eine wichtige Bedeutung für die Entwicklung industrieller Methanisierungskatalysatoren. Da die Aktivität nicht von der Partikelgröße oder anderen Effekten abhängt, ist der Umsatz nur von der Anzahl an aktiven Zentren pro Katalysatormasse abhängig. Anhand der vorliegenden Untersuchung kann daher die Metall-Oberfläche als die mikroskopische Eigenschaft identifiziert werden, welche den Umsatz an einem Katalysator determiniert. An dem Katalysator mit der größten Metall-Oberfläche sollte demnach der höchste Umsatz erhalten werden. Für die Herstellung von Katalysatoren mit einer möglichst hohen Raum-Zeit-Ausbeute müsste demnach die Metall-Oberfläche pro Katalysatorvolumen maximiert werden.

7.7.3 CO-Selektivität

Nachdem die katalytische Aktivität diskutiert wurde, wird im Folgenden die CO-Selektivität untersucht. Ein belastbarer Vergleich von Selektivitäten ist nur bei gleichem Umsatz möglich. Da für die Bestimmung der TOF ein konstanter Umsatz eingestellt wird, sind die Messergebnisse hervorragend für einen Vergleich der CO-Selektivität geeignet. Es wird nur die CO-Selektivität der verschiedenen Katalysatoren verglichen, da CO fast immer das einzige signifikante Nebenprodukt ist. Nur bei wenigen Proben wird eine signifikante Ethan-Selektivität beobachtet: 20AF ($\bar{S}(\text{C}_2\text{H}_6) = 1,3 \%$), 51CF ($\bar{S}(\text{C}_2\text{H}_6) = 3,2 \%$), 57CF ($\bar{S}(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,7 \%$) und 65CF ($\bar{S}(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,4 \%$).

Ein Vergleich der CO-Selektivität zeigt, dass an fast allen Proben eine konstante CO-Selektivität erhalten wird. Nur an den Proben 20AF und 51CF - 65CF wird eine höhere CO-Selektivität beobachtet (Abb. 55). Es stellt sich die Frage, wodurch die unterschiedliche CO-Selektivität verursacht wird. Die CO-Selektivität an den Proben 51CF - 65CF unterscheidet sich deutlich, obwohl die Partikelgröße annähernd gleich ist. Auch die CO-Selektivität der 20AF-Probe weicht deutlich von den anderen AF- Proben ab, obwohl alle AF-Proben eine vergleichbare Partikelgröße aufweisen. Demnach hat die Partikelgröße keinen Einfluss auf die CO-Selektivität.

Auffällig ist, dass nur an den Proben mit einem signifikanten Na-Massenanteil w_{Na} eine höhere CO-Selektivität erhalten wird. In Abbildung 55 wird die CO-Selektivität deshalb gegen w_{Na} aufgetragen. Es zeigt sich eindeutig, dass die CO-Selektivität mit w_{Na} annähernd linear zunimmt. Bei der Diskussion der TOF wird gezeigt, dass die Na^+ -Ionen keinen deutlichen Einfluss auf die TOF besitzen. Demnach beeinflusst w_{Na} nur die CO-Selektivität. Dies ist das erste Mal, dass der Einfluss von Natrium-Ionen auf die Selektivität der CO_2 -Methanisierung erkannt wird.

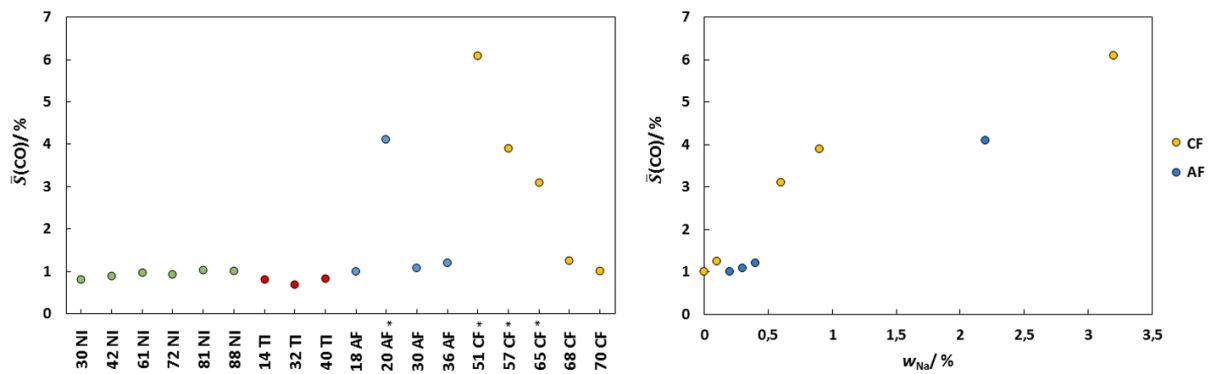


Abbildung 55: Mittlere CO-Selektivität ($\bar{S}(\text{CO})$) der verschiedenen Proben bei 300 °C, 2 bar und einem mittleren CO_2 -Umsatz von 30 %. Die Proben mit signifikantem w_{Na} sind mit Sternsymbol (*) markiert (links). Abhängigkeit zwischen $\bar{S}(\text{CO})$ und w_{Na} (rechts) (nach [217]).

Nachdem die Ursache für die höhere CO-Selektivität erkannt ist, stellt sich die Frage, weshalb die Na^+ -Ionen zu einer höheren CO-Selektivität führen. Im Mechanismus der CO_2 -Methanisierung wird angenommen, dass CO_2 zu CO umgesetzt wird und CO anschließend nach dem Mechanismus der CO-Methanisierung zu CH_4 hydriert wird. Aufgrund der annähernd konstanten TOF scheinen die Na^+ -Ionen keinen Einfluss auf die CO_2 -Umsetzung zu haben. Demnach wird eine höhere CO-Selektivität erhalten, da die Na^+ -Ionen die weitere Umsetzung von CO zu CH_4 unterdrücken. Für die Unterdrückung der CO-Methanisierung sprechen auch die wenigen Untersuchungen, die zum Einfluss von Na^+ -Ionen in der CO-Methanisierung existieren. Huang und Richardson [236] beobachten bei einem imprägnierten Ni/Alumosilikat-Katalysator einen promotierenden Effekt von Na^+ -Ionen bis $w_{\text{Na}} = 0,3 \%$. Bei höheren Massenanteilen haben die Na^+ -Ionen einen inhibierenden Effekt. Krussinik et al. [237] beobachten bei co-gefällten Katalysatoren nur einen inhibierenden Effekt von Na^+ -Ionen. In beiden Untersuchungen wird darauf hingewiesen, dass keine eindeutige Erklärung für die Unterdrückung der Methanisierung gegeben werden kann.

Im Folgenden soll deshalb überlegt werden, durch welche Eigenschaftsänderung die höhere CO-Selektivität von den Na^+ -Ionen verursacht wird. Aufgrund fehlender Untersuchungen zur physikalisch-chemischen Wechselwirkung zwischen Na^+ -Ionen und Ni-Oberflächen muss auf Untersuchungen mit K^+ -Ionen zurückgegriffen werden. Es ist anzunehmen, dass K^+ -Ionen einen ähnlichen Effekt wie Na^+ -Ionen aufweisen. In einer TPD/TPSR-Untersuchung zeigen Zank und Zielinski, dass K^+ -Ionen auf einem Ni/ Al_2O_3 -Katalysator zu einer stärkeren CO-Adsorption führen. Des Weiteren wird eine schwierigere Hydrierung des adsorbierten CO und des adsorbierten Kohlenstoffs beobachtet. Dieser Effekt wird von Zank und Zieliński [164] nicht direkt erklärt, kann aber mit anderen Untersuchungen verstanden werden: Mittels XPS wird gezeigt, dass K^+ -Ionen über eine Ni-O-K-Spezies zu einer höheren Elektronendichte an der Ni-Oberfläche führen [238]. Eine höhere Elektronendichte an der Ni-Oberfläche sollte zu einer höheren Bindungsenergie des adsorbierten CO und des adsorbierten Kohlenstoffs führen [40]. Hierdurch kann die erschwerte Hydrierung von Kohlenstoff erklärt werden. Aufgrund des höheren Elektronentransfers von der Ni-Oberfläche in das antibindenden π^* -CO-Orbital sollten die Na^+ -Ionen zu einer Schwächung der C-O-Bindung führen. Tatsächlich wird auf mit K^+ -Ionen promotierten Ni-Oberflächen eine erleichterte CO-Dissoziation beobachtet [164].

Nach dem klassischen Mechanismus der CO-Methanisierung ist die direkte CO-Dissoziation der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt (vgl. Kap. 4.4). Dass die CO-Methanisierung von Na^+ -Ionen unterdrückt wird, ist deshalb unverständlich. Die schwierigere CO-Hydrierung in Anwesenheit von K^+ -Ionen und die Unterdrückung der CO-Methanisierung durch die Erhöhung des w_{Na} stehen im Widerspruch zum klassischen Mechanismus. Der Widerspruch kann mit den Erkenntnissen von neueren theoretischen Untersuchungen verstanden werden. Es wird gezeigt, dass die Aktivierungsenergie der direkten CO-Dissoziation deutlich höher ist als die Aktivierungsenergie der CO-Desorption [42]. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die C-O-Bindungsspaltung über ein COH-Intermediat abläuft (H-assistierte Dissoziation). In Untersuchungen der Oberflächenwissenschaft wird beobachtet, dass die dissoziative Adsorption von Wasserstoff an Ni(100)- und Ni(111)-Oberflächen durch Kalium abnimmt und der H-Bedeckungsgrad deutlich erniedrigt wird [239]. In der DFT-Untersuchung von Andersson et al. [42] wird gezeigt, dass der COH-Reaktionsweg mit abnehmenden H-Bedeckungsgraden unterdrückt wird. Die Unterdrückung der CO-Methanisierung kann demnach dadurch erklärt werden, dass die Na^+ -Ionen zu einem geringeren H-Bedeckungsgrad führen. Dies erklärt aber nicht, warum gleichzeitig kein Einfluss auf die CO_2 -Umsetzung vorliegt. Im Allgemeinen wird akzeptiert, dass die OC-O-Bindungsspaltung nicht limitierend

ist und bereits bei niedrigeren Temperaturen als die C-O-Bindungsspaltung abläuft [164]. In der Untersuchung von Zank und Zieliński [164] ist zu sehen, dass O_a leichter als CO_a oder C_a hydriert wird und dass die K^+ -Ionen die Hydrierung von O_a nicht beeinflussen. Demnach wird die CO_2 -Umsetzung durch den geringeren H-Bedeckungsgrad infolge der Na^+ -Ionen nicht beeinflusst, weil die OC-O-Bindungsspaltung nicht limitiert ist und das entstehende O_a am leichtesten hydriert wird.

In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, dass die CO-Selektivität an Ni- Al_2O_3 -Katalysatoren nicht durch Metall-Träger-Wechselwirkungen oder die Partikelgröße beeinflusst wird. Die CO-Selektivitäten werden demnach nur durch die unterschiedlichen Werte von w_{Na} verursacht. Je nach Herstellungsmethode, Reinheit des Al_2O_3 -Trägers, Reinheit des $Ni(NO_3)_2$ -Präkursors, dem Demineralisierungsgrad des verwendeten Wassers und der Waschprozedur kann sich w_{Na} unterscheiden. Die Erkenntnis, dass w_{Na} die CO-Selektivität beeinflusst, hat eine wichtige Bedeutung für die Herstellung von Methanisierungskatalysatoren. In der Untersuchung der Zusammensetzung wird gezeigt, dass die Waschprozedur einen erheblichen Einfluss auf w_{Na} hat und dass sich die Entfernbarekeit der Na^+ -Ionen bei den verschiedenen Proben unterschiedlich ist. In der industriellen Herstellung von Ni-Katalysatoren für die CO_2 -Methanisierung muss deshalb darauf geachtet werden, dass die Waschprozedur ausreichend ist, um die Na^+ -Ionen möglichst vollständig von der Probe zu entfernen.

Zusammenfassend kann die höhere CO-Selektivität durch einen Anstieg von w_{Na} wie folgt erklärt werden: Die Na^+ -Ionen erniedrigen den H-Bedeckungsgrad. Die CO_2 -Umsetzung wird hierdurch nicht deutlich beeinflusst, weshalb gleich viele CO-Moleküle auf der Ni-Oberfläche gebildet werden. Durch den geringeren H-Bedeckungsgrad wird jedoch weniger CO über die H-assistierte CO-Dissoziation umgesetzt. Die nicht umgesetzten CO-Moleküle desorbieren und erhöhen dadurch die CO-Selektivität.

7.7.4 Reaktionstechnische Untersuchung

Nachdem die katalytischen Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene untersucht worden sind, werden die makroskopischen Eigenschaften des Katalysators untersucht. Hierbei liegt der Fokus nicht mehr auf den umgesetzten Molekülen pro aktiven Zentren, sondern auf dem Umsatz pro Katalysatormasse. Zur reaktionstechnischen Bewertung werden die Umsätze an den verschiedenen Katalysatoren bei einer konstanten modifizierten Verweilzeit bestimmt. Weil die Reaktionstemperaturen der bisher veröffentlichten PtG-Prozesskonzepte zwischen 250 und 400 °C liegen [16,17], werden die Umsätze in diesem Temperaturbereich bestimmt (Abb. 56).

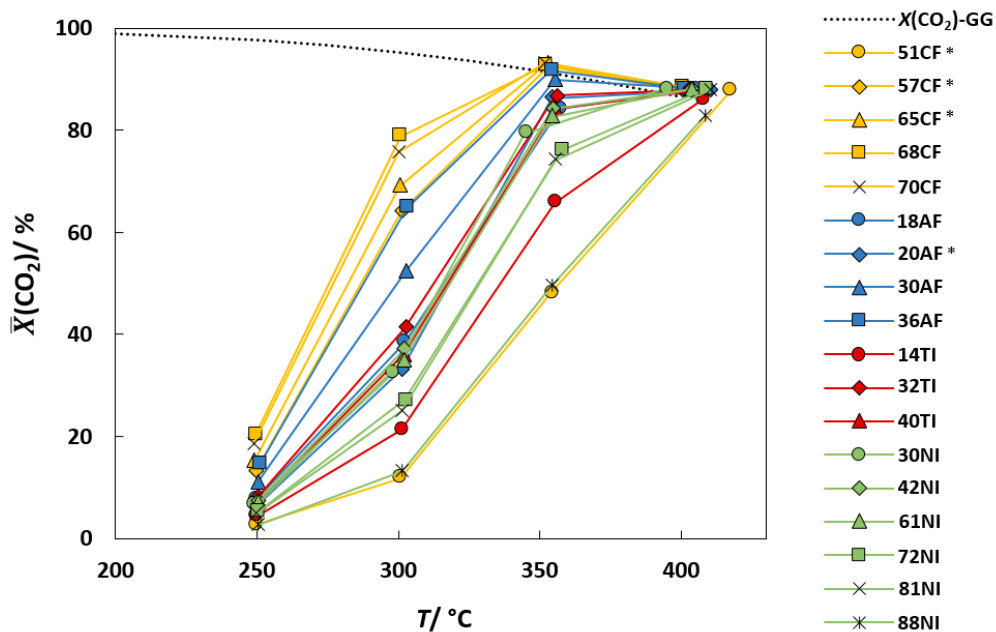


Abbildung 56: Mittlerer CO_2 -Umsatz ($\bar{X}(\text{CO}_2)$) an den verschiedenen Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur bei 2 bar und einer modifizierten Verweilzeit τ_{mod} von $49,5 \text{ kg s m}^{-3}$ (nach [217]). Gleichgewichtsumsatz $X(\text{CO}_2)$ -GG nach [14,30].

Zuerst fällt auf, dass der mittlere Umsatz bei 350 und 400 °C geringfügig höher als der berechnete Gleichgewichtsumsatz ist. Der Unterschied wird vermutlich dadurch verursacht, dass anhand der empirischen Gleichgewichtskonstanten von Aparicio ein etwas zu geringer Gleichgewichtsumsatz berechnet wird [30]. Die mit einer thermodynamischen Modellierung ermittelten Gleichgewichtsumsätze von Gao et al. [28] sind etwas höher als die mit der empirischen Gleichgewichtskonstanten berechneten Gleichgewichtsumsätze. Allerdings wurden von Gao et al. keine Gleichgewichtsumsätze für 2 bar berechnet.

An den NI- und TI-Proben folgt der mittlere Umsatz dem Trend: $\bar{X}(\text{CO}_2) = 14\text{TI} < 40\text{TI} < 32\text{TI}$; $\bar{X}(\text{CO}_2) = 88\text{NI} < 81\text{NI} < 72\text{NI} < 30\text{NI} \approx 42\text{NI} \approx 61\text{NI}$. Der Trend des mittleren Umsatzes folgt dem Trend der Ni-Oberfläche der Katalysatoren. Diese Beobachtung lässt sich mit den Erkenntnissen der katalytischen Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene verstehen. In Kap. 7.7.2 wird gezeigt, dass sich die TOF an den NI- und TI-Proben fast nicht unterscheidet. Weil an den aktiven Zentren gleich viele CO_2 -Moleküle umgesetzt werden, sollten die verschiedenen Umsätze durch die unterschiedliche Anzahl an aktiven Zentren pro Katalysatormasse verursacht werden. Weiter wird in der Untersuchung der katalytischen Aktivität gezeigt, dass die Terrassen-Atome die aktiven Zentren darstellen. Die Anzahl der Terrassen-Atomen pro Katalysatormasse ist proportional zur Metall-Oberfläche des Katalysators [41,42]. Demnach folgt der mittlere Umsatz dem Trend der Metall-Oberfläche, da an den aktiven Zentren gleich viele Moleküle umgesetzt werden und die Metall-Oberfläche proportional zur Anzahl der aktiven Zentren ist.

Die größten mittleren Umsätze werden an den co-gefällten Proben 65CF - 70CF erhalten, da diese Proben die größten Metall-Oberflächen und damit die größte Anzahl an aktiven Zentren pro Katalysatormasse aufweisen. Werden die co-gefällten Proben verglichen, ergibt sich folgender Trend: $\bar{X}(\text{CO}_2) = 51\text{CF} < 57\text{CF} < 65\text{CF} < 70\text{CF} \approx 68\text{CF}$. Ausgenommen der Proben 68CF und 70CF folgt der mittlere Umsatz dem Trend der Metall-Oberfläche. Die 70CF-Probe weist eine größere Ni-Oberfläche als die 68CF Probe auf, allerdings ist auch die TOF der 70CF-Probe geringer. Bei den aufgefällten Proben zeigt sich ein ähnliches Phänomen. Der mittlere Umsatz an den aufgefällten Proben folgt dem Trend: $\bar{X}(\text{CO}_2) = 18\text{AF} \approx 20\text{AF} < 30\text{AF} < 36\text{AF}$. Die 18AF-Probe hat zwar eine etwas kleinere Ni-Oberfläche als die 20AF-Probe, weist aber eine etwas größere TOF als 20AF-Probe auf. Aus diesem Grund wird an der 18AF-Probe ein höherer Umsatz erhalten. Die Diskussion zeigt, dass der mittlere Umsatz an Proben, die mit derselben Synthesemethode hergestellt werden, dem Trend der Metall-Oberfläche folgt. Eine Abweichung tritt nur auf, wenn ein geringer Unterschied zwischen den Ni-Oberflächen vorliegt und die TOFs an dem Katalysator mit der größeren Metall-Oberfläche etwas kleiner ist.

Zur anschaulichen Darstellung der Abhängigkeit des Umsatzes von der Metall-Oberfläche werden die mittleren Umsätze bei 300 °C gegen die Metall-Oberflächen aufgetragen (Abb. 57). Die Temperatur von 300 °C wird gewählt, da die TOF in der Untersuchung der katalytischen Aktivität bei 300 °C bestimmt wird. Bei 250 °C wird jedoch ein nahezu identisches Verhalten beobachtet, weil aufgrund der ähnlichen

Aktivierungsenergien eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit der Aktivität vorliegt. Es ist eine lineare Abhängigkeit zwischen dem mittleren Umsatz und der Metall-Oberfläche zu erkennen. Die lineare Abhängigkeit bestätigt, dass der mittlere Umsatz hauptsächlich von der Anzahl an aktiven Zentren pro Katalysatormasse bestimmt wird. Es liegt allerdings keine ideale lineare Korrelation vor, da sich die TOF der verschiedenen Katalysatoren geringfügig unterscheidet. Werden nur die Trägerkatalysatoren betrachtet, wird eine höhere Korrelation ($R_{300\text{ °C}}^2 = 0,95$; $R_{250\text{ °C}}^2 = 0,95$) erhalten als wenn die co-gefällten Proben mit einbezogen werden ($R_{300\text{ °C}}^2 = 0,89$; $R_{250\text{ °C}}^2 = 0,90$).

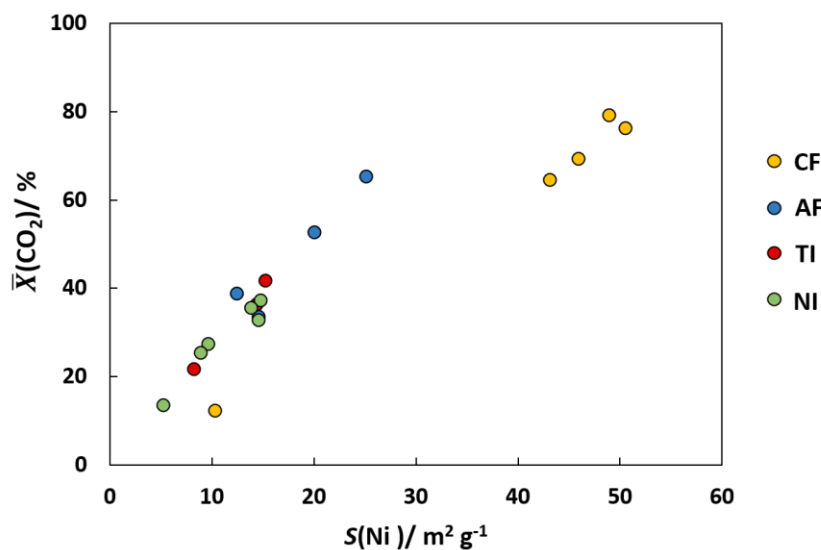


Abbildung 57: Darstellung der Abhängigkeit zwischen dem mittleren Umsatz ($\bar{X}(\text{CO}_2)$) und der Ni-Oberfläche ($S(\text{Ni})$) der verschiedenen Proben bei 300 °C. Lineare Anpassung der Trägerkatalysatoren: $R_{300\text{ °C}}^2 = 0,95$ und aller Katalysatoren: $R_{300\text{ °C}}^2 = 0,89$ (51CF-Probe wird aufgrund der starken Desaktivierung nicht berücksichtigt) (nach [217]).

Die auffälligste Abweichung ist, dass an den Proben 36AF und 57CF ein ähnlicher Umsatz erhalten wird, obwohl die 36AF-Probe eine deutlich geringere Metall-Oberfläche aufweist ($\Delta S(\text{Ni}) = 42\%$). Eine Erklärung hierfür ist, dass an der 36AF-Probe die größte TOF der vorliegenden Arbeit bestimmt wird, während an der 57CF-Probe einer der kleinsten TOF-Werte ermittelt wird ($\Delta \text{TOF} = 33\%$, Faktor 1,5). Die relative Abweichung der Metall-Oberfläche entspricht ungefähr der relativen TOF-Abweichung ($\Delta S(\text{Ni}) = 42\%$, $\Delta \text{TOF} = 33\%$). Deshalb ist der Unterschied des Umsatzes vermutlich auf den Unterschied der TOF zurückzuführen. Weiter ist zu sehen, dass an den Proben 65CF - 70CF unterschiedliche Umsätze erhalten werden, obwohl ähnliche Metall-Oberflächen vorliegen. Bei den co-gefällten Proben stimmen die Umsatzunterschiede noch deutlicher mit den relativen Unterschieden der

TOF überein. Diese Beobachtung der reaktionstechnischen Untersuchung führt zu einer wichtigen Erkenntnis: Geringe Unterschiede auf der mikroskopischer Ebene (TOF) führen aufgrund der großen Anzahl an aktiven Zentren zu nicht vernachlässigbaren Unterschieden auf der makroskopischer Ebene (Umsatz pro Katalysatormasse).

Als Zwischenfazit der katalytischen Untersuchung auf makroskopischer Ebene kann zusammenfassend festgestellt werden, dass der mittlere Umsatz linear von der Metall-Oberfläche abhängt, auch wenn keine ideale lineare Korrelation vorliegt. Dies belegt, dass die Metall-Oberfläche die mikroskopische Eigenschaft ist, von welcher der Umsatz abhängt. Für eine erste Abschätzung der Reaktorgröße kann diese Erkenntnis hilfreich sein, da die Kinetik eines bestimmten Katalysators auf die Metall-Oberfläche bezogen und die Kinetik auf andere Ni-Al₂O₃-Katalysatoren übertragen werden kann. Die Übertragung der Kinetik kann selbstverständlich nur als erste Abschätzung angesehen werden, da die lineare Korrelation zwischen Umsatz und Metall-Oberfläche nur ein Bestimmtheitsmaß von $R^2_{300\text{ °C}} = 0,89$ aufweist. Bei einer Kinetik-Übertragung zwischen verschiedenen Trägerkatalysatoren sollte eine höhere Genauigkeit erhalten werden, weil die Korrelation zwischen Umsatz und Metall-Oberflächen hier ein größeres Bestimmtheitsmaß aufweist ($R^2_{300\text{ °C}} = 0,95$).

In Abbildung 58 werden die mittleren Umsätze gegen die Metallbeladung der Katalysatoren aufgetragen. Da der Umsatz linear von der Metall-Oberfläche abhängt, sollte die Auftragung der mittleren Umsätze gegen die Metallbeladung den Trend repräsentieren, wie effektiv das Ni bei den verschiedenen Katalysatoren genutzt wird. Im Fall der imprägnierten Proben führt eine Erhöhung der Metallbeladung zu keinem höheren Umsatz, weil die Dispersion mit zunehmender Metallbeladung deutlich abnimmt. Aus diesem Grund bleibt der Umsatz an den NI-Proben mit zunehmender Metallbeladung konstant und nimmt bei Metallbeladungen über 61 % sogar ab. In Bezug auf die Maximierung des Umsatzes pro Katalysatormasse ist eine Erhöhung der Metallbeladung über 30 % bei den Imprägnierungsmethoden nicht zielführend. Mit der AF- und der CF-Methode bleibt die Dispersion auch bei hohen Metallbeladungen nahezu konstant. Eine Erhöhung der Metallbeladung stellt bei den Fällungsmethoden deshalb eine geeignete Strategie zur Maximierung des Umsatzes pro Katalysatormasse dar.

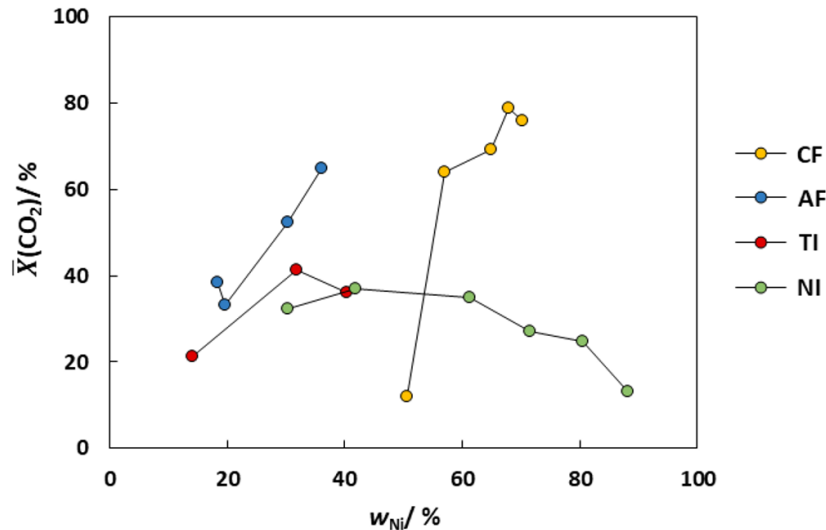


Abbildung 58: Auftragung des mittleren Umsatzes ($\bar{X}(\text{CO}_2)$) gegen die Metallbeladung (w_{Ni}) bei 300 °C (nach [217]).

Neben dem Umsatz ist die Selektivität zur Bewertung der Katalysatoren für die Anwendung wichtig. An den Proben, welche keinen signifikanten Na-Massenanteil w_{Na} aufweisen, wird eine geringe CO-Selektivität erhalten (Abb. 59). Die 88NI-Probe stellt hierbei eine Ausnahme dar. An der 88NI-Probe wird eine höhere CO-Selektivität erhalten, obwohl die Probe keinen signifikanten Na-Massenanteil aufweist. Die Abweichung könnte dadurch verursacht werden, dass an der 88NI-Probe ein deutlich geringerer Umsatz als an den anderen Proben ohne signifikanten w_{Na} erhalten wird. Bei den Proben mit $w_{\text{Na}} \approx 0$ ist keine deutliche Temperaturabhängigkeit zu beobachten: Zwischen 250 und 300 °C ist die CO-Selektivität nahezu konstant und durchläuft bei 350 °C teilweise ein Minimum. Bei 400 °C nimmt die CO-Selektivität wieder leicht zu. Dies liegt daran, dass der Gleichgewichtsumsatz erreicht wird und die Gleichgewichtszusammensetzung auch einen geringen CO-Anteil beinhaltet (Zunahme der endothermen RWGS-Reaktion). An den Proben mit signifikantem w_{Na} ist eine deutliche CO-Selektivität zu beobachten. Die CO-Selektivität folgt hierbei dem Trend an w_{Na} ($\bar{S}(\text{CO})$: 51CF > 20AF > 57CF > 65CF). Bei den Proben mit signifikantem Na-Massenanteil nimmt die CO-Selektivität mit zunehmender Temperatur deutlich ab.

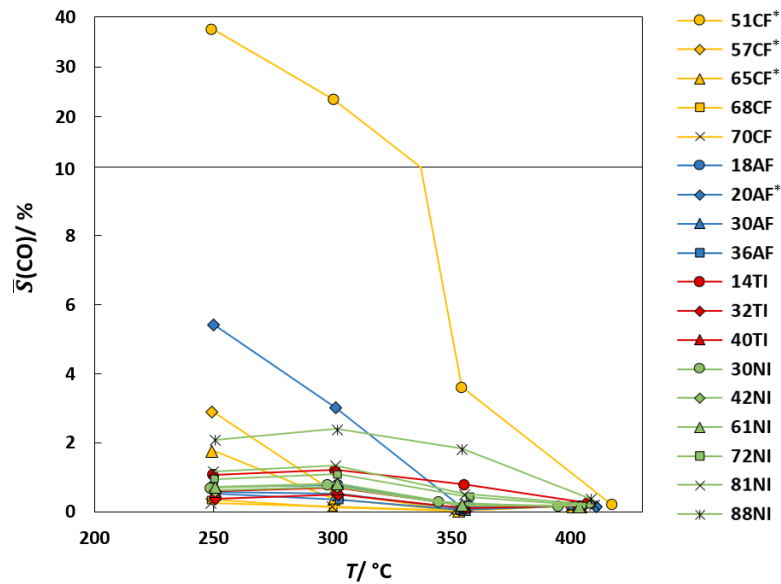


Abbildung 59: Mittlere CO-Selektivität ($\bar{S}(\text{CO})$) der verschiedenen Katalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur bei 2 bar und einer modifizierten Verweilzeit τ_{mod} von $49,5 \text{ kg s m}^{-3}$.

In der vorangegangenen Diskussion wird gezeigt, dass sich die Umsätze deutlich unterscheiden, während die Selektivitäten der Proben mit $w_{\text{Na}} \approx 0$ annähernd konstant sind. Die Unterschiede der Massen-Zeit-Ausbeuten sind deshalb vor allem auf die unterschiedlichen Umsätze zurückzuführen. Da der Umsatz linear von der Ni-Oberfläche abhängt, stimmen die Unterschiede der Massen-Zeit-Ausbeuten relativ gut mit dem Trend der Ni-Oberfläche überein (Abb. 60). Die reaktionstechnische Untersuchung bestätigt somit die Annahme, dass für eine möglichst hohe Massen-Zeit-Ausbeute die Metall-Oberfläche der Katalysatoren maximiert werden muss.

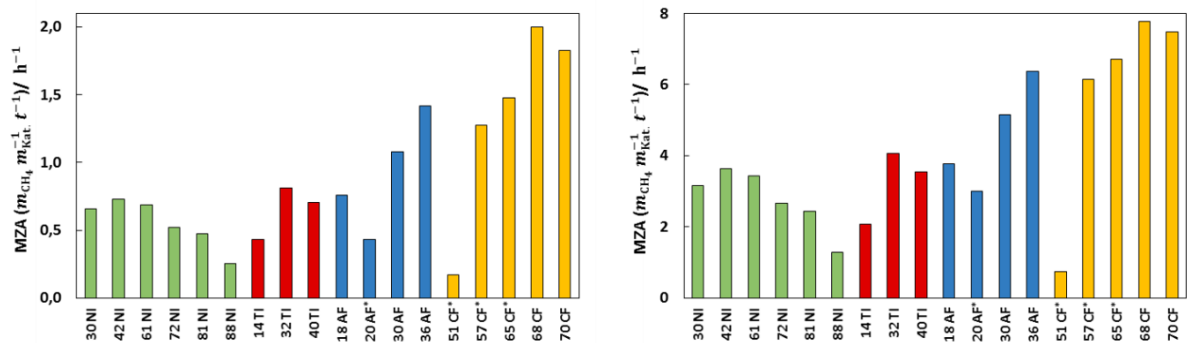


Abbildung 60: Massen-Zeit-Ausbeute MZA der verschiedenen Katalysatoren bei 250 °C (links), 300 °C (rechts), 2 bar und $49,5 \text{ kg s m}^{-3}$. Die Proben mit signifikantem Na-Massenanteil sind mit Sternsymbol (*) markiert (nach [217]).

Der geringe Unterschied der Massen-Zeit-Ausbeute zwischen den Proben 36AF und 65CF ist auf den geringen Unterschied der TOF zurückzuführen und wurde bereits bei der Umsatz-Metall-Oberflächen-Abhängigkeit diskutiert. Die 57CF-Probe weist bei 250 °C sogar eine geringere Massen-Zeit-Ausbeute als die 36AF-Probe auf, da zusätzlich zur geringeren TOF auch eine höhere CO-Selektivität vorliegt. Bei 300 °C ist die CO-Selektivität an der 57CF-Probe deutlich geringer, weshalb auch der Unterschied zur 36AF-Probe geringer wird. Zwischen der 36AF- und der 68CF-Probe liegt bei 250 °C noch ein deutlicher Unterschied von 29 % vor. Bei 300 °C ist der Unterschied deutlich geringer (18 %), vermutlich weil der Umsatz an der 68CF-Probe näher am Gleichgewichtsumsatz liegt. Je näher der Umsatz am Gleichgewichtsumsatz liegt, umso kleiner wird die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit [31]. Aus diesem Grund wird der Unterschied zwischen den Massen-Zeit-Ausbeuten der 36AF- und 68CF-Probe bei 300 °C geringer.

Ein wichtiges Ziel der Katalysatorentwicklung ist die Maximierung der Massen-Zeit-Ausbeute des Katalysators. Für eine Verringerung der Reaktorgröße bei einer konstanten Anlagenkapazität ist allerdings die Raum-Zeit-Ausbeute die entscheidende Größe. Zur industriellen Anwendung sind Katalysatoren mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten interessant, da kleinere Reaktoren in der Regel ökonomisch günstiger sind [47]. Um die Katalysatoren für eine industrielle Anwendung zu bewerten, wird die Schüttdichte des Katalysatorbetts ermittelt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 15 aufgeführt. Aufgrund der ungenauen experimentellen Bestimmung der Schüttdichte kann die Raum-Zeit-Ausbeute nur grob abgeschätzt werden (vgl. Kap. 6.3.1). Es werden nur die Schüttdichten des besten Trägerkatalysators (36AF) und des besten co-gefällten Katalysators (68CF) bestimmt. Die Schüttdichte des co-gefällten Katalysators ist deutlich höher als die des Trägerkatalysators. Für eine festgelegte Anlagenkapazität ist mit dem co-gefällten Katalysator deshalb ein halb so großer Reaktor wie bei dem besten Trägerkatalysator möglich.

Tabelle 15: Schüttdichte und die daraus berechnete Raum-Zeit-Ausbeute RZA der 36AF- und 68CF-Probe bei $T = 300$ °C, $p = 2$ bar und $\tau_{\text{mod}} = 49,5$ kg s m⁻³.

Probe	Schüttdichte/ g cm ⁻³	RZA/ kg dm ³ h ⁻¹
36AF	0,8	4
68CF	1,4	8

Im Allgemeinen liegen die Raum-Zeit-Ausbeuten von industriell etablierten Prozessen mit heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen zwischen $1 - 10 \text{ kg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ [240]. Die ermittelten RZA bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und 2 bar liegen daher im Bereich von realen industriellen Prozessen. Da die (absoluten) Drücke der bisher veröffentlichten PtG-Konzepte zwischen 9 und 16 bar liegen [12,13,16], sollte die RZA aufgrund des höheren Drucks sogar noch weiter zunehmen [31]. Neben der Raum-Zeit-Ausbeute und der Selektivität ist die Stabilität für die industrielle Anwendung der Katalysatoren wichtig. Die Stabilität der Katalysatoren wird im nächsten Kapitel untersucht.

Zusammenfassend zeigt die reaktionstechnische Untersuchung, dass die Herstellungsmethode einen wichtigeren Einfluss als die Metallbeladung hat: An den co-gefällten Proben werden deutlich höhere Umsätze als an den imprägnierten Proben mit vergleichbaren Metallbeladungen erhalten. Eine Erhöhung der Metallbeladung ($w_{\text{Ni}} > 30 \%$) ist als Strategie zur Maximierung des Umsatzes nur dann geeignet, wenn die Katalysatoren mit der Auffällungs- und der Co-Fällungsmethode hergestellt werden. Dieses Verhalten wird durch eine mikroskopische Interpretation erklärt: Es wird gezeigt, dass die Ni-Oberfläche die mikroskopische Eigenschaft ist, welche darüber bestimmt, wie hoch der Umsatz und die Massen-Zeit-Ausbeute an den Katalysatoren ist. Nur bei der AF- und der CF-Methode führt eine Zunahme der Metallbeladung ($w_{\text{Ni}} > 30 \%$) zu einer größeren Ni-Oberfläche. Hierdurch wird das katalytische Verhalten der verschiedenen Katalysatoren verständlich. Weiter wird eine lineare Abhängigkeit zwischen den Umsätzen und der Ni-Oberfläche beobachtet. Allerdings treten aufgrund der großen Ni-Oberfläche schon bei geringen TOF-Unterschieden nicht vernachlässigbare Abweichungen vom linearen Verhalten auf. Durch die lineare Abhängigkeit kann eine auf die Metall-Oberfläche bezogene Kinetik auf andere Ni- Al_2O_3 -Katalysatoren übertragen werden. Die Übertragung zwischen den verschiedenen Trägerkatalysatoren sollte zu genaueren Ergebnissen führen, da an den Trägerkatalysatoren eine höhere lineare Korrelation vorliegt. Bei den Trägerkatalysatoren werden der höchste Umsatz und die höchste Massen-Zeit-Ausbeute an 36AF erhalten, bei den co-gefällten Proben an 68CF. 68CF weist eine deutlich höhere Raum-Zeit-Ausbeute als 36AF auf. Aus diesem Grund ist mit dem 68CF-Katalysator ein kleinerer Reaktor bei einer gleichen Anlagenkapazität möglich. Bezogen auf die katalytischen Eigenschaften ist also 68CF der am besten geeignete Katalysator.

7.8 Desaktivierung

7.8.1 Desaktivierung während der reaktionstechnischen Messung

Zur Überprüfung, ob die Katalysatoren während der reaktionstechnischen Messung desaktivieren, wird der Umsatz eines Wiederholungspunktes bei 300 °C bestimmt ($\Delta\bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP2}}$, vgl. Messmethode in Abb. 14). Bei der reaktionstechnischen Untersuchung werden nacheinander die Temperaturen von 250, 300, 350, 400 und 300 °C für jeweils drei Stunden gemessen. Mit dem Wiederholungspunkt bei 300 °C am Ende der Messung wird demnach die Desaktivierung ermittelt, welche im Zeitraum von drei Stunden bei 350 °C und drei Stunden bei 400 °C auftritt. Die relativen Umsatzänderungen sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Relative Umsatzänderungen beim Rückkehrpunkt ($\Delta\bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP2}}$) bei 300 °C, 2 bar und einer modifizierten Verweilzeit τ_{mod} von 49,5 kg s m⁻³ (nach [217]).

Probe	$\Delta\bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP2}}$ rel.-%
30NI	-12,9
42NI	-12,7
61NI	-15,7
72NI	-15,5
81NI	-17,1
88NI	-14,4
14TI	-11,5
32TI	-12,9
40TI	-12,1
18AF	-11,4
20AF*	-0,5
20AF*,b)	0,8
30AF	-9,8
36AF	-8,9
51CF*	104,6
57CF*	13,2
65CF*	4,3
68CF	-6,7
70CF	-13,3

*) Proben mit signifikanten Natrium-Massenanteil

b) Wiederholungsmessung

Bis zu einer Metallbeladung von $w_{\text{Ni}} = 42 \%$ zeigen alle imprägnierten Katalysatoren eine nahezu identische Umsatzabnahme ($\approx 12 - 13 \%$). Bei höheren Metallbeladungen liegt eine etwas größere Umsatzabnahme vor ($\approx 14 - 17 \%$). Die aufgefüllte Probe 20AF weist keine deutliche Umsatzänderung auf, während bei den anderen AF-Proben eine Umsatzabnahme

zwischen 9 und 11 % vorliegt. An der co-gefällten Probe 51CF ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}} = 1$) ist der Umsatz beim Rückkehrpunkt um 105 % größer. Die Umsatzzunahme wird mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis kleiner (57CF, 65CF). Ab einem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis größer als drei kommt es zu einer Umsatzabnahme (68CF, 70CF).

Wenn angenommen wird, dass die relativen Umsatzabweichungen einen Fehler von $\pm 5\%$ aufweisen, können die Beobachtungen wie folgt zusammengefasst werden: Die Trägerkatalysatoren zeigen eine signifikante Desaktivierung. Nur die 20AF-Probe weicht von diesem Verhalten ab und zeigt keine signifikante Desaktivierung. Die co-gefällten Proben (51CF - 65CF) weisen eine Umsatzzunahme auf, welche mit zunehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis kleiner wird. Bei den Proben 68CF und 70CF liegt eine Umsatzabnahme vor.

Es ist demnach wichtig zu überlegen:

- Was ist die Ursache der Desaktivierung?
- Liegt bei den verschiedenen Temperaturen ein unterschiedlich ausgeprägtes Desaktivierungsverhalten vor?
- Inwiefern beeinflusst die Desaktivierung die Messergebnisse?
- Warum desaktiviert die 20AF-Probe als einziger Trägerkatalysator nicht?
- Weshalb zeigen die CF-Proben mit einem geringen $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis eine Umsatzzunahme?

Zur Beantwortung der ersten Frage muss überlegt werden, welche Ursachen für die Desaktivierung in Betracht kommen. Als Desaktivierungsursache ist eine Kohlenstoff-Ablagerung oder ein Sintern der Ni-Partikel naheliegend. In der CO-Methanisierung sind Kohlenstoff-Ablagerungen eine wichtige Desaktivierungsursache [241,242]. In der CO₂-Methanisierung ist der CO-Bedeckungsgrad deutlich geringer als in der CO-Methanisierung, weshalb weniger Adsorptionszentren für die H₂-Adsorption blockiert werden (vgl. Kap. 4.4.1). Durch den höheren H-Bedeckungsgrad sollten Kohlenstoff-Ablagerungen in der CO₂-Methanisierung sehr gering sein. Zusätzlich entsteht in der CO₂-Methanisierung deutlich mehr Wasser, welches einer Kohlenstoff-Ablagerung entgegenwirkt [28,242]. Hierfür spricht auch, dass Ocampo et al. [27] in einer Untersuchung zur CO₂-Methanisierung keine Kohlenstoff-Ablagerungen beobachteten. Zusätzlich sind Kohlenstoff-Ablagerungen in der CO₂-Methanisierung thermodynamisch nicht begünstigt [28]. Diese Überlegungen zeigen, dass eine Desaktivierung in Folge einer Kohlenstoff-Ablagerung gering sein sollte. Es wurde versucht, den Kohlenstoff-Anteil der eigenen Katalysatoren nach der Messung mit CHN-Analysen zu ermitteln. Da für belastbare katalytische Messungen die Katalysator-Partikel mit

SiC-Partikeln der gleichen Partikelgröße verdünnt wurden, konnten die Katalysator-Partikel nach der Messung nicht mehr selektiv von den SiC-Partikeln getrennt werden. Der ermittelte Kohlenstoff-Anteil der gleichen Katalysator-Probe schwankte hierdurch zwischen $w_C = 0,2$ und $2,1$ %. Wenn angenommen wird, dass diese Schwankungen durch eine Verunreinigung mit SiC verursacht werden, sollte der kleinste w_C Wert den maximalen C-Anteil der Katalysatoren darstellen. Hierdurch wird belegt, dass keine deutliche Kohlenstoff-Ablagerung auftritt.

Als weitere Desaktivierungsursache kommt ein Sintern der Metall-Partikel und ein Sintern des Trägers in Betracht. Traditionell wird davon ausgegangen, dass Metall-Partikel ab der Tamman-Temperatur T_{Tam} . ($T_{\text{Tam}}(\text{Ni}) = 0,5 \cdot T_{\text{Schmelz}}(\text{Ni, in Kelvin}) = 590$ °C [243]) mobil werden. Das Sintern von Metall-Partikeln ist jedoch erheblich von der Atmosphäre, der Partikelgröße, von Metall-Träger-Wechselwirkungen, der Trägertextur und von Fremdstoffen abhängig, weshalb eine Abschätzung anhand der Schmelztemperatur nur bedingt aussagekräftig ist [60,244,246]. Die Anwesenheit von Wasserdampf begünstigt das Sintern der Ni-Partikel und das Sintern des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers [221,226,245]. Weiter ist bekannt, dass kleine Ni-Partikel (< 39 nm) schon unterhalb der Hüttig-Temperatur $T_{\text{Hüt}}$. ($T_{\text{Hüt}}(\text{Ni}) = 0,3 \cdot T_{\text{Schmelz}}(\text{Ni, in Kelvin}) = 245$ °C [243]) mobil sein können [244,246]. Außer den Proben 61NI - 88NI weisen alle Katalysatoren Ni-Partikel kleiner als 20 nm auf, weshalb ein Sintern bereits unterhalb der Hüttig-Temperatur zu erwarten ist. Bei den Proben 61NI - 88NI sind die Ni-Partikel zwar größer ($\bar{d}_p(\text{Ni}) = 25$ nm - 91 nm), jedoch liegt ein deutlicher Ni-Anteil als ungeträgertes Ni vor. Deshalb sollte auch bei den Proben 61NI - 88NI ein Sintern unterhalb der Hüttig-Temperatur auftreten. Die Diskussion zeigt somit, dass das Sintern vermutlich die Hauptursache der Desaktivierung darstellt. Aufgrund der linearen Abhängigkeit zwischen dem Umsatz und der Metall-Oberfläche sollte eine sinterbedingte Metall-Oberflächenabnahme zu einer linearen Abnahme des Umsatzes führen.

Nachdem das Sintern als wahrscheinlichste Ursache für die Desaktivierung identifiziert wurde, stellt sich die Frage, mit welchem Ausmaß die Katalysatoren bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen desaktivieren. Das Ausmaß des Sinterns hängt vor allem von der Temperatur und dem Wasserdampf-Partialdruck ab. Da der Wasserdampf-Partialdruck mit zunehmender Temperatur infolge des höheren Umsatzes größer wird, sollten die Katalysatoren hauptsächlich bei hohen Temperaturen und hohen Umsätzen desaktivieren. Für diese Vermutung spricht auch das Desaktivierungsverhalten, welches bei der Aktivitätsbestimmung beobachtet wurde (Kap. 7.7.2): Über einen Zeitraum von sechs Stunden bei einem Umsatz von 30 % und einer Temperatur von 300 °C kann keine Desaktivierung beobachtet werden

($\Delta X(\text{CO}_2)_{\text{LZV}}$). Auch nach der Messung bei geringeren Temperaturen kann keine Desaktivierung beobachtet werden ($\Delta \bar{X}(\text{CO}_2)_{\text{RP1}}$). Demnach tritt bei Temperaturen kleiner als 300 °C und einem Umsatz kleiner als 30 % kein signifikantes Sintern und keine Kohlenstoff-Ablagerung auf. Es wird angenommen, dass die Desaktivierung hauptsächlich bei 400 °C auftritt, da dies die höchste Reaktionstemperatur ist und bei dieser fast immer der Gleichgewichtsumsatz erhalten wird, wodurch ein hoher Wasserdampf-Partialdruck im Festbett vorliegt. Hierfür spricht auch, dass bei fast allen Katalysatoren im Laufzeitverhalten bis 400 °C keine signifikante Umsatzabnahme beobachtet werden kann (Abb. 61, Anhang 4). Die einzige Probe, bei welcher eine deutliche Umsatzabnahme bei 350 °C beobachtet werden kann, ist 51CF. Dieses Verhalten stimmt mit der Beobachtung überein, dass 51CF als einzige Probe bereits bei der Aktivitätsmessung (Temperaturen bis 300 °C) eine deutliche Desaktivierung aufweist. Mit Hilfe des Laufzeitverhaltens kann keine Aussage zur Desaktivierung bei 400 °C getroffen werden, da die Desaktivierung durch die thermodynamische Limitierung verdeckt wird. Es ist zu sehen, dass 88NI als einzige Probe bei 400 °C nicht den Gleichgewichtsumsatz erreicht. Bei 400 °C zeigt 88NI eine geringe Umsatzabnahme (Anhang 4).

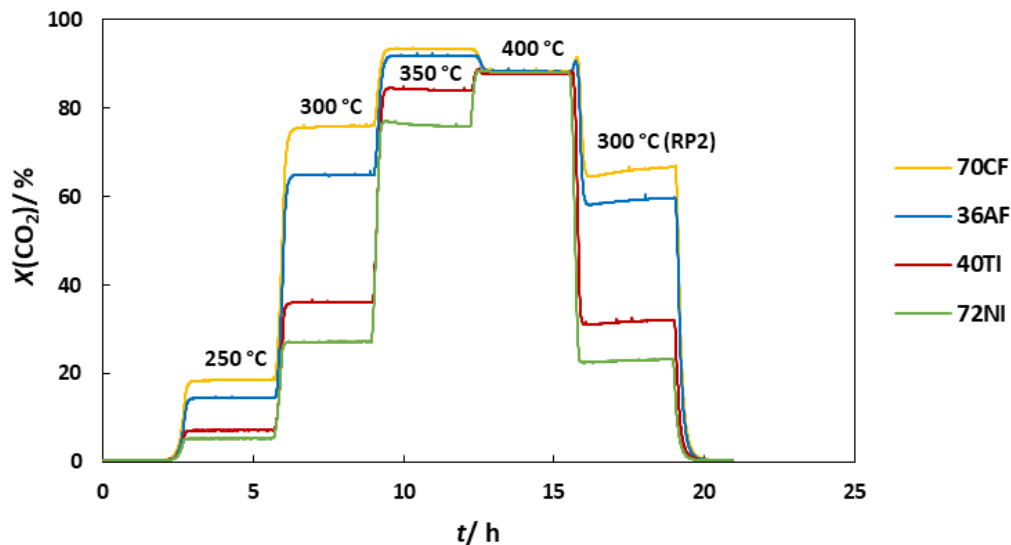


Abbildung 61: Laufzeitverhalten ausgewählter Katalysatoren bei $T = 250 - 400$ °C, $p_{\text{abs}} = 2$ bar und einer modifizierten Verweilzeit τ_{mod} von $49,5 \text{ kg s m}^{-3}$. RP2: Rückkehrpunkt 2. Das Laufzeitverhalten aller Katalysatoren wird im Anhang 4 gezeigt.

Weiterhin stellt sich die Frage, weshalb die 20AF-Probe keine deutliche Desaktivierung zeigt und damit von dem Desaktivierungsverhalten der anderen Trägerkatalysatoren abweicht. Ein Unterschied zu den anderen Trägerkatalysatoren ist, dass die 20AF-Probe einen signifikanten Na-Massenanteil w_{Na} aufweist. Das Natrium sollte in Form von Natriumoxid (Na_2O) auf der Träger und/oder der Metall-Partikeloberfläche vorliegen. Hierdurch kann das

Sintern der Metall-Partikel und des Trägers beeinflusst werden. Liu et al. [247] weisen darauf hin, dass eine zusätzliche Oxid-Phase zwischen den Metall-Partikeln auf dem Träger als physikalische Barriere dienen kann, durch welche das Sintern der Metall-Partikel erschwert wird. Lif et al. [246] beobachten bei einem mit Na_2O promotierten $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator eine geringere Dispersionsabnahme als bei einem reinen $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Es wird spekuliert, dass Na_2O die Metall-Träger-Wechselwirkung erhöht oder dass die Oberflächenspannung der Metall-Partikel durch Na_2O verringert wird. Neben dem Sintern der Metall-Partikel muss auch das Sintern des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers berücksichtigt werden [221,245]. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Alkalimetall- oder Erdalkalimetalloxiden zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers führt [133,221]. Durch das Sintern des Trägers ändert sich die Trägertextur, wodurch es zu einer Abnahme der Stabilisierung der Metall-Partikel kommen kann. Weiterhin können die Metall-Partikel durch einen Trägerkollaps in den Poren eingeschlossen werden [244]. Demnach könnte die Beobachtung, dass die 20AF-Probe nicht desaktiviert, auch mit einer höheren Stabilität des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers erklärt werden. Diese Überlegungen werden im folgenden Kapitel anhand einer genauen Charakterisierung von gealterten Proben tiefergehend diskutiert.

Des Weiteren kann die hohe Stabilität der 20AF-Probe als Argument gegen eine Desaktivierung infolge von Kohlenstoff-Ablagerungen angeführt werden: Bei der Diskussion der CO-Selektivität wird gezeigt, dass Na_2O zu einem niedrigeren H-Bedeckungsgrad führt und die direkte CO-Dissoziation erleichtert wird. Beide Effekte begünstigen eine Ablagerung von Kohlenstoff. Da die 20AF-Probe als einziger Trägerkatalysator keine Desaktivierung aufweist, sollten Kohlenstoff-Ablagerungen keinen oder zumindest einen deutlich geringeren Einfluss als das Sintern auf das Desaktivierungsverhalten haben.

Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass die co-gefällten Proben 51CF und 57CF ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}} = 1$ und 2) beim Rückkehrpunkt eine signifikante Umsatzzunahme aufweisen. Ein Unterschied zu den anderen CF-Proben ist, dass 51CF und 57CF einen signifikanten Na-Massenanteil w_{Na} aufweisen. In Kapitel 7.7.2 wird gezeigt, dass w_{Na} keinen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren hat. Wie Na_2O zu einer Umsatzzunahme führen sollte, ist deshalb unklar. Da gezeigt wird, dass der Umsatz linear von der Metall-Oberfläche abhängt, deutet eine Umsatzzunahme auf eine Zunahme der Metall-Oberfläche hin. Eine Redispersion des Ni infolge von Na_2O ist unwahrscheinlich. Die höhere Metall-Oberfläche kann durch eine Erhöhung des Reduktionsgrades verursacht werden. Diese Erklärung ist naheliegend, da bei 51CF und 57CF nur ein Reduktionsgrad von 18 % und 67 % vorliegt. Die CF-Proben werden

nur eine Stunde bei 500 °C aktiviert, weshalb während der dreistündigen Messung bei 400 °C ein deutlicher Anteil der nicht reduzierten Ni(Al)O_x-Spezies reduziert werden könnte. Diese Vermutung wird anhand einer thermogravimetrischen Messung überprüft: Nach einer dreistündigen Reduktion bei 400 °C des reduzierten und passivierten Katalysators wird statt einem Reduktionsgrad von 18 % ein Reduktionsgrad von 28 % erhalten. Die Umsatzzunahme scheint demnach tatsächlich durch eine Zunahme des Reduktionsgrades verursacht zu werden.

Bartholomew et al. [245] beobachteten einen ähnlichen Sachverhalt: Bei einer Alterung eines Ni/Nickelaluminat-Katalysators (15 Ma.-% Ni/NiAl₂O₄) in einer H₂/H₂O-Atmosphäre ist die Ni-Oberfläche nach einem Zeitraum von 50 Stunden größer als zu Beginn der Alterung. Da der Kristallitdurchmesser der Ni-Kristallite während der Alterung zunimmt, wird vermutet, dass die Ni-Partikel während der Alterung sintern. Der Verlust an Metall-Oberfläche wird durch die Bildung neuer Ni-Partikel aufgrund der Reduktion des NiAl₂O₄-Trägers kompensiert. Mit der Überlagerung des Sinterns und der Bildung neuer Ni-Partikel kann auch verstanden werden, weshalb die Umsatzzunahme mit größer werdendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis abnimmt. 51CF und 57CF weisen einen geringen Reduktionsgrad auf, wodurch während der Messung viele neue Ni-Partikel entstehen. Mit größer werdendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis nimmt der Reduktionsgrad zu (65CF-70CF). Hierdurch kann das Sintern anhand der Zunahme des Reduktionsgrades nicht mehr kompensiert werden. Zusätzlich sollte das Ausmaß des Sinterns bei höheren $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen deutlich ausgeprägter sein, da wegen dem abnehmenden Al³⁺-Anteil weniger AlO_x-Spezies auf den Ni-Partikeln vorliegen.

Zusammenfassend zeigt die Diskussion, dass das Sintern die wahrscheinlichste Ursache für die Desaktivierung ist. Zum Vergleich der Stabilität der verschiedenen Katalysatoren sind die relativen Umsatzänderungen des Wiederholungspunktes in Tabelle 16 jedoch nicht geeignet: Bei den reaktionstechnischen Messungen liegen bei den verschiedenen Katalysatoren unterschiedliche Umsätze vor, wodurch sich der Wasserdampf-Partialdruck im Festbett unterscheidet. Hierdurch ist kein fairer Vergleich der Katalysatoren möglich. Im folgenden Kapitel werden deshalb ausgewählte Katalysatoren unter identischen Bedingungen in einem H₂-Strom, welchem 15 Vol.-% Wasserdampf zugesetzt werden, gealtert (vgl. 6.3.3).

7.8.2 Stabilitätstest ausgewählter Katalysatoren

Zur genaueren Untersuchung der thermischen Stabilität werden ausgewählte Proben für sechs Stunden bei 600 °C in einem H₂-Strom mit 15 Vol.-% Wasserdampf gealtert. Bei der Diskussion der thermischen Stabilität muss berücksichtigt werden, dass die Katalysatoren unterschiedlich große Ni-Partikel, unterschiedliche Metallbeladungen und auch eine unterschiedliche räumliche Verteilung der Ni-Partikel aufweisen. Beispielsweise liegt bei den NI-Proben ein großer Ni-Anteil als ungeträgertes Ni vor. Bei den TI- und AF-Proben liegen die Ni-Partikel vollständig auf der Träger-Oberfläche vor (Kap. 7.4.1.3). Allerdings sollte sich das Ni bei den AF-Proben vollständig in den Mesoporen befinden, wohingegen bei den TI-Proben nur ein Teil des Ni in den Mesoporen vorliegt. Die unterschiedliche Verteilung der Metall-Partikel sollte einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität der Katalysatoren haben. Zusätzlich zum Sintern der Metall-Partikel muss das Sintern des Trägers berücksichtigt werden. Durch die Änderung der Trägertextur (Abnahme der BET-Oberfläche, Zunahme des Porendurchmessers) wird auch das Sintern der Metall-Partikel beeinflusst.

Um Aussagen über die Änderung der Trägertextur treffen zu können, werden Proben des reinen Trägers gealtert (Tab. 17). Es ist zu sehen, dass durch die Alterung eine deutliche Abnahme der BET-Oberfläche auftritt, während das Porenvolumen in etwa konstant bleibt. Dieses auf den ersten Blick ungewöhnliche Verhalten ist charakteristisch für das Sintern von γ -Al₂O₃ [135] und kann anhand der Porengrößenverteilung verstanden werden. Die Alterung führt zu einer Aufweitung der Poren, wodurch die Porengrößenverteilung zu größeren Porendurchmessern verschoben wird. Durch das kleinere Oberflächen/Volumen-Verhältnis der größeren Poren ist eine geringere BET-Oberfläche bei gleichem Porenvolumen möglich.

Tabelle 17: BET-Oberfläche $S(\text{BET})$, Porenvolumen V_P und mittlerer Porendurchmesser \bar{d}_{Pore} des γ -Al₂O₃-Trägers im kalzinierten und gealterten Zustand ($T_{\text{Alt.}} = 600 \text{ °C}, 700 \text{ °C}, t_{\text{Alt.}} = 6 \text{ h}$, 15 Vol.-% Wasserdampf in einem H₂-Strom mit τ_{mod} von 120 kg s m⁻³) (nach [217]).

	$S(\text{BET})/ \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_P/ \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\bar{d}_{\text{Pore}}^{1)}/ \text{nm}$
Kalziniert	225	0,54	8,9
600 °C	163	0,51	13,8
700 °C	135	0,55	18,2

¹⁾ BJH-Methode (Adsorptionszweig)

Die Metall-Oberflächen vor und nach der Alterung sind in Abbildung 62 (links) gezeigt. Um das Ausmaß des Sinterns besser vergleichen zu können, ist in Abbildung 62 (rechts) auch die relative Ni-Oberflächenabnahme dargestellt. Die trockenimprägnierten Proben 32TI und 40TI zeigen eine geringe Metall-Oberflächenabnahme, wobei die relative Metall-Oberflächenabnahme bei der 40TI-Probe etwas größer ist. Die Beobachtung könnte wie folgt erklärt werden: Bei der 40TI-Probe liegt ein deutlich größerer Ni-Anteil außerhalb des Mesoporensystems vor (vgl. Kap. 7.6.1). Die Träger-Oberfläche außerhalb des Mesoporensystems ist gering, weshalb die Partikeldichte außerhalb des Mesoporensystems bei der 40TI-Probe deutlich größer ist als bei der 32TI-Probe. Hierdurch nimmt die Kollisionswahrscheinlichkeit der Ni-Partikel deutlich zu.

Die relative Metall-Oberflächenabnahme der nassimprägnierten Proben 30NI, 40NI und der trockenimprägnierten 40TI-Probe sind vergleichbar. Bei der 61NI-Probe ist die relative Ni-Oberflächenabnahme deutlich größer als bei der 42NI-Probe. Dies lässt sich damit erklären, dass bei den nassimprägnierten Proben ($w_{Ni} > 42\%$) der Hauptanteil des Ni als ungetragertes Ni vorliegt. Da die Ni-Menge in den Poren konstant ist, sollte sich das zusätzlich zur 61NI-Probe hinzukommende Ni (20 Ma.-%) vollständig neben dem Träger befinden. Die ungetragerten Ni-Partikel werden vom Träger nur geringfügig stabilisiert. Durch das ausgeprägte Sintern der ungetragerten Ni-Partikel nimmt die relative Ni-Oberflächenabnahme mit größer werdendem Ni-Massenanteil w_{Ni} zu. Aus diesem Grund ist die Zunahme der Partikelgröße bei 61NI und 72NI deutlich ausgeprägter als bei 30NI und 42NI (Abb. 63).

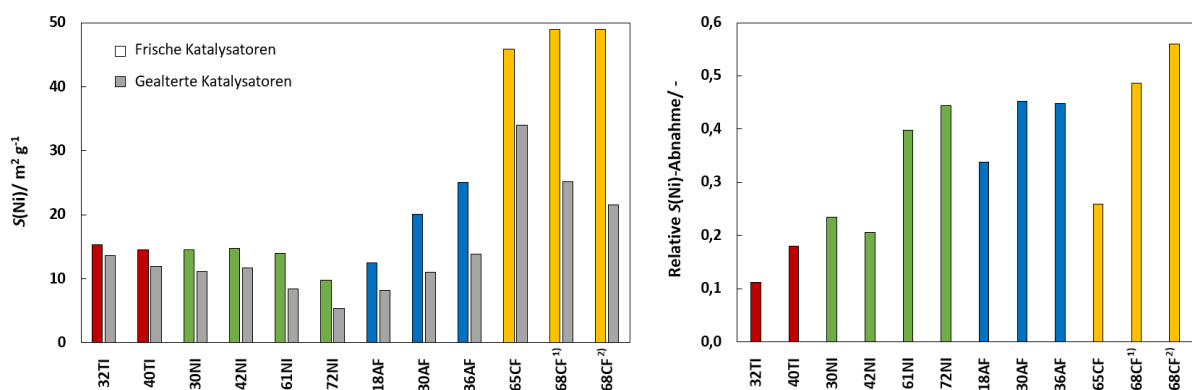


Abbildung 62: Metall-Oberflächen $S(Ni)$ ausgewählter Katalysatoren vor und nach der Alterung ($T_{Alt.} = 600\text{ °C}$, $t_{Alt.} = 6\text{ h}$, 15 Vol.-% Wasserdampf in einem H_2 -Strom mit τ_{mod} von 120 kg s^{-3}) (links); relative Metall-Oberflächenabnahme (rechts) (nach [217]).

Ein unerwartetes Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist, dass die Ni-Oberfläche der AF-Proben erheblich abnimmt. Die relative Ni-Oberflächenabnahme der AF-Proben ist sogar mit den hochbeladenen NI-Proben vergleichbar, bei welchen ungeträgerte Ni-Partikel vorliegen. Traditionell wird angenommen, dass Metall-Partikel, die mit einer hohen Dispersion auf einer Träger-Oberfläche vorliegen, eine höhere Stabilität aufweisen [185,205,238]. Bei der Charakterisierung der Trägerkatalysatoren wird angenommen, dass die Ni-Partikel bei den AF-Proben vollständig in den Mesoporen vorliegen und durch die Mesoporen stabilisiert werden. Die Untersuchung der Stabilität des γ -Al₂O₃-Trägers zeigt eine Zunahme des Porendurchmessers. Der mittlere Porendurchmesser des gealterten γ -Al₂O₃-Trägers ($\bar{d}_{\text{Pore}} = 14 \text{ nm}$; Tab. 17) stimmt mit dem Durchmesser der Ni-Partikel von 18AF, 30-36AF überein ($\bar{d}_p(\text{Ni}) = 13 - 15 \text{ nm}$; Abb. 63). Die Untersuchung der AF-Proben bestätigt damit die Annahme, dass die Ni-Partikel im Mesoporensystem stabilisiert werden, wenn diese einen identischen Durchmesser aufweisen. Demnach haben die Mesoporen nicht nur bei der Herstellung von hochbeladenen Trägerkatalysatoren, sondern auch während der Alterung einen wichtigen Einfluss auf die Stabilität der Metall-Partikel. Die Untersuchung deutet somit darauf hin, dass die thermische Stabilität von Katalysatoren, bei denen sich das Ni in den Mesoporen befindet, hauptsächlich durch die Stabilität des Trägers kontrolliert wird. Bei 18AF sind die relative Metall-Oberflächenabnahme und der Partikeldurchmesser geringfügig kleiner als bei 30AF und 36AF. Vermutlich nimmt der Partikeldurchmesser langsamer als der Porendurchmesser zu, da bei 18AF eine geringere Metallbeladung und damit eine geringere Metall-Partikeldichte vorliegt.

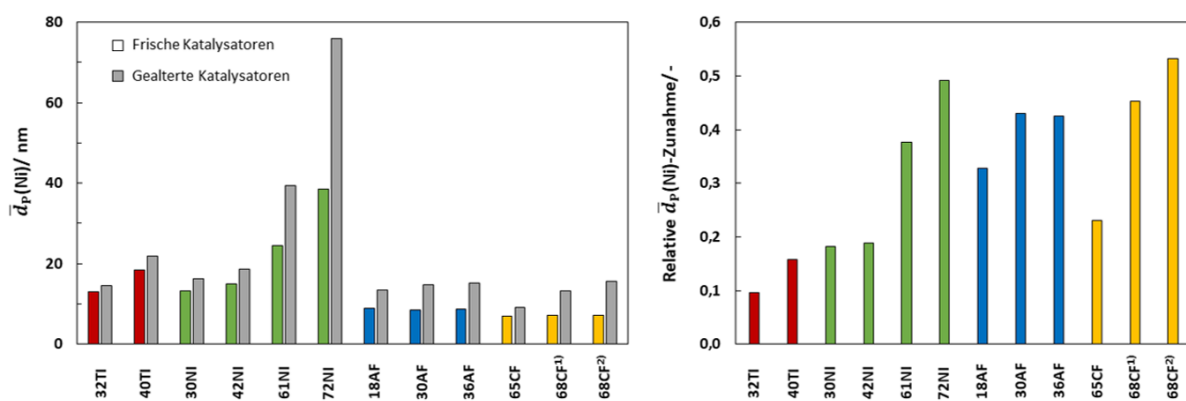


Abbildung 63: Mittels H₂-Chemisorption bestimmte mittlere Partikelgrößen $\bar{d}_p(\text{Ni})$ ausgewählter Katalysatoren vor und nach der Alterung ($T_{\text{Alt.}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Alt.}} = 6 \text{ h}$, 15 Vol.-% Wasserdampf in einem H₂-Strom mit τ_{mod} von 120 kg s m^{-3}) (links); Relative Partikelgrößenzunahme (rechts) (nach [217]).

Bei den co-gefällten Proben liegen die Metall-Partikel nicht auf einer Träger-Oberfläche verteilt vor, sondern werden durch AlO_x -Spezies auf der Partikeloberfläche voneinander getrennt. Die Charakterisierung der co-gefällten Proben hat gezeigt, dass der Al^{3+} -Anteil der $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$ -Spezies mit abnehmendem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis geringer wird. Durch den geringeren Al^{3+} -Anteil sollte eine geringere Anzahl an AlO_x -Spezies auf den Metall-Partikeln vorliegen. Es ist deshalb zu erwarten, dass die co-gefällten Proben mit einem geringeren $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis thermisch stabiler sind. Tatsächlich ist die relative Metall-Oberflächenabnahme der 65CF-Probe ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}} = 3$) nur halb so groß wie bei der 68CF-Probe ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}} = 4$). Aus diesem Grund ist die Metall-Oberfläche von 65CF nach der Alterung deutlich größer als die von 68CF, obwohl die initiale Metall-Oberfläche geringer ist. Eine Wiederholungsmessung von 68CF ergibt eine Metall-Oberflächenabweichung von 7 % und zeigt damit, dass der Test eine akzeptable Genauigkeit aufweist (68CF¹⁾⁺²), Abb. 62).

Ein Vergleich zwischen den Trägerkatalysatoren und den co-gefällten Katalysatoren zeigt, dass 65CF nach der Alterung die größte Ni-Oberfläche aufweist. Die relative Metall-Oberflächenabnahme von 65CF ist mit den Trägerkatalysatoren 40TI, 30NI und 42NI vergleichbar. Dies ist bemerkenswert, da bei 65CF mehrere Faktoren ein Sintern begünstigen: Die Metallbeladung ist fast zweimal größer, die Ni-Partikel sind kleiner (mobiler) und die initiale Metall-Oberfläche ist fast dreimal größer als bei 40TI, 30NI und 42NI. Die vergleichbare Ni-Oberflächenabnahme spricht für eine besonders hohe Stabilität von 65CF. Demnach scheinen die Metall-Partikel durch eine Beschichtung mit einer ausreichenden Anzahl an AlO_x -Partikeln effektiver stabilisiert zu werden als durch das Aufbringen auf eine Träger-Oberfläche. Aus industrieller Sicht stellt 65CF damit einen guten Kompromiss zwischen Aktivität und Stabilität dar: Die Massen-Zeit-Ausbeute von 65CF ist etwas geringer als die von 68CF, allerdings ist die Stabilität von 65CF deutlich höher.

7.8.3 Entwicklung einer Methode zur schnellen Voralterung

7.8.3.1 Langzeitstabilität der 20AF-Probe

Im vorherigen Abschnitt wird gezeigt, dass fast alle Katalysatoren desaktivieren und dass ein Sintern der Ni-Partikel die wahrscheinlichste Desaktivierungsursache ist. Beim Sintern von Metall-Partikeln wird gewöhnlich nach einer initialen Phase ein konstanter Ni-Partikeldurchmesser bzw. eine konstante Metall-Oberfläche erreicht [60,74,226]. Deshalb stellt sich die Frage, welche Zeit benötigt wird, bis die Katalysatoren eine konstante Ni-Oberfläche und dadurch einen konstanten Umsatz erreichen. In einer Untersuchung zur

CO₂-Methanisierung von Koschany et al. [31] wird an einem co-gefällten Katalysator ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}} = 1$) erst nach 320 Stunden bei 380 °C ein konstanter Umsatz beobachtet. Abelló et al. [248] erhalten an einem co-gefällten Katalysator ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}} = 5$) nach 400 Stunden bei 400 °C einen konstanten Umsatz. Dew et al. [249] erhalten nach einer Alterung von 2000 Stunden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen an einem kommerziellen Ni/Kieselgur-Katalysator einen konstanten Umsatz.

Für die vorliegende Untersuchung wird der stabilste Trägerkatalysator ausgewählt (20AF, vgl. Tab. 16), da co-gefällte Katalysatoren bereits von Abelló et al. [248] und Koschany et al. [31] in Langzeittests untersucht wurden. In Veröffentlichungen zum PtG-Prozess sind 400 °C und 16 bar die höchsten Betriebstemperaturen und -drücke [16,17]. Für die Langzeitmessung werden diese anspruchsvollen Reaktionsbedingungen ausgewählt. Bei 400 °C und 16 bar wird selbst bei sehr geringen Verweilzeiten ($\tau_{\text{mod}} = 25 \text{ kg s m}^{-3}$) der Gleichgewichtsumsatz zu Beginn der Messung erreicht. Beim Erreichen des Gleichgewichtsumsatzes ist die Desaktivierung durch die thermodynamische Limitierung verdeckt. Hierdurch kann der Verlauf der Desaktivierung nicht mehr anhand einer Umsatzabnahme verfolgt werden. Zur Untersuchung der Desaktivierung wird deshalb zwischenzeitlich eine Referenztemperatur, bei der ein Umsatz unterhalb des Gleichgewichtsumsatzes vorliegt, für sechs Stunden gemessen ($T_{\text{Ref.}} = 350 \text{ °C}$). In Abbildung 64 ist der mittlere Umsatz des Referenzpunktes bei 350 °C gegen die Alterungszeit des Katalysators bei 400 °C aufgetragen. Es ist zu sehen, dass der Katalysator eine erhebliche Desaktivierung aufweist, wobei die initiale Desaktivierung deutlicher ausgeprägt ist. Der initiale mittlere Umsatz nimmt nach den ersten 10 Stunden bei 400 °C von 79 % auf 69 % ab. Nach ca. 550 Stunden wird ein konstanter Umsatz von 27 % erreicht. Mit abnehmendem Umsatz ist eine geringe Zunahme der CO-Selektivität zu beobachten.

Die Desaktivierung kann in katalytischen Untersuchungen zu diversen Schwierigkeiten und Fehlinterpretationen führen: Wird die Desaktivierung bei kinetischen Messungen nicht erkannt, kommt es zu falschen kinetischen Parametern, da diese nicht nur von den Reaktionsbedingungen, sondern auch von der Desaktivierung beeinflusst werden. In kinetischen Untersuchungen zur CO₂-Methanisierung wird der Desaktivierungseinfluss bisher selten berücksichtigt. Koschany et al. [31] erklären dies damit, dass die kinetischen Untersuchungen hauptsächlich im Differentialreaktorbereich durchgeführt wurden und die Desaktivierung unter diesen Bedingungen gering ist. Um den Einfluss der verschiedenen Reaktionsbedingungen vom Einfluss der Desaktivierung zu entkoppeln, wird in belastbaren

Untersuchungen eine Alterungsperiode durchgeführt [31,249]. Hierbei wird der Katalysator solange gealtert, bis ein konstanter Umsatz vorliegt. Durch den konstanten Umsatz ist es möglich, den Einfluss der Reaktionsbedingungen vom Einfluss der Desaktivierung zu entkoppeln. In der Literatur wird bisher nicht beachtet, dass auch die Berücksichtigung der Desaktivierung mit einer Alterungsperiode zu Schwierigkeiten führt. Der ermittelte kinetische Ansatz beschreibt nur das Verhalten des Katalysators in dem spezifischen gealterten Zustand. Wird ein industrieller Reaktor mit frischem Katalysator beladen, kann die deutlich höhere initiale Aktivität (bezogen auf die Katalysatormasse) zu Problemen bei der Reaktorauslegung (Material, Kühlsysteme usw.) sowie dem Reaktorbetrieb und der Betriebssicherheit führen.

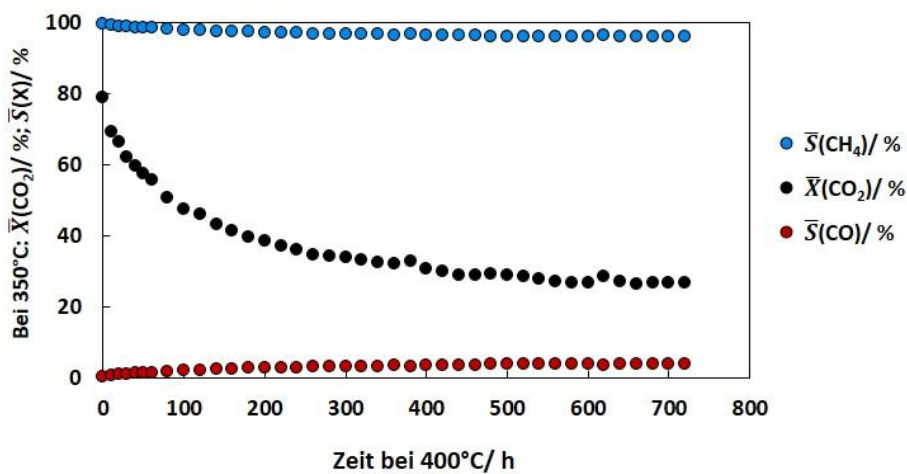


Abbildung 64: Langzeitmessung der 20AF-Probe. Mittlere Umsätze $\bar{X}(\text{CO}_2)$ und Selektivitäten $\bar{S}(X)$ am Referenzpunkt über eine Messzeit von sechs Stunden bei 350 °C aufgetragen gegen die Zeit des Katalysators bei 400 °C ($p = 16$ bar, $\tau_{\text{mod}} = 25$ kg s m⁻³, $m_{\text{Kat.}} = 75$ mg, $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 20$).

Ein weiteres schwerwiegendes Problem ist, dass der stationäre Zustand vom spezifischen Versuchsaufbau abhängt, mit welchem die Alterung durchgeführt wird. Der stationäre Zustand sollte schwer auf andere Systeme übertragbar sein, da während der Alterung im Katalysatorbett eine inhomogene Konzentrations- und Wärmeverteilung vorliegt (Abb. 65). Die inhomogene Reaktanden- und Produktkonzentration wird dadurch verursacht, dass der Umsatz beim Durchgang durch das Katalysatorbett zunimmt.

Zusätzlich ist die Alterungstemperatur in den bisher veröffentlichten Alterungsmethoden deutlich größer als die Reaktionstemperatur, bei welcher der Gleichgewichtsumsatz erreicht wird. Unter diesen Bedingungen werden die Reaktanden hauptsächlich im vorderen Bereich des Katalysatorfestbetts umgesetzt. Wie in der

Voruntersuchung gezeigt wird, sollte hierdurch ein deutlicher Temperaturgradient auch bei hohen $m_{SiC}/m_{Kat.}$ -Verdünnungsverhältnissen im vorderen Bereich des Festbetts vorliegen (Kap. 7.7.1). Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Desaktivierung von der Position im Katalysatorbett abhängt. Hierdurch wird ein inhomogen desaktiviertes Katalysatorbett erhalten.

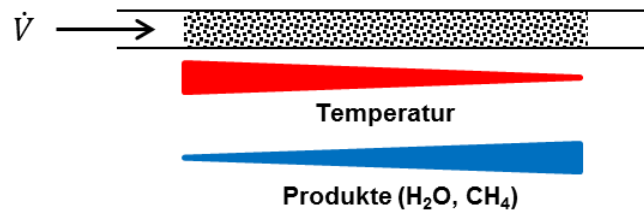


Abbildung 65: Schematische Darstellung der Temperatur- und Konzentrationsgradienten während der Alterung.

Die Diskussion zeigt, dass der stationäre Zustand des inhomogen desaktivierten Katalysatorbetts erheblich von den Reaktionsbedingungen abhängt. Auch wenn exakt die gleichen Reaktionsbedingungen eingestellt werden, sollten die Temperatur- und die Konzentrationsprofile erheblich von der Reaktorgeometrie und dem Verdünnungsgrad abhängen. Da die initiale massenbezogene Aktivität während den Alterungsperioden deutlich abnimmt ($\Delta\bar{X}(\text{CO}_2) = 61 \text{ rel.-%}$ [31], $\Delta\bar{X}(\text{CO}_2) = 66 \text{ rel.-%}$ (Abb. 64)), wird die Kinetik erheblich vom spezifisch gealterten Zustand beeinflusst. Aus diesem Grund kann es bei der Übertragung der Kinetik eines inhomogen gealterten Katalysators zwischen verschiedenen Laborreaktoren, Pilotanlagen oder industriellen Reaktoren zu deutlichen Fehlern kommen, da das Erreichen eines identisch gealterten Zustands unwahrscheinlich ist.

Die diskutierten Probleme lassen sich vermeiden, indem ein Katalysator verwendet wird, der nicht desaktiviert oder ein Katalysator, der vor der Verwendung homogen gealtert wird. Im Folgenden wird deshalb der Versuch unternommen, eine Vorbehandlungsmethode zu entwickeln, mit welcher der Katalysator homogen und in kürzerer Zeit gealtert werden kann. In Kapitel 7.8.1 wird vermutet, dass ein Sintern der Ni-Partikel den Hauptgrund für die Desaktivierung darstellt. Um den hohen Zeitverbrauch bis zum Erreichen des stationären Zustandes zu verringern, muss überlegt werden, wie sich das Sintern der Metall-Partikel beschleunigen lässt. Es ist bekannt, dass eine hohe Temperatur und die Anwesenheit von Wasserdampf das Sintern der Ni-Partikel begünstigen [60,242,243]. Aus diesem Grund werden Proben des 20AF-Katalysators bei 600 °C und 700 °C in einem H₂-Strom mit 15 Vol.-% Wasserdampf gealtert ($\dot{V}_{\text{ges}} = 350 \text{ mL min}^{-1}$, $\tau_{\text{mod}} = 120 \text{ kg s m}^{-3}$) und deren Stabilität überprüft. Die Charakterisierungsergebnisse der gealterten Proben werden im nächsten Kapitel diskutiert.

7.8.3.2 Charakterisierung der vorgealterten Proben

Zur Untersuchung, welchen Einfluss die Alterung auf die Textur des 20AF-Katalysators hat, werden N₂-Physisorptionsmessungen durchgeführt. Es zeigt sich, dass eine Alterung zu einer Abnahme der BET-Oberfläche führt (Abb. 66). Bei einer Alterungstemperatur von 700 °C liegt eine größere BET-Oberflächenabnahme als bei 600 °C vor. Der zeitliche Verlauf der BET-Oberflächenabnahme ist bei den verschiedenen Alterungstemperaturen ähnlich: In den ersten vier Stunden tritt eine deutliche Abnahme der BET-Oberfläche auf. Nach vier Stunden nimmt die BET-Oberfläche bei 600 °C nicht mehr und bei 700 °C nur noch geringfügig ab. Das Porenvolumen bleibt bei allen gealterten Proben nahezu konstant (Abb. 66).

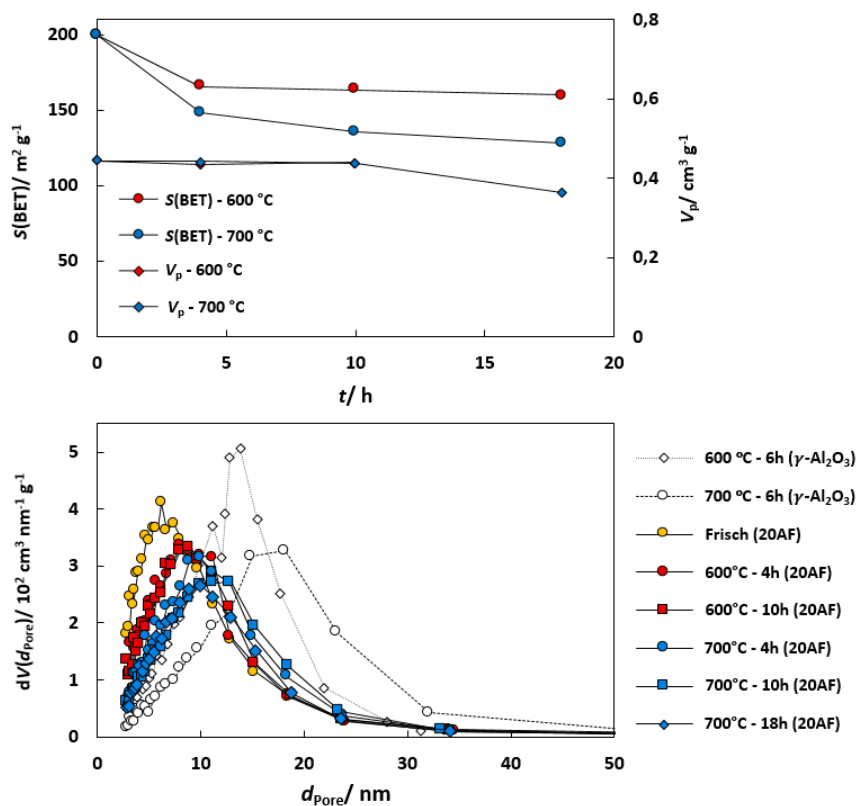


Abbildung 66: BET-Oberflächen $S(\text{BET})$, Porenvolumina (V_p) (oben) und Adsorptions-Porengrößenverteilungen (unten) der frischen 20AF-Probe, der gealterten 20AF-Proben und des gealterten Trägers bezogen auf die trockene Gesamtmasse der Proben (Alterungsbedingungen: $T_{\text{Alt.}} = 600$ und 700 °C, $p_{\text{abs}} = 1$ bar, $t_{\text{Alt.}} = 4, 10$ und 18 h, $\tau_{\text{mod}} = 120 \text{ kg s m}^{-3}$, $\dot{V}_{\text{ges}} = 350 \text{ mL min}^{-1}$, Gaszusammensetzung: 15 Vol.-% Wasserdampf in H₂).

Die Porengrößenverteilungen werden mittels BJH-Methode bestimmt, wobei die Berechnung anhand des Adsorptionszweigs erfolgt. Bei den gealterten Proben sind die Porengrößenverteilungen zu größeren Porendurchmessern verschoben (Abb. 66). Es ist zu sehen, dass sich mit zunehmender Alterungstemperatur das Maximum der

Porengrößenverteilungen zu größeren Porendurchmessern verschiebt. Bei der gleichen Alterungstemperatur unterscheiden sich die Porengrößenverteilungen nur geringfügig. Eine Alterungszeit länger als vier Stunden hat anscheinend keinen weiteren Einfluss auf die Textur.

Hohe Temperaturen und eine wasserdampfhaltige Atmosphäre können zu einer Änderung der Modifikation des γ - Al_2O_3 -Trägers führen. Deshalb wird mittels XRD-Messungen untersucht, ob bei der Alterung eine Modifikationsänderung auftritt. Die Diffraktogramme zeigen keinen Hinweis auf die Anwesenheit einer α - oder δ -Phase (Abb. 67) [135]. Weiterhin sind nur Ni-Reflexe und keine NiO-Reflexe zu sehen. Die Ni-Reflexe der gealterten Proben sind deutlich schmaler als die Ni-Reflexe der frischen Probe. Bei einer Alterungstemperatur von 700 °C sind die Ni-Reflexe etwas schmaler als bei 600 °C. Zwischen den Proben der gleichen Alterungstemperatur sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen. Demnach führt eine höhere Alterungstemperatur zu größeren Ni-Kristalliten, während die Alterungszeit (länger als 4 Stunden) keinen Einfluss auf die Kristallitgröße hat.

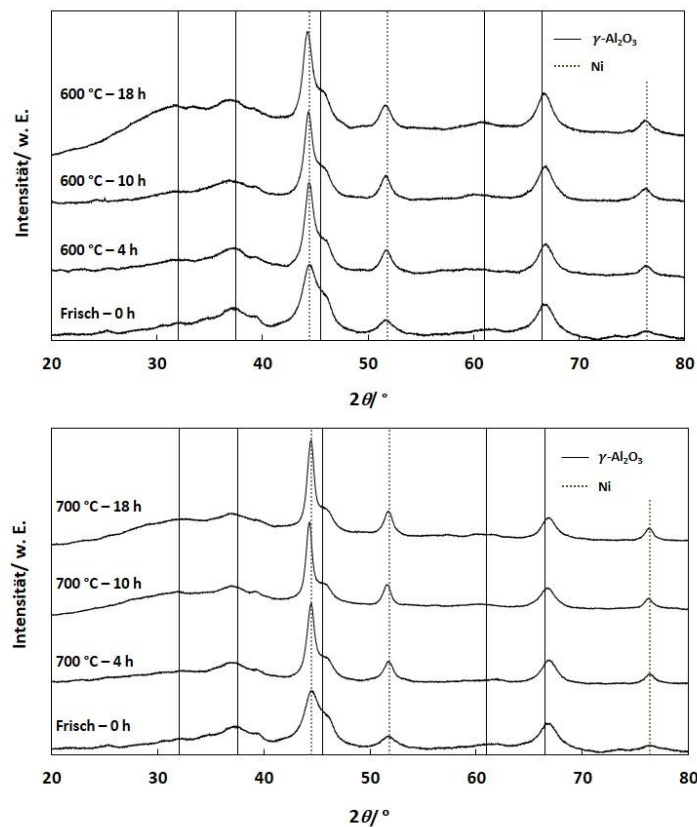


Abbildung 67: Diffraktogramme der frischen und der bei 600 °C/ 700 °C gealterten 20AF-Proben im passivierten Zustand. Ni (JCPDS 00-001-1258) und γ - Al_2O_3 (JCPDS 00-010-0425) (Alterungsbedingungen: $T_{\text{Alt.}} = 600$ und 700 °C, $p_{\text{abs}} = 1$ bar, $t_{\text{Alt.}} = 4, 10$ und 18 h, $\tau_{\text{mod}} = 120$ kg s m^{-3} , $\dot{V}_{\text{ges}} = 350$ mL min^{-1} , Gaszusammensetzung: 15 Vol.-% Wasserdampf in H_2).

Um zu untersuchen, ob Oberflächen-Nickelaluminat gebildet werden, wird eine TPR-Messung durchgeführt. Auch nach der längsten Alterungszeit (18 h) und der höchsten Alterungstemperatur (700 °C) sind keine schwer reduzierbaren Ni-Spezies im TPR-Profil zu beobachten (Abb. 68). Ein Vergleich mit der kalzinierten Probe zeigt, dass alle schwer reduzierbaren Ni-Spezies reduziert vorliegen und die gealterte Probe nur leicht reduzierbares NiO (Passivierungsschicht) aufweist.

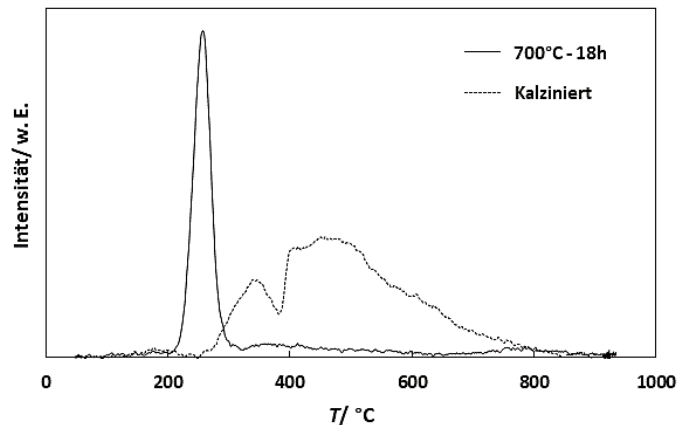


Abbildung 68: TPR-Reduktionsprofile der 20AF-Probe im kalzinierten Zustand vor der Alterung und im passivierten Zustand nach einer Alterung von 18 Stunden bei 700 °C, $p_{\text{abs}} = 1 \text{ bar}$, $\tau_{\text{mod}} = 120 \text{ kg s m}^{-3}$, $\dot{V}_{\text{ges}} = 350 \text{ mL min}^{-1}$, Gaszusammensetzung: 15 Vol.-% Wasserdampf in H_2).

Die Ni-Oberfläche wird mittels H_2 -Chemisorption bestimmt. Es ist zu sehen, dass die Metall-Oberfläche in den ersten vier Stunden stark abnimmt (Abb. 69). Ein stabiler Zustand wird nach vier Stunden (600 °C) und nach 10 Stunden (700 °C) erreicht. Bei 700 °C liegt eine größere Metall-Oberflächenabnahme als bei 600 °C vor. Es ist auffällig, dass die Abnahme der Metall-Oberfläche stärker ausgeprägt ist als die Abnahme der BET-Oberfläche.

Bartholomew et al. [245] erklären die Metall- und BET-Oberflächenabnahme eines $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre mit einer Blockierung der Poren, welche durch die sinternden Metall-Partikel verursacht wird. Infolge der Porenblockierung ist ein Teil der Metall-Partikel und der BET-Oberfläche nicht mehr zugänglich. Die Annahme wird mit der Beobachtung begründet, dass das Porenvolumen abnimmt, während der Porendurchmesser konstant bleibt. Anders als bei Bartholomew et al. [245] ist das Porenvolumen in der vorliegenden Untersuchung konstant, während der Porendurchmesser zunimmt. Ein konstantes Porenvolumen bei abnehmender BET-Oberfläche und zunehmendem Porendurchmesser ist charakteristisch für das Sintern von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

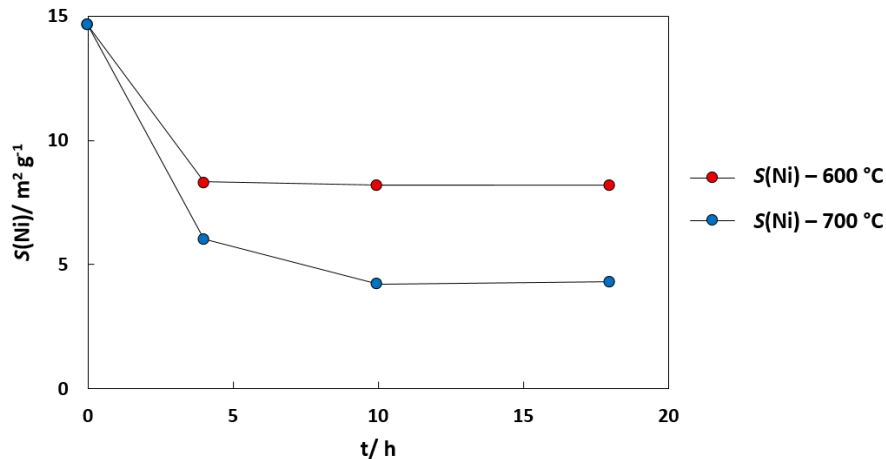


Abbildung 69: Mittels H₂-Chemisorption bestimmte Metall-Oberflächen $S(\text{Ni})$ der gealterten 20AF-Probe bei verschiedenen Alterungszeiten $t_{\text{Alt.}}$ bei 600 °C und 700 °C. (Alterungsbedingungen: $p_{\text{abs}} = 1 \text{ bar}$, $t_{\text{Alt.}} = 4, 10 \text{ und } 18 \text{ h}$, $\tau_{\text{mod}} = 120 \text{ kg s m}^{-3}$, $\dot{V}_{\text{ges}} = 350 \text{ mL min}^{-1}$, Gaszusammensetzung: 15 Vol.-% Wasserdampf in H₂).

In Kapitel 7.6.1 wird angenommen, dass die Ni-Partikel stabilisiert werden, sobald die Metall-Partikel den gleichen Durchmesser wie die Poren erreichen. Die Porengrößenverteilungen zeigen, dass die Porendurchmesser bei der Alterung zunehmen. Durch die Zunahme des Porendurchmessers sollten die Metall-Partikel mobil werden und solange sintern, bis die Partikelgröße wieder dem Porendurchmesser entspricht. Tatsächlich stimmt bei der 600 °C-Alterung der mittlere Porendurchmesser des reinen Trägers mit der Ni-Partikelgröße des stabilen Zustands überein (Tab. 17: $\bar{d}_{\text{Pore}} = 14 \text{ nm}$, Abb. 70: $\bar{d}_p(\text{Ni}) = 15 \text{ nm}$).

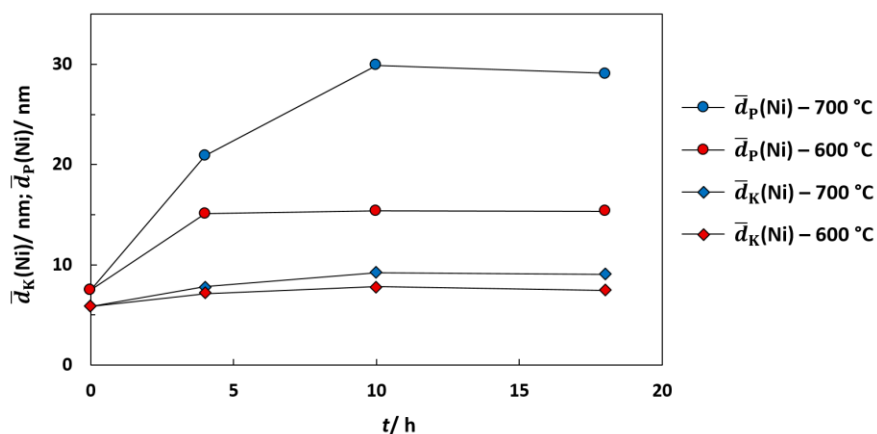


Abbildung 70: Mittels H₂-Chemisorption bestimmte mittlere Partikelgrößen $\bar{d}_p(\text{Ni})$ und mittels XRD bestimmte mittlere Kristallitgrößen $\bar{d}_k(\text{Ni})$ bei verschiedenen Alterungszeiten $t_{\text{Alt.}}$ bei 600 °C und 700 °C, $p_{\text{abs}} = 1 \text{ bar}$, $t_{\text{Alt.}} = 4, 10 \text{ und } 18 \text{ h}$, $\tau_{\text{mod}} = 120 \text{ kg s m}^{-3}$, $\dot{V}_{\text{ges}} = 350 \text{ mL min}^{-1}$, Gaszusammensetzung: 15 Vol.-% Wasserdampf in H₂).

Bei 700 °C ist der Partikeldurchmesser des stabilen Zustandes etwas größer als der mittlere Porendurchmesser. Dies kann damit erklärt werden, dass der Träger nur für sechs Stunden bei 700 °C gealtert wird. In Abbildung 66 ist zu sehen, dass die BET-Oberfläche bei 700 °C auch in dem Zeitintervall zwischen vier und zehn Stunden weiter abnimmt. Der Porendurchmesser des Trägers könnte nach einer Alterung von zehn Stunden deshalb größer sein. Hierfür spricht auch, dass die Ni-Partikelgröße nach einer Alterung von vier Stunden mit dem mittleren Porendurchmesser des für sechs Stunden gealterten Trägers relativ gut übereinstimmt (Tab. 17: $\bar{d}_{\text{Pore}} = 18 \text{ nm}$, Abb. 70: $\bar{d}_p(\text{Ni}) = 21 \text{ nm}$).

Mit dem stabilisierenden Effekt des Trägers kann die Kopplung zwischen der Metall- und der BET-Oberflächenabnahme verstanden werden: Bei der initialen Abnahme der BET-Oberfläche tritt auch eine deutliche Abnahme der Metall-Oberfläche auf. Erst wenn sich die BET-Oberfläche und die Trägertextur (Porendurchmesser) stabilisiert haben ($T_{\text{Alt.}} = 600 \text{ °C}$, $t_{\text{Alt.}} > 4 \text{ h}$; $T_{\text{Alt.}} = 700 \text{ °C}$, $t_{\text{Alt.}} > 10 \text{ h}$), nimmt die Metall-Oberfläche einen konstanten Wert an. Die Ni-Kristallitdurchmesser sind deutlich kleiner als die Ni-Partikeldurchmesser und nehmen mit zunehmender Alterungszeit nur geringfügig zu. Der Unterschied wird vermutlich dadurch verursacht, dass bei der Koaleszenz von Ni-Partikeln größere Partikel entstehen, die mehrere Kristallite beinhalten [74].

Die Diskussion zeigt, dass mit der stabilisierenden Wirkung der Mesoporen erklärt werden kann, weshalb die Metall-Oberfläche einen stabilen Zustand erreicht: Ein stabiler Zustand liegt vor, wenn die Trägertextur konstant ist und der Partikeldurchmesser mit dem Porendurchmesser übereinstimmt. Andere vorgeschlagene Erklärungen wie z. B. Anlagerung in konvexen Regionen [243,250] sind weniger plausibel und erklären auch den Unterschied zwischen den stabilen Zuständen bei 600 °C und 700 °C nicht zufriedenstellend. Mit unterschiedlichen Porendurchmessern kann der Unterschied zwischen den stabilen Zuständen bei verschiedenen Alterungstemperaturen anschaulich erklärt werden: Die stationäre Partikelgröße ist unterschiedlich, da sich der Porendurchmesser bei den verschiedenen Temperaturen unterscheidet.

Ruckenstein und Pulvermacher [231] untersuchten 1975 den Einfluss der Trägertextur auf das Sintern von Metall-Partikeln theoretisch und experimentell. Es wird die Hypothese vertreten, dass der Porendurchmesser die Partikelgröße beim Sintern der Metall-Partikel limitiert. Diese Hypothese wurde in bekannten Veröffentlichungen über das Sintern von Ni auf verschiedenen Trägern mehrfach zurückgewiesen [74,226,251]. In diesen Untersuchungen wird beobachtet, dass die BET-Oberfläche und das Trägermaterial nur einen geringen Einfluss

auf das Sintern der Metall-Partikel haben. Auch die aktuell publizierten kinetischen Gesetze zur Beschreibung des Sinterns von Ni-Partikeln deuten auf eine geringe Träger-Abhängigkeit hin [251]. In dem neusten Review zur CO₂-Methanisierung werden einige dieser Untersuchungen als Grundlage für das Verständnis der Katalysator-Desaktivierung in der CO₂-Methanisierung zitiert [22]. Beim Zitieren dieser Veröffentlichungen wird allerdings übersehen, dass in diesen Untersuchungen das Sintern von Ni auf Trägern mit einer geringen BET-Oberfläche 20 - 50 m² g⁻¹ und keiner ausgeprägten Porosität untersucht wird [74,226,251]. Bei der Herleitung der kinetischen Gesetze wird die Porenstruktur nicht mit einbezogen, weshalb die stabilisierende Wirkung der Textur per Definition nicht berücksichtigt wird. Die Ergebnisse und die Diskussion der vorliegenden Arbeit zeigen einen erheblichen Einfluss der Trägertextur. Deshalb sollte das Sintern von Ni auf porösen Trägern nicht mit den Ergebnissen von Untersuchungen mit nicht porösen Trägern beschrieben werden. Die vorliegende Untersuchung unterstützt die Pionierarbeit von Ruckenstein und Pulvermacher. Den Arbeiten von Ruckenstein und Pulvermacher [231] sollte deshalb in neueren Untersuchungen wieder mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden.

7.8.3.3 Katalytische Untersuchung der vorgealterten Proben

Das Laufzeitverhalten der bei 600 - 700 °C für 10 - 18 h in einem H₂-Strom mit 15 Vol.-% Wasserdampf vorgealterten Katalysatoren ist in Abbildung 71 aufgeführt. Die Messung beginnt mit einer sechsstündigen Bestimmung des Umsatzes bei 350 °C. Danach wird abwechselnd 400 °C für zehn Stunden und 350 °C für sechs Stunden gemessen. An der 600 °C-18 h-Probe wird bei 350 °C ein initialer Umsatz von 83 % erhalten, welcher mit fortlaufender Zeit deutlich abnimmt. Die Katalysatoren, welche bei 700 °C vorgealtert werden, erreichen einen deutlich geringeren initialen Umsatz. In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt (Kap. 7.7.4), dass der Umsatz linear von der Metall-Oberfläche abhängt. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die initialen Umsatzunterschiede proportional zur Metall-Oberfläche der Katalysatoren sind. Tatsächlich stimmt der relative Umsatzunterschied zwischen der 700 °C-18 h-Probe und der 600 °C-18 h-Probe in etwa mit dem relativen Unterschied der Metall-Oberflächen überein ($\Delta X(\text{CO}_2)_{t=0} = 39 \text{ rel.-%}$; $\Delta S(\text{Ni})_{t=0} = 47 \text{ rel.-%}$). Der geringe Umsatzunterschied zwischen den Katalysatoren 700 °C-10 h und 700 °C-18 h kann mit der ähnlichen Metall-Oberfläche ($S(\text{Ni}) = 4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (10h), $S(\text{Ni}) = 4,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (18h)) dieser Katalysatoren erklärt werden. Auffällig ist, dass die Katalysatoren zeitlich eine unterschiedliche Umsatzabnahme aufweisen. Die Umsatzabnahme bei 350 °C zwischen 2 und 8 Stunden folgt hierbei dem Trend: 700 °C-18 h (-3,0 %/h) > 600 °C-18 h (-2,3 %/h) > 700 °C-10 h (-1,4 %/h).

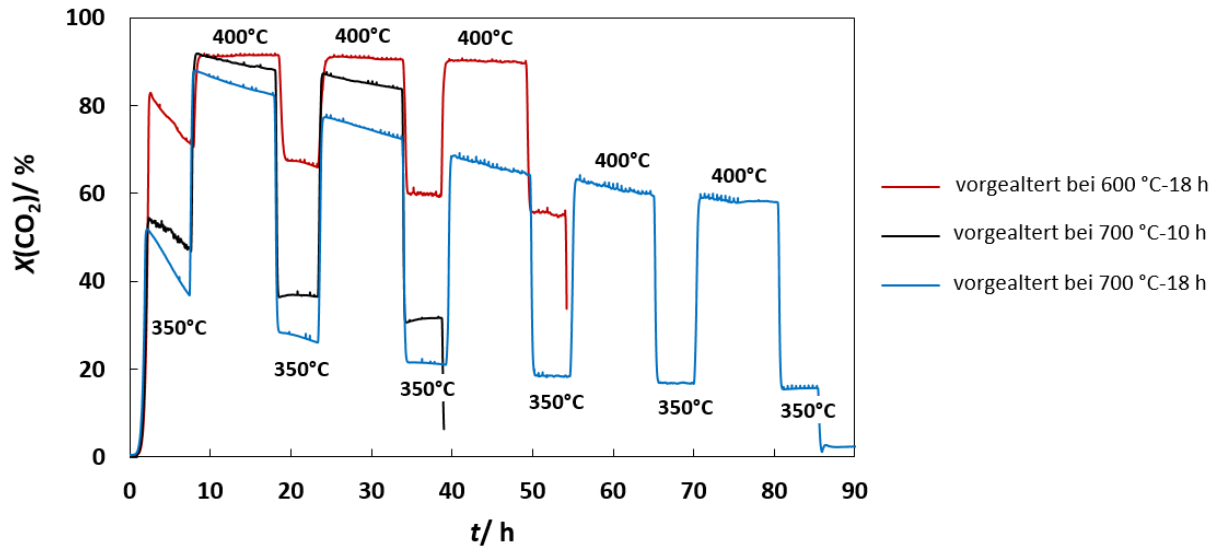


Abbildung 71: Laufzeitverhalten ausgewählter vorgealterter 20AF-Proben bei $\tau_{\text{mod}} = 25 \text{ kg s m}^{-3}$, $m_{\text{Kat.}} = 75 \text{ mg}$, $m_{\text{SiC}}/m_{\text{Kat.}} = 20$, $p = 16 \text{ bar}$, $T = 350 \text{ °C}$ (geringere Umsätze) und 400 °C (höhere Umsätze).

Bei 400 °C wird an der 600 °C-18 h -Probe der Gleichgewichtsumsatz erhalten. Der Umsatz an der 700 °C-10 h -Probe weist anfangs den Wert des Gleichgewichtsumsatzes auf und wird mit zunehmender Zeit geringer. An der 700 °C-18 h -Probe wird bei 400 °C , aufgrund der starken Desaktivierung bei 350 °C , ein geringerer Umsatz als an der 700 °C-10 h -Probe erhalten. Beide Proben weisen bei 400 °C eine vergleichbare Umsatzabnahme auf ($\approx -0,5 \text{ %/h}$). Es stellt sich die Frage, weshalb die zeitliche Umsatzabnahme bei 400 °C geringer als zuvor bei 350 °C ist. Das Sintern der Metall-Partikel sollte bei höheren Temperaturen zunehmen. In Abbildung 71 ist jedoch zu sehen, dass der Umsatz bei der zweiten 350 °C -Messung zeitlich nur noch wenig abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Desaktivierung mit zunehmender Laufzeit geringer wird. Die geringere Umsatzabnahme bei 400 °C ist deshalb eher auf die Zeitabhängigkeit der Deaktivierung als auf eine Temperaturabhängigkeit zurückzuführen. Nach der zweiten 400 °C -Messung ist im Laufzeitverhalten bei 350 °C keine Umsatzabnahme mehr zu sehen, und der Umsatz wird nur noch durch die 400 °C -Messungen verringert. Dies belegt, dass der Katalysator bei 400 °C stärker desaktiviert als bei 350 °C . Die Beobachtungen können wie folgt zusammengefasst werden: Die initialen Umsätze sind proportional zur Metall-Oberfläche der vorgealterten Proben. Alle vorgealterten Proben zeigen eine deutliche Desaktivierung. Die Desaktivierung weist eine ausgeprägte Zeit- und Temperaturabhängigkeit auf.

Um die Umsätze an den vorgealterten Proben mit dem konstanten Wert der Langzeitmessung vergleichen zu können, werden die mittleren Umsätze bei 350 °C gegen die Messzeit bei 400 °C aufgetragen (Abb. 72). Die Umsatzabnahme während der Messung bei 350 °C wird mit Balken-Indikatoren angegeben. Der mittlere Umsatz der 600 °C-18 h-Probe ist auch nach 30 Stunden bei 400 °C deutlich größer als der konstante Umsatz der Langzeitmessung. Die mittlere Umsatzabnahme der 700 °C-10 h-Probe ist in den ersten 20 Stunden mit der 700 °C-18 h-Probe vergleichbar. Deshalb wird angenommen, dass die 700 °C-10 h-Probe auch in dem Zeitintervall zwischen 20 und 50 Stunden eine vergleichbare Umsatzabnahme aufweisen sollte. Nach etwa 50 Stunden bei 400 °C weist der Umsatz an der 700 °C-18 h-Probe einen konstanten Wert auf. Anhand der gleichen Umsatzabnahme kann abgeschätzt werden, dass auch die 700 °C-10 h-Probe nach 50 Stunden einen konstanten Wert erreicht. Dieser Wert sollte mit dem Wert der Langzeitmessung übereinstimmen. Die Zeit, die notwendig ist, um einen konstanten Umsatz zu erreichen, kann mit der Voralterung um den Faktor 10 verringert werden.

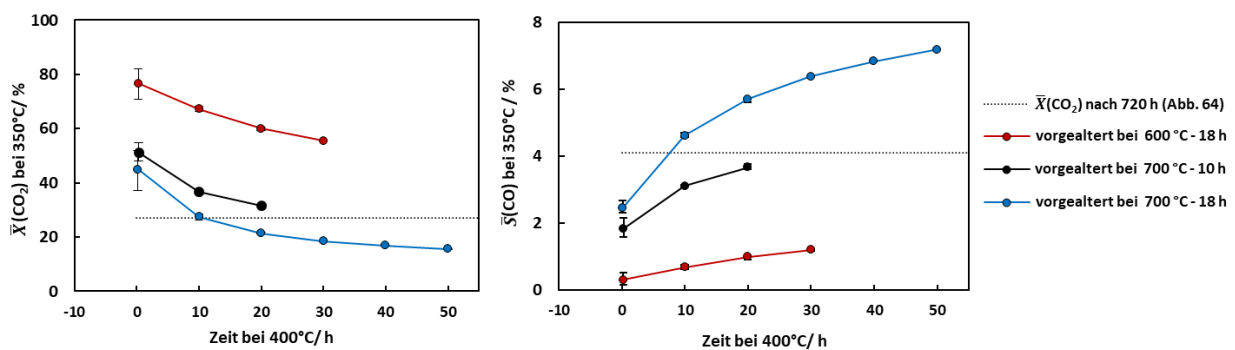


Abbildung 72: Mittlere Umsätze $\bar{X}(\text{CO}_2)$ (links) und mittlere Selektivitäten $\bar{S}(\text{CO})$ (rechts) ausgewählter vorgealterter 20AF-Proben bei der Referenztemperatur von 350 °C aufgetragen gegen die Zeit des Katalysators bei 400 °C ($p = 16 \text{ bar}$, $\tau_{\text{mod}} = 25 \text{ kg s m}^{-3}$). Balken-Indikatoren: Umsatzabnahme und CO-Selektivitätszunahme bei 350 °C, gepunktete Linie: Konstanter Umsatz der Langzeitmessung nach 720 h; Abbildung 64.

Während der ersten 350 °C-Messung nimmt die CO-Selektivität deutlich zu. In Abbildung 72 ist die Zunahme der CO-Selektivität während der 350 °C-Messungen mit Balken-Indikatoren angegeben und die mittlere CO-Selektivität bei 350°C gegen die Zeit bei 400 °C aufgetragen. Da sich der Umsatz ändert und die CO-Selektivität vom Umsatz abhängt ($S(\text{CO})$ - $X(\text{CO}_2)$ -Kopplung), kann anhand Abbildung 72 nicht entschieden werden, ob die Umsatzabnahme die CO-Selektivitätszunahme verursacht oder ob ein Desaktivierungseffekt einen direkten Einfluss auf die CO-Selektivität hat. Um den Einfluss der Umsatzabnahme

($S(\text{CO})$ - $X(\text{CO}_2)$ -Kopplung) vom Einfluss der Desaktivierung auf die CO-Selektivität zu trennen, werden die Werte eines frischen Katalysators in einen S - X -Diagramm aufgetragen und mit den Werten der vorgealterten Proben verglichen. In Abbildung 73 sind die mittleren Umsätze und die mittleren Selektivitäten bei 350 °C aufgetragen, wobei die Balken-Indikatoren die Umsatzabnahme bzw. die CO-Selektivitätszunahme während der 350 °C-Messung darstellen. Es ist zu sehen, dass die S - X -Werte des frischen Katalysators, der gealterten Katalysatoren und der Wert nach 720 h (Limit in Abb. 64) auf einer Trajektorie liegen. Hieraus ergibt sich eine wichtige Schlussfolgerung: Die Änderung der CO-Selektivität ist nur ein Umsatzeffekt. Demnach wird die CO-Selektivität nicht durch die Alterung beeinflusst.

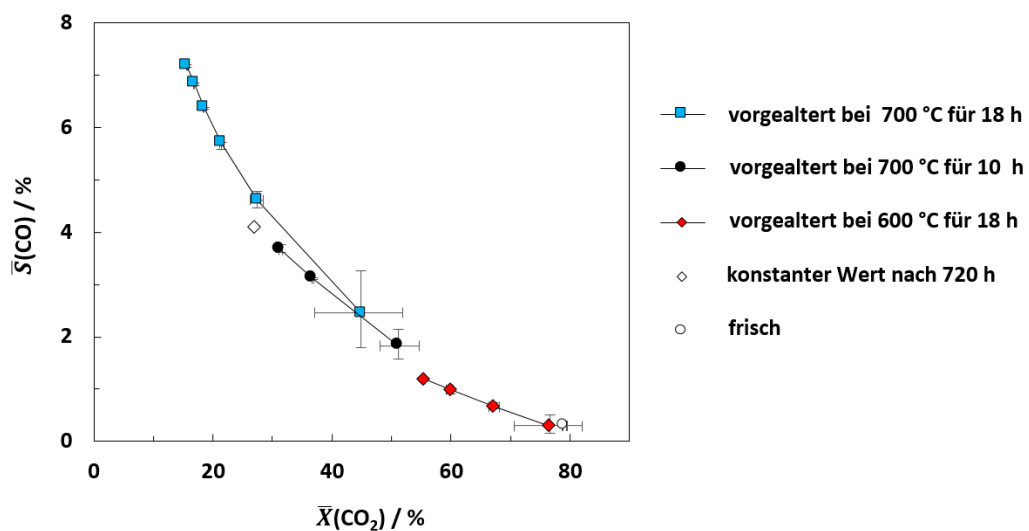


Abbildung 73: Mittlere CO-Selektivitäten $\bar{S}(\text{CO})$ aufgetragen gegen mittlere Umsätze $\bar{X}(\text{CO}_2)$ ausgewählter vorgealterter 20AF-Proben am Referenzpunkt bei 350 °C ($p = 16$ bar, $\tau_{\text{mod}} = 25 \text{ kg s m}^{-3}$). Balken-Indikatoren: Umsatzabnahme und CO-Selektivitätszunahme bei 350 °C.

Die Desaktivierung während der Messung deutet darauf hin, dass unter Reaktionsbedingungen eine Eigenschaftsänderung des Katalysators auftritt. Da ein Sintern bei 350 °C nach einer 18-stündigen Voralterung bei 700 °C ungewöhnlich wäre, wird die Desaktivierung vermutlich nicht durch ein Sintern verursacht. Über die Desaktivierungsursache kann nur spekuliert werden. Denkbar wäre eine Akkumulation einer bestimmten Oberflächen-Spezies (z. B. Carbonate oder Formiate), welche einen Teil der Ni-Oberfläche blockiert.

Durch die entwickelte Voralterungsmethode ist es möglich, die Alterungszeit zu verkürzen. Da die Katalysatoren auch nach der Alterung noch eine deutliche Desaktivierung aufweisen, ist davon auszugehen, dass keine vollständig homogene Deaktivierung vorliegt. Eine homogene Alterung unter Reaktionsbedingungen ist schwierig zu erreichen. Die Zugabe von CO_2 zum

Einsatz bei der Voralterung würde aufgrund der Reaktion mit Wasserstoff zu Konzentrations- und Temperaturgradienten führen. Im Einsatz der Voralterung kann auf den Wasserstoff nicht verzichtet werden, da die Metall-Partikel durch den Wasserdampf und CO_2 sonst zu NiO oxidiert werden würden.

Eine Möglichkeit, eine homogene Desaktivierung zu erhalten, könnte wie folgt aussehen: Es wird die oben beschriebene Voralterungsmethode durchgeführt, um eine homogene Desaktivierung infolge eines Sinterns zu erreichen. Danach werden die vorgealterten Katalysatoren bei geringen Umsätzen und sehr geringen Verweilzeiten (hohe Volumenströme) weiter gealtert. Durch die geringen Umsätze und die hohen Volumenströme sollten, ähnlich wie bei einem Differentialreaktor, nur sehr geringe Konzentrationsprofile und Temperaturprofile im Katalysatorbett vorliegen. Im Fall, dass diese Voralterungsmethode zu aufwendig ist, gibt es verschiedene Alternativen: Die Unbestimmtheit bei der Kinetik-Übertragung der spezifisch gealterten Zustände zu akzeptieren, aufwendige Messungen zur Bestimmung einer Desaktivierungskinetik, empirische Untersuchungen an Pilotanlagen unter nahezu identischen Bedingungen der späteren Industrieanlage oder die Entwicklung eines Katalysators, der unter den angestrebten Reaktionsbedingungen nicht desaktiviert.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Untersuchung werden die Einflüsse der Metallbeladung und der Synthesemethode auf die Katalysatoreigenschaften systematisch untersucht. Durch N_2 -Physisorptions-, XRD- und TPR-Messungen sind Rückschlüsse über die räumliche Verteilung des Ni möglich. Hierbei zeigt sich, dass das Ni in der Auffällungsmethode durch die Bildung eines takovitähnlichen Präkursors vollständig in die Mesoporen des Trägers gelangt. Bei der Trockenimprägnierung liegt ein Teil des Ni außerhalb des Mesoporensystems auf der äußeren Oberfläche vor. In der Nassimprägnierungsmethode wird mit zunehmender Metallbeladung w_{Ni} ein deutlicher Anteil an ungeträgertem Ni gebildet. Befindet sich das Ni in den Mesoporen, ist die Partikelgröße dem Porendurchmesser ähnlich unabhängig von der Metallbeladung. Eine Zunahme der Metallbeladung führt nur dann zu einer deutlichen Zunahme der Metall-Oberfläche, wenn das Ni während der Synthese in die Mesoporen des Trägers gelangt. Bei den co-gefällten Katalysatoren ist die Partikelgröße unabhängig von der Metallbeladung, weshalb eine Zunahme der Metallbeladung zu einem deutlichen Anstieg der Metall-Oberfläche führt. Die AF- und die CF-Methode sind demnach zur Herstellung von Katalysatoren mit einer möglichst großen Metall-Oberfläche am besten geeignet.

In der Untersuchung der Aktivität wird gezeigt, dass die CO_2 -Methanisierung an den in dieser Arbeit verwendeten Ni- Al_2O_3 -Katalysatoren eine struktur-unempfindliche Reaktion ist und dass Terrassen-Atome die aktiven Zentren sind. Weiter wird gezeigt, dass andere Effekte wie die Metall-Träger-Wechselwirkung, die Metall-Träger-Grenzfläche, AlO_x -Partikel oder Alkalimetall-Ionen keinen Einfluss auf die Aktivität haben. Die Aktivität scheint deshalb eine spezifische Eigenschaft von Ni zu sein. Hierdurch kann die Metall-Oberfläche als die mikroskopische Eigenschaft identifiziert werden, welche den Umsatz am Katalysator determiniert. Dementsprechend wird bei Messungen mit einer konstanten modifizierten Verweilzeit eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen der Metall-Oberfläche und dem Umsatz beobachtet. Aus diesem Grund weisen die Katalysatoren mit den höchsten Metall-Oberflächen die größten Massen-Zeit-Ausbeuten auf. Weiter wird gezeigt, dass Na einen Einfluss auf die CO-Selektivität hat. Mit zunehmendem Na-Massenanteil w_{Na} wird ein linearer Anstieg der CO-Selektivität beobachtet.

Die Untersuchung zeigt weiter, dass die Stabilität der Trägerkatalysatoren von der räumlichen Verteilung der Ni-Partikel und von der Stabilität des Trägers abhängt. Bei einer hohen Dispersion liegen die Ni-Partikel hauptsächlich in den Mesoporen vor und werden durch die Porenwände stabilisiert. In diesem Fall hängt die Stabilität der Metall-Partikel erheblich von

der Stabilität des Trägers ab. Weil der γ - Al_2O_3 -Träger sintert, ist die Stabilität bei einer höheren Dispersion gering. Die großen Metall-Partikel außerhalb der Mesoporen auf der äußeren Träger-Oberfläche sintern weniger, da große Metall-Partikel eine geringere Mobilität aufweisen. Liegt das Ni hauptsächlich ungetragen vor, weisen die Katalysatoren ebenfalls eine geringe Stabilität auf. Der co-gefällte Katalysator mit einem $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von drei zeigt eine deutlich höhere Stabilität als die Trägerkatalysatoren. Die hohe Stabilität wird damit erklärt, dass bei der co-gefällten Probe AlO_x -Partikel auf der Metall-Oberfläche vorliegen. Durch eine Beschichtung mit AlO_x -Partikeln werden Metall-Partikel demnach effektiver stabilisiert als durch das Aufbringen auf einer Träger-Oberfläche.

9 Literatur

- [1] Fraunhofer ISE, Energy Charts, basierend auf Daten von: 50 Hertz, Amprion, Tennet, TransnetBW, Destatis, EEX; https://www.energy-charts.de/ren_share_de.htm?source=ren-share&period=annual&year=all (Aufgerufen 24.08.18)
- [2] BP Statistical Review: Renewable energy 2017, Firmenwebseite: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/renewable-energy.html> (Aufgerufen 31.08.2018)
- [3] Deutsche Rohstoffagentur (DERA), DERA Rohstoffinformationen, Kurzstudie: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen, Hannover, 2011, http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/Energiestudie-Kurz-2011.pdf?__blob=publicationFile&v=3 (Aufgerufen 31.08.2018)
- [4] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), BGR Energiestudie: Daten und Entwicklungen der deutschen und globalen Energieversorgung, Hannover, 2017, https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/energiestudie_2017.pdf;jsessionid=FFDB99DC3A2C37A4EAB3CB3A1AC648F5.1_cid321?__blob=publicationFile&v=5 (Aufgerufen 31.08.2018)
- [5] BP Statistical Review of World Energy 2018, Firmenwebseite: https://www.quotedbusiness.com/files/articoli_allegati/34/file/bp-stats-review-2018-full-report.pdf (Aufgerufen 31.08.2018)
- [6] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Fifth Assessment Report AR5, 2014, <http://www.ipcc.ch/report/ar5/> (Aufgerufen 31.08.2018)
- [7] A. Neftel, E. Moor, H. Oeschger, B. Stauffer, Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries, Nature 315 (1985) 45-47. <https://doi.org/10.1038/315045a0>
- [8] European Commission, Energy 2020, A strategy for competitive, sustainable and secure energy, <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2020-energy-strategy> (Aufgerufen 31.08.2018)
- [9] European Commission, A policy framework for climate and energy in the period from 2020 to 2030, <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2030-energy-strategy> (Aufgerufen 31.08.2018)
- [10] European Commission, Energy Roadmap 2050, <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy> (Aufgerufen 31.08.2018)
- [11] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Broschüre EEG-Reform: Das Erneuerbare-Energien-Gesetz 2014, https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/das-erneuerbare-energien-gesetz-2014.pdf?__blob=publicationFile&v=6 (Aufgerufen 31.08.2018)
- [12] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. M. Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, Renew. Energy 85 (2016) 1371-1390. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
- [13] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation - From fundamentals to current projects, Fuel 166 (2016) 276-296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- [14] F. Koschany, Experimentelle Studien zur Methanisierung von CO₂ auf Nickelkatalysatoren, Technische Universität München, Dissertation, 2016. <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1291308/1291308.pdf> (Aufgerufen 31.08.2018)

- [15] M. Specht, J. Brellocks, V. Frick, B. Stürmer, U. Zuberbühler, M. Sterner, G. Waldstein, Storage of renewable energy in the natural gas grid, *Erdöl, Erdgas, Kohle* 126 (2010), 342-345. ISSN: 0179-3187.
- [16] O. S. Buchholz, Power to Gas – a conceptual design study with focus on different reactor concepts, University of Twente, Master thesis, 2013.
- [17] O. S. Buchholz, A. G. J. van der Ham, R. Veneman, D. W. F. Brilman, S. R. A. Kersten, Power-to-Gas: Storing surplus electrical energy. A design study, *Energy Procedia* 63 (2014) 7993-8009. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.836>
- [18] G. A. Mills, F. W. Steffgen, Catalytic Methanation, *Catal. Rev.* 8 (1974) 159-210. <https://doi.org/10.1080/01614947408071860>
- [19] G. H. Watson, Methanation catalysts. Report number ICTIS/TR 09. International Energy, Agency Coal Research, London, England, 1980, S. 1-56, ISBN: 978-9-2902-9053-7.
- [20] O. V. Krylov, K. H. Mamedov, Heterogeneous catalytic reactions of carbon dioxide, *Rus. Chem. Rev.* 64 (1995) 877-900. <https://doi.org/10.1070/RC1995v064n09ABEH000182>
- [21] W. Wang, J. Gong, Methanation of carbon dioxide: an overview, *Front. Chem. Sci. Eng.* 5 (2011) 2-10. <https://doi.org/10.1007/s11705-010-0528-3>
- [22] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 5 (2015) 22759-22776. <https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>
- [23] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas, *Green Chem.* 17 (2015) 2647-2663. <https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>
- [24] W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts, *RSC Adv.* 8 (2018) 7651-7669. <https://doi.org/10.1039/C7RA13546G>
- [25] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4048-4058. <https://doi.org/10.1039/C6CY00478D>
- [26] P. Sabatier, J. B. Senderens, *Acad. Sci.* 134 (1902) 514-516.
- [27] F. Ocampo, B. Louis, A.-C. Roger, Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method, *Appl. Catal. A* 369 (2014) 90-96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.005>
- [28] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 2 (2012) 2358-2368. <https://doi.org/10.1039/C2RA00632D>
- [29] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, P. Ruiz, Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. B* 113-114 (2012) 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.033>
- [30] L. M. Aparicio, Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts, *J. Catal.* 165 (1997) 262-274. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1468>
- [31] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x, *Appl. Catal. B* 181 (2016) 504-516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.026>
- [32] G. A. Du, S. Lim, Y. H. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G. L. Haller, Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction, *J. Catal.* 249 (2007) 370-379. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.029>
- [33] K. R. Thampi, J. Kiwi, M. Grätzel, Methanation and photo-methanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure, *Nature* 327 (1987) 506-508. <https://doi.org/10.1038/327506a0>

- [34] C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2. Auflage, Wiley-AIChE, Hoboken, 2005, S. 1-966, ISBN: 978-0-4717-3007-1.
- [35] F. H. Ribeiro, A. E. Schach von Wittenau, C. H. Bartholomew, G. A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 39 (1997) 49-76. <https://doi.org/10.1080/01614949708006468>
- [36] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2017, S. 1-524, ISBN: 978-3-5273-3268-7.
- [37] J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. Moudart, Rates of catalytic reactions, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 1, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 1445-1462, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [38] M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, 1. Auflage, Princeton University Press, Princeton, 1984, S. 1-240, ISBN 978-0-6916-4048-8.
- [39] R. Van Hardeveld, F. Hartog, The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals, *Surf. Sci.* 15 (1969) 189-230. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90148-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90148-4)
- [40] J. K. Nørskov, T. Bligaard, B. Hvolbæk, F. Abild-Pedersen, I. Chorkendorff, C. H. Christensen, The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2163-2171. <https://doi.org/10.1039/B800260F>
- [41] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Nørskov, Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments, *Top. Catal.* 44 (2007) 15-26. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0335-3>
- [42] M. P. Andersson, F. Abild-Pedersen, I. N. Remediakis, T. Bligaard, G. Jones, J. Engbæk, O. Lytken, S. Horch, J. H. Nielsen, J. Sehested, J. R. Rostrup-Nielsen, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces, *J. Catal.* 255 (2008) 6-19. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.12.016>
- [43] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Laboratory Testing of Solid Catalysts, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 4, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 2019-2045, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [44] J. R. Anderson, K. C. Pratt, *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, 2. Auflage, Academic Press, Sydney, 1985, S. 1-457, ISBN 978-0-1205-8320-1.
- [45] M. Dautzenberg, Ten Guidelines for Catalyst Testing, in: S. A. Bradley, M. J. Gattuso, R. J. Bertolacini (Eds.), *Characterization and Catalyst Development*, ACS, Washington DC, 1989, S. 99-119, ISBN 978-0-8412-1684-6.
- [46] C. Perego, S. Peratello, Experimental methods in catalytic kinetics, *Catal. Today* 52 (1999) 133-145. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00071-1)
- [47] G. Eigenberger, Catalytic fixed-bed reactors, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 4, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 2019-2045, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [48] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals, *J. Catal.* 68 (1981) 67-76. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90040-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90040-3)
- [49] L. Forni, Laboratory reactors, *Catal. Today* 64 (1997) 353-367. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00058-2)
- [50] R. J. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Catalyst performance testing: the influence of catalyst bed dilution on the conversion observed, *Chem. Eng. J.* 90 (2002) 173-183. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00078-5](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00078-5)
- [51] R. J. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Catalyst performance testing: bed dilution revisited, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4921-4932. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00273-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00273-7)

- [52] R. J. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Catalyst performance testing: Radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors, *Appl. Catal. A* 227 (2002) 321-333. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00950-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00950-4)
- [53] J. A. Moulijn, A. Tarfaoui, F. Kapteijn, General aspects of catalyst testing, *Catal. Today* 11 (1991) 1-12. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)87002-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)87002-5)
- [54] B. Lu, K. Kawamoto, Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas, *Fuel* 103 (2013) 699-704. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.009>
- [55] I. Graça, L. V. González, M. C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J. M. Lopes, M. F. Ribeiro, CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites, *Appl. Catal. B* 147 (2014) 101-110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.010>
- [56] S. Hwang, J. Lee, U. G. Hong, J. H. Baik, D. J. Koh, H. Lim, I. K. Song, Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni-Fe-Ru-Al₂O₃ xerogel catalysts: Effect of ruthenium content, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 689-703. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.007>
- [57] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel, *J. Catal.* 65 (1980) 390-401. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90316-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90316-4)
- [58] D. G. Mustard, C. H. Bartholomew, Determination of metal crystallite size and morphology in supported nickel catalysts, *J. Catal.* 67 (1981) 186-206. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90271-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90271-2)
- [59] C. H. Bartholomew, Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron, and nickel, *Catal. Lett.* 7 (1990) 27-52. <https://doi.org/10.1007/BF00764490>
- [60] C. H. Bartholomew, Sintering Kinetics of Supported Metals, in: B. Delmon, G.F. Froment, (Hrsg.), *Catalyst Deactivation*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994, S. 1-18, ISBN 978-0-4448-1682-5.
- [61] C. H. Bartholomew, H₂ adsorption on supported noble metals and its use in determining metal dispersion, *Catalysis* 11 (1994) 93-126. <http://dx.doi.org/10.1039/9781847553232>
- [62] J. L. Falconer, J. A. Schwarz, Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts, *Catal. Rev.* 25 (1983) 141-227. <https://doi.org/10.1080/01614948308079666>
- [63] M. Fadoni, L. Lucarelli, Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications, in: A. Dąbrowski (Hrsg.), *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*, 1. Auflage, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1999, S. 177-225, ISBN: 0-444-50165-7.
- [64] R. J. Matyi, L. H. Schwartz, J. B. Butt, Particle size, particle size distribution and related measurements of supported metal catalysts, *Catal. Rev.* 29 (1987) 41-99. <https://doi.org/10.1080/01614948708067547>
- [65] G. Bergeret, P. Gallezot, Particle size and dispersion measurements, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 2, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 738-765, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [66] G. Wen, Y. Xu, Z. Xu, Z. Tian, Characterization and Catalytic Properties of the Ni/Al₂O₃ Catalysts for Aqueous-phase Reforming of Glucose, *Catal. Lett.* 129 (2009) 250-257. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9810-0>
- [67] S. Narayanan, K. Uma, Studies of the effect of calcination on the dispersion and reduction of nickel supported on alumina by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, chemisorption and catalytic activity, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 81 (1985) 2733-2744. <https://doi.org/10.1039/F19858102733>
- [68] G. Poncelet, M. A. Centeno, R. Molina, Characterization of reduced α -alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements, *Appl. Catal. A* 288 (2005) 232-242. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.052>

- [69] M. R. Quddus, M. M. Hossain, H. I. de Lasa, Ni based oxygen carrier over γ -Al₂O₃ for chemical looping combustion: Effect of preparation method on metal support interaction, *Catal. Today* 210 (2013) 124-134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.005>
- [70] R. Wang, Y. Li, R. Shi, M. Yang, Effect of metal-support interaction on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for selective hydrogenation of isoprene, *J. Mol. Catal. A.* 344 (2011) 122-127. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.009>
- [71] M. Wu, D. M. Hercules, Studies of supported nickel catalysts by X-ray photoelectron and ion scattering spectroscopies, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2003-2008. <https://doi.org/10.1021/j100478a015>
- [72] J. W. E. Coenen, B. G. Linsen, Structure and activity of silica-supported nickel catalysts, in: *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis*, Academic Press, London, 1970, 471-527. ISBN 978-0-1245-1150-7.
- [73] Bruker AXS, INC., *Advanced X-Ray Solutions: DIFFRACplus TOPAS/TOPAS R/TOPAS P User's Manual*, Version 2.1, 2003, S. 69-75.
- [74] J. Sehested, A. Carlsson, T. V. W. Janssens, P. L. Hansen, A. K. Datye, Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl₂O₄ Spinel Supports, *J. Catal.* 197 (2001) 200-209. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3085>
- [75] R. Lamber, G. Schulz-Ekloff, Characterization of microstructures in nickel alumina catalysts by analytical electron microscopy, *Surf. Sci.* 258 (1991) 107-118. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90906-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90906-9)
- [76] Y. J. Huang, J. A. Schwarz, The effect of catalyst preparation on catalytic activity: I. The catalytic activity of Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by wet impregnation, *Appl. Catal.* 30 (1987) 239-253. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84116-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84116-0)
- [77] Y. J. Huang, J. A. Schwarz, The effect of catalyst preparation on catalytic activity: III. The catalytic activity of Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by incipient wetness, *Appl. Catal.* 32 (1987) 45-57. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80615-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80615-6)
- [78] A. E. Aksoylu, A. N. Akim, Z. I. Önsan, D. L. Trimm, *Appl. Catal. A* 145 (1996) 185-193. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00143-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00143-3)
- [79] H. C. Wu, Y. C. Chang, J. H. Wu, J. H. Lin, I. K. Lin, C. S. Chen, Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4154-4163. <https://doi.org/10.1039/C5CY00667H>
- [80] J. Zieliński, Morphology of nickel/alumina catalysts, *J. Catal.* 76 (1982) 157-163. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90245-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90245-7)
- [81] J. Zieliński, Morphology of coprecipitated nickel/alumina catalysts with low alumina content, *Appl. Catal. A* 94 (1993) 107-115. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85001-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85001-6)
- [82] S. Medsforth, Promotion of catalytic reactions, *J. Chem. Soc. Trans.* 123 (1923) 1452-1469. <https://doi.org/10.1039/CT9232301452>
- [83] V. M. Vlasenko, G. E. Yuzefovich, Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Oxides of Carbon to Methane, *Russ. Chem. Rev.* 38 (1969) 728-739. <https://doi.org/10.1070/RC1969v038n09ABEH001829>
- [84] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, T. Bánsági, Methanation of CO₂ on supported rhodium catalyst, *J. Catal.* 68 (1981) 371-382. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90106-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90106-8)
- [85] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, Hydrogenation of CO₂ to CH₄ over alumina-supported noble metals, *J. Mol. Catal.* 166 (1980) 471-474. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(80\)80086-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(80)80086-1)
- [86] J. A. Dalmon, G. A. Martin, Intermediates in CO and CO₂ hydrogenation over Ni catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 75 (1979) 1011-1015. <https://doi.org/10.1039/F19797501011>

- [87] E. Vesselli, J. Schweicher, A. Bundhoo, A. Frennet, N. Kruse, Catalytic CO₂ Hydrogenation on Nickel: Novel Insight by Chemical Transient Kinetics, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1255-1260. <https://doi.org/10.1021/jp106551r>
- [88] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites, *Catal. Comm.* 45 (2014) 74-78. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.10.034>
- [89] A. Solis-Garcia, J. F. Louvier-Hernandez, A. Almendarez-Camarillo, J. C. Fierro-Gonzalez, Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrO₂-supported Ni, *Appl. Catal. B* 218 (2017) 611-620. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.063>
- [90] D. Beierlein, Katalysatoren für die Sabatier-Reaktion, Universität Stuttgart, Masterarbeit, 2013.
- [91] E. Zagli, J. L. Falconer, Carbon dioxide adsorption and methanation on ruthenium, *J. Catal.* 69 (1981) 1-8. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90122-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90122-6)
- [92] M. Prairie, A. Renken, J. G. Highfield, K. R. Thampi, M. Grätzel, A fourier transform infrared spectroscopic study of CO₂ methanation on supported ruthenium, *J. Catal.* 129 (1991) 130-144. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90017-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90017-X)
- [93] M. Araki, V. Ponc, Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys, *J. Catal.* 44 (1976) 439-448. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90421-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90421-8)
- [94] M. Marwood, R. Doeppel, A. Renken, In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions: The catalytic hydrogenation of CO₂, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 223-246. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00267-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00267-0)
- [95] A. Westermann, B. Azambre, M. C. Bacariza, I. Graca, M. F. Ribeiro, J. M. Lopes, C. Henriques, Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study, *Appl. Catal. B* 174 (2015) 120-125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.026>
- [96] S. Eckle, H. G. Anfang, R. J. Behm, Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂-Rich Reformate Gases, *J. Phys. Chem. C* 115 (2001) 1361-1367. <https://doi.org/10.1021/jp108106t>
- [97] H. J. Freund, M. W. Roberts, Surface chemistry of carbon dioxide, *Surf. Sci.* 52 (1996) 225-273. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(96\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(96)00007-6)
- [98] S.-G. Wang, D.-B. Cao, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, Chemisorption of CO₂ on Nickel Surfaces, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18956-18963. <https://doi.org/10.1021/jp052355g>
- [99] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kašpar, A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals, *J. Catal.* 166 (1997) 98-107. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1498>
- [100] D. C. Upham, A. R. Derk, S. Sharma, H. Metiu, E. W. McFarland, CO₂ methanation by Ru-doped ceria: the role of the oxidation state of the surface, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1783-1791. <https://doi.org/10.1039/C4CY01106F>
- [101] R. Burch, Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5483-5500. <https://doi.org/10.1039/B607837K>
- [102] H. H. Madden, G. Ertl, Decomposition of carbon monoxide on a (110) nickel surface, *Surf. Sci.* 35 (1973) 211-226. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90215-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90215-X)
- [103] L. Ng, K. J. Uram, Z. Xu, P. L. Jones, J. T. Yates, Mechanism of CO bond scission at alkali promoter sites- IRAS study of the system CO/K/Ni(111), *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 6523-6530. <https://doi.org/10.1063/1.452444>
- [104] C. Benndorf, L. Meyer, CO adsorption on Ni(551), *Surf. Sci.* 251 (1991) 872-876. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)91115-E](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)91115-E)

- [105] D. W. Goodman, R. D. Kelley, T. E. Madey, J. M. White, Measurement of carbide buildup and removal kinetics on Ni(100), *J. Catal.* 64 (1980) 479-481.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90519-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90519-9)
- [106] H. Nakano, S. Kawakami, T. Fujitani, J. Nakamura, Carbon deposition by disproportionation of CO on a Ni(977) surface, *Surf. Sci.* 454 (2000) 295-299.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00265-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00265-X)
- [107] H. Nakano, J. Nakamura, Carbide-induced reconstruction initiated at step edges on Ni(111), *Surf. Sci.* 482 (2001) 341-345. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)01014-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)01014-1)
- [108] H. Nakano, J. Ogawa, J. Nakamura, Growth mode of carbide from C₂H₄ or CO on Ni(111), *Surf. Sci.* 514 (2002) 256-260. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01638-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01638-2)
- [109] D. W. Goodman, J. T. Yates Jr., CO isotopic mixing measurements on nickel: Evidence for irreversibility of CO dissociation, *J. Catal.* 82 (1983) 255-260.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90191-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90191-4)
- [110] O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins, In-silico investigations in heterogeneous catalysis - combustion and synthesis of small alkanes, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2274-2309.
<https://doi.org/10.1039/B719149A>
- [111] S. Kattel, P. Liu, J. G. Chen, Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 9739-9754.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b05362>
- [112] X. Y. Pan, C. J. Liu, Q. F. Ge, Effect of surface hydroxyls on selective CO₂ hydrogenation over Ni₄/γ-Al₂O₃: A density functional theory study, *J. Catal.* 272 (2010) 227-234. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.003>
- [113] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel, *J. Catal.* 77 (1982) 460-472.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90186-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90186-5)
- [114] J. L. Falconer, A. E. Zağli, Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst, *J. Catal.* 62 (1980) 280-285. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90456-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90456-X)
- [115] J. Ren, H. Guo, J. Yang, Z. Qin, J. Lin, Z. Li, Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 504-516. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.173>
- [116] R. Z. C. van Meerten, J. G. Villenbroek, M. H. J. M. de Croon, P. F. M. T. van Nisselroy, J. W. E. Coenen, The kinetics and mechanism of the methanation of carbon monoxide on a nickel-silica catalyst, *Appl. Catal.* 3 (1982) 29-56.
[https://doi.org/10.1016/0166-9834\(82\)80221-2](https://doi.org/10.1016/0166-9834(82)80221-2)
- [117] J. W. E. Coenen, P. F. M. T. van Niesselroy, M. H. J. M. de Croon, P. F. H. A. van Dooren, R. Z. C. van Meerten, The dynamics of methanation of carbon monoxide on nickel catalysts, *Appl. Catal.* 25 (1986) 1-8. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81215-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81215-4)
- [118] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, X. Verykios, Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance, *Appl. Catal. A* 344 (2008) 45-54.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.039>
- [119] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, S. Sidik, Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles, *Appl. Catal. A* 486 (2014) 115-122.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.022>
- [120] Z. Kowalczyk, K. Stolecki, W. Rarog-Pilecka, E. Miskiewicz, E. Wiczowska, Z. Karpinski, Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H₂ ratios, *Appl. Catal. A* 342 (2008) 35-39.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.040>

- [121] C. K. Vance, C. H. Bartholomew, Effects of support on the kinetics of carbon hydrogenation on nickel, *Appl. Catal.* 7 (1983) 78-87. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90290-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90290-8)
- [122] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 5527-5531. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>
- [123] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, R. R. Mukti, Y. H., Taufiq-Yap, M. R. Sazegar, Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation, *Appl. Catal. B* 147 (2014) 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.015>
- [124] M. C. Bacariza, I. Graça, S. S. Bebiano, J. M. Lopes, C. Henriques, Micro- and mesoporous supports for CO₂ methanation catalysts: A comparison between SBA-15, MCM-41 and USY zeolite, *Chem. Eng. Sci.* 175 (2018) 72-83. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.09.027>
- [125] F. W. Chang, M. S. Kuo, M. T. Tsay, M. C. Hsieh, Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 309-320. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00181-9)
- [126] H. Takano, N. Shinomiya, K. Izumiya, N. Kumagai, H. Habazaki, K. Hashimoto, CO₂ methanation of Ni catalysts supported on tetragonal ZrO₂ doped with Ca²⁺ and Ni²⁺ ions, *Int. J. Hydrogen Energy* 15 (2014) 8347-8355. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.128>
- [127] Agosis, Firmenwebseite: <https://www.agosi.de/ek/ek.php> (Aufgerufen 28.05.2019)
- [128] N. M. Martin, P. Velin, M. Skoglundh, M. Bauer, P.-A. Carlsson, Catalytic hydrogenation of CO₂ to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1086-1094. <https://doi.org/10.1039/c6cy02536f>
- [129] J. K. Kesavan, I. Luisetto, S. Tuti, C. Meneghini, G. Lucci, C. Battocchio, S. Mobilio, S. Casciardi, R. Sisto, Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO₂ methanation, *J. of CO₂ Util.* 23 (2018) 200-211. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.015>
- [130] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 5527-5531. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122>
- [131] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. L. Butler, Support and crystallite size effects in CO hydrogenation on nickel, *J. Catal.* 65 (1980) 335-347. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90311-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90311-5)
- [132] D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, Hydrogenation of CO₂ over sprayed Ru/TiO₂ fine particles and strong metal-support interaction, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 227-235. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00335-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00335-4)
- [133] G. Busca, The surface of transitional aluminas: A critical review, *Catal. Today* 226 (2014) 2-13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003>
- [134] S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Minicò, S. Galvagno, Influence of the support on CO₂ methanation over Ru catalysts: an FT-IR study, *Catal. Lett.* 51 (1998) 41-45. <https://doi.org/10.1023/A:1019028816154>
- [135] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer J.-P. Jolivet, C. Froidefond, Alumina, in: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, (Eds.), *Handbook of Porous Solids*, Band 3, 1. Auflage, Wiley, Weinheim, 2002, S. 1626, ISBN: 978-3-5276-1828-6.
- [136] M. Che, C. O. Bennett, The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55-172. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60017-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60017-6)

- [137] G. C. Bond, Supported metal catalysts: some unsolved problems, *Chem. Soc. Rev.* 20 (1991) 441-475. <https://doi.org/10.1039/CS9912000441>
- [138] M. Boudart, Catalysis by Supported Metals, *Adv. Catal.* 20 (1969) 153-166. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60271-0](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60271-0)
- [139] M. Boudart, Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 661-666. <https://doi.org/10.1021/cr00035a009>
- [140] G. C. Bond, The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 156 (1985) 966-981. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90273-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90273-0)
- [141] S. He, C. Li, H. Chen, D. Su, B. Zhang, X. Cao, B. Wang, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, A Surface Defect-Promoted Ni Nanocatalyst with Simultaneously Enhanced Activity and Stability, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1040-1046. <https://doi.org/10.1021/cm303517z>
- [142] C. Vogt, E. Groeneveld, G. Kamsma, M. Nachtegaal, L. Lu, C. J. Kiely, P. H. Berben, F. Meirer, B. M. Weckhuysen, Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel, *Nature Catal.* 1 (2018) 127-134. <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0016-y>
- [143] G. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1994, S. 491, ISBN: 978-0-4710-3192-5.
- [144] M. Boudart, M. A. McDonald, Structure sensitivity of hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2185-2195. <https://doi.org/10.1021/j150655a004>
- [145] D. W. Goodman, R. D. Kelley, T. E. Madey, J. T. Yates Jr., Kinetics of the hydrogenation of CO over a single crystal nickel catalyst, *J. Catal.* 63 (1980) 226-234. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90075-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90075-5)
- [146] R. D. Kelly, D. W. Goodman, Catalytic methanation over single crystal nickel and ruthenium: Reaction kinetics on different crystal planes and the correlation of surface carbide concentration with reaction rate, *Surf. Sci. Lett.* 123 (1982) L743-L749. [https://doi.org/10.1016/0167-2584\(82\)90379-6](https://doi.org/10.1016/0167-2584(82)90379-6)
- [147] D. W. Goodman, Model catalytic studies over metal single crystals, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 194-200. <https://doi.org/10.1021/ar00101a007>
- [148] K. Coulter, X. Xu, D. W. Goodman, Structural and Catalytic Properties of Model Supported Nickel Catalysts, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1245-1249. <https://doi.org/10.1021/j100055a033>
- [149] S. D. Bischke, D. W. Goodman, J. L. Falconer, Carbon monoxide methanation over nickel/alumina thin-film model catalysts, *Surf. Sci.* 15 (1985) 351-357. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90651-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90651-X)
- [150] H. Hirano, K. Tanaka, A reason for the structure-insensitive catalytic activity of Ni(100) and Ni(111) surfaces for the methanation reaction of CO, *J. Catal.* 133 (1992) 461-466. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90253-E](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90253-E)
- [151] F. Schüth, M. Hesse, K. K. Unger, Precipitation and Coprecipitation, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 1, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 100-119, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [152] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catal. Today* 11 (1991) 173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- [153] G. C. Bond, G. Webb, J. R. H. Ross, Metal catalysed methanation and steam reforming, *Catalysis* 7 (1985) 1-45. <http://dx.doi.org/10.1039/9781847553195-00001>
- [154] D. C. Puxley, I. J. Kitchener, C. Komodromos, N. D. Parkyn, The Effect of Preparation Method upon the Structures, Stability and Metal/Support Interactions in Nickel/Alumina Catalysts, in: G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs (Hrsg.) *Preparation of Catalysts III*, Elsevier, Amsterdam, 1983, S. 237-271. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60025-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60025-2)

- [155] E. C. Kruissink, L. L. van Reijen, R. H. Ross, Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 1.- Chemical composition and structure of the precipitates, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 77 (1981) 649-663. <https://doi.org/10.1039/F19817700649>
- [156] M. Gabrovska, R. Edreva-Kardjieva, D. Crişan, P. Tzvetkov, M. Shopska, I. Shtereva, Ni-Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation, *React. Kinet. Mech. Catal.* 105 (2012) 79-99. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0378-0>
- [157] S. Abate K. Barbera, E. Giglio, F. Deorsola, S. Bensaid, S. Perathoner, R. Pirone, G. Centi, Synthesis, Characterization and Activity Pattern of Ni-Al Hydrotalcite Catalysts in CO₂ Methanation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8299-8308. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01581>
- [158] P. H. M. De Korte, E. B. M. Doesburg, C. P. J. de Winter, L. L. van Reijen, Characterization of the interaction between nickel oxide and aluminium oxide in coprecipitated catalysts, *Solid State Ionics* 16 (1985) 73-80. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(85\)90026-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90026-8)
- [159] G. Li, L. Hu, J. M. Hill, Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation, *Appl. Catal. A* 301 (2006) 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.013>
- [160] P. Kim, Y. Kim, H. Kim, K. Song, J. Yi, Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas, *Appl. Catal. A* 272 (2004) 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.055>
- [161] L. E. Alzamora, R. H. Ross, E. C. Kruissink, L. L. van Reijen, Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 2. -Variation of total and metallic areas as a function of sample composition and method of pretreatment, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 77 (1981) 665-681. <https://doi.org/10.1039/F19817700665>
- [162] J. Zieliński, Effect of alumina on the reduction of surface nickel oxide; morphology of the surfaces of the surfaces of Ni/Al₂O₃ catalysts, *J. Mol. Catal.* 83 (1993) 197-206. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)87019-5](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)87019-5)
- [163] M. V. Twigg, J. T. Richardson, Effects of alumina incorporation in coprecipitated NiO-Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A* 190 (2000) 61-72. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00269-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00269-0)
- [164] L. Zank, J. Zieliński, The effect of potassium on Ni/Al₂O₃ catalyst in relation to CO/H₂ reaction, *Appl. Catal. A* 413 (2012) 132-139. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.048>
- [165] M. Kosmulski, The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update, *J. Colloid Interf. Sci.* 353 (2011) 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.023>
- [166] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas, *Science* 277 (1997) 788-791. <https://doi.org/10.1126/science.277.5327.788>
- [167] Y. Chen, L. Zhang, Surface interaction model of γ -alumina-supported metal oxides, *Catal. Lett.* 12 (1992) 51-62. <https://doi.org/10.1007/BF00767188>
- [168] H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 17 (1978) 31-70. <https://doi.org/10.1080/03602457808080878>
- [169] G. C. A. Schuit, B. C. Gates, Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization, *J. AIChE* 19 (1973) 417-438. <https://doi.org/10.1002/aic.690190303>
- [170] C. Li, Y.-W. Chen, Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method, *Thermochim. Acta* 256 (1995) 457-465. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02177-P](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02177-P)

- [171] Y. C. Xie, Y. Q. Tang, Spontaneous Monolayer Dispersion of Oxides and Salts onto Surfaces of Supports: Applications to Heterogeneous Catalysis, *Adv. Catal.* 37 (1990) 1-43. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60362-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60362-4)
- [172] X. Wang, B. J. Zhao, D. J. Xie, Monolayer dispersion of MoO₃, NiO and their precursors on γ -Al₂O₃, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 201-209. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00248-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00248-3)
- [173] F. Bentaleb, E. Marceau, Influence of the textural properties of porous aluminas on the reducibility of Ni/Al₂O₃ catalysts, *Micropor. Mesopor. Mater.* 156 (2012) 40-44. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.018>
- [174] B. Delmon, Reactions During Catalyst Activation, in: Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 1, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 655-676, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [175] N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, B. D. McNicol, Temperature Programmed Reduction, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24 (1982) 233-309. <https://doi.org/10.1080/03602458208079654>
- [176] J. Zieliński, Effect of water on the reduction of nickel/alumina catalysts: catalyst characterization by temperature-programmed reduction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 3577-3580. <https://doi.org/10.1039/A703392C>
- [177] X. Carrier, E. Marceau, J. F. Lambert, M. Che, Transformations of gamma-alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH, *J. Colloid Interf. Sci.* 308 (2007) 429-437. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.074>
- [178] J. Richardson, M. V. Twigg, Reduction of impregnated NiO/ α -Al₂O₃ association of Al³⁺ ions with NiO, *Appl. Catal. A* 167 (1998) 57-64. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00298-6)
- [179] J. L. Ewbank, L. Kovarik, F. Z. Diallo, C. Sievers, Effect of metal-support interactions in Ni/Al₂O₃ catalysts with low metal loading for methane dry reforming, *Appl. Catal. A* 494 (2015) 57-67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.029>
- [180] P. Salagere, J. L. G. Fierro, F. Medina, J. E. Sueiras, Characterization of nickel species on several γ -alumina supported nickel samples, *J. Mol. Catal. A* 106 (1996) 125-134. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00256-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00256-1)
- [181] I. Sushumna, E. Ruckenstein, Role of physical and chemical interactions in the behavior of supported metal catalysts: Iron on alumina - A case study, *J. Catal.* 94 (1985) 239-288. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90100-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90100-9)
- [182] Y.-J. Huang, J. A. Schwarz, J. R. Diehl, J. P. Baltrus, Effect of catalyst preparation on catalytic activity VII- The chemical structures on nickel/alumina catalysts: their impact on the formation of metal-support interactions, *Appl. Catal.* 37 (1988) 229-245. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80763-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80763-0)
- [183] P. K. De Bokx, W. B. Wassenberg, J. W. Geus, Interaction of nickel ions with a γ -Al₂O₃ support during deposition from aqueous solution, *J. Catal.* 104 (1987) 86-98. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90339-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90339-3)
- [184] J. W. Geus, Production and thermal pretreatment of supported catalysts, in: G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs (Hrsg.) *Preparation of Catalysts III*, Elsevier, Amsterdam, 1983, S. 1-33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60025-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60025-2)
- [185] R. Augustine, *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, 1. Auflage, Marcel Dekker, New York, 1996, ISBN 978-0-8247-9021-9.
- [186] L. Zank, J. Zieliński, Interaction of Hydrogen with Unsupported and Supported Nickel, *Langmuir* 22 (2006) 8758-8763. <https://doi.org/10.1021/la0605541>
- [187] C. A. Schwengber, F. Alves da Silva, R. A. Schaffner, N. C. R. Fernandes-Machado, R. F. Ferracin, V. R. Bach, H. J. Alves, Methane dry reforming using Ni/Al₂O₃ catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 3688-3695. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.07.001>

- [188] K. E. Sedor, M. M. Hossain, H. I. de Lasa, Reactivity and stability of Ni/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC), *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 2994-3007. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.02.021>
- [189] C. Jia, J. Gao, J. Li, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, S. Su, Nickel catalysts supported on calcium titanate for enhanced CO methanation, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 490-499. <https://doi.org/10.1039/C2CY20542D>
- [190] M. Houalla, F. Delannay, I. Matsuura, B. Delmon, Physico-chemical characterisation of impregnated and ion-exchanged silica-supported nickel oxide, *J. Chem. Soc. Faraday I* 76 (1980) 2128-2141. <https://doi.org/10.1039/F19807602128>
- [191] J. Gao, C. Jia, J. Li, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, Nickel Catalysts Supported on Barium Hexaaluminate for Enhanced CO Methanation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10345-10353. <https://doi.org/10.1021/ie300566n>
- [192] J. Haber, J. H. Block, B. Delmon, Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 1257-1306. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199567081257>
- [193] E. Marceau, X. Carrier, M. Che, O. Clause, C. Marcilly, Ion Exchange and Impregnation, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 1, 2. Auflage, Wiley-VCH., Weinheim, 2008, S. 467-484, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [194] A. Lekhal, B. J. Glasser, J. G. Khinast, Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 4473-4487. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00120-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00120-8)
- [195] A. Lekhal, B. J. Glasser, J. G. Khinast, Influence of pH and ionic strength on the metal profile of impregnation catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 1063-1077. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.12.009>
- [196] W. A. Spieker, J. R. Regalbuto, A fundamental model of platinum impregnation onto alumina, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 3491-3504. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00052-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00052-5)
- [197] R. O. James, T. W. Healy, Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide water interface, III. A thermodynamic model of adsorption, *J. Coll. Inter. Sci.* 40 (1972) 65-81. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90174-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90174-9)
- [198] K. B. Agashe, J. R. Regalbuto, A revised physical theory for adsorption of metal complexes at oxid surface, *J. Coll. Inter. Sci.* 185 (1997) 174-189. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4493>
- [199] X. Liu, J. G. Khinast, B. J. Glasser, A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 4517-4530. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.06.013>
- [200] J. W. Geus, A. J. van Dillen, Preparation of Supported Catalysts by Deposition–Precipitation, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 1, 2 Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 428-467, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [201] P. Munnik, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, Recent developments in synthesis of supported catalysts, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6687–6718. <https://doi.org/10.1021/cr500486u>
- [202] Y. J. Huang, J. A. Schwarz, The effect of catalyst preparation on catalytic activity: IV. The design of Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by incipient wetness, *Appl. Catal.* 32 (1987) 59-70. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80616-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80616-8)
- [203] J. W. Geus, Production of Supported Catalysts by Impregnation and Viscous Drying, in: J. Regalbuto (Hrsg.), *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, 1. Auflage, CRC Press., Boca Raton, 2007, S. 341-373, ISBN: 978-1-4200-0650-6.

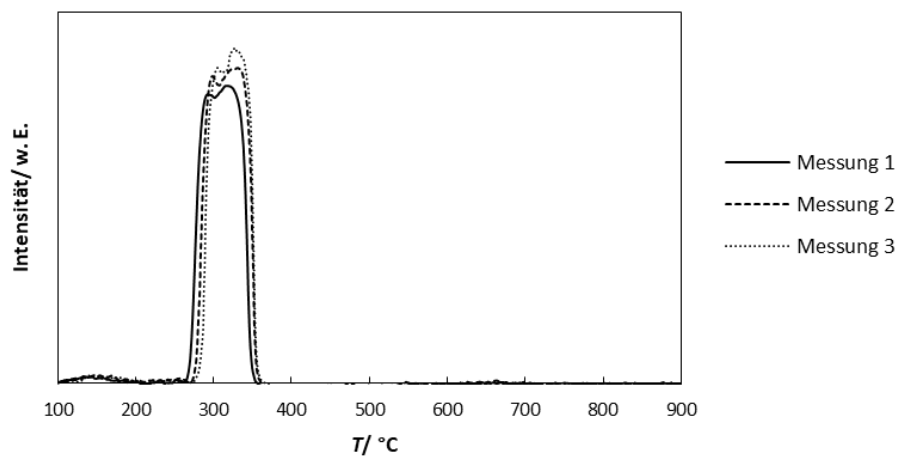
- [204] Y.-R. J. Huang, B. T. Barrett, J. A. Schwarz, The effect of solution variables on metal weight loading during catalyst preparation, *Appl. Catal.* 24 (1986) 241-248. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81272-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81272-5)
- [205] Y. Bang, S. Park, S. J. Han, J. Yoo, J. H. Song, J. H. Choi, K. H. Kang, I. K. Song, Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni/Al₂O₃ catalyst prepared by an EDTA-assisted impregnation method, *Appl. Catal. B* 180 (2016) 179-188. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.023>
- [206] S. Narayanan, K. Uma, Studies of the effect of calcination on the dispersion and reduction of nickel supported on alumina by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, chemisorption and catalytic activity, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 81 (1985) 2733-2744. <https://doi.org/10.1039/F19858102733>
- [207] S. Rahmani, M. Razaeei, F. Meshkani, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1346-1352. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.017>
- [208] C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, Chemistry of nickel-alumina catalysts, *J. Catal.* 45 (1976) 41-53. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90054-3)
- [209] M. V. Twigg (Hrsg.), *Catalyst Handbook*, 2. Auflage, Wolfe Publishing Ltd, London, 1989, S. 1-608 ISBN: 978-1-8745-4535-4.
- [210] J. T. Richardson, B. Turk, M. V. Twigg, Reduction of model steam reforming catalysts effect of oxide additives, *Appl. Catal. A* 148 (1996) 97-112. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00225-6)
- [211] H. G. J. Lansink-Rotgerink, H. Bosch J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, The effect of Ni-Al ratio on the properties of coprecipitated nickel-alumina catalysts with high nickel contents, *Appl. Catal.* 27 (1986) 41-53. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81045-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81045-3)
- [212] B. Vos, E. Poels, A. Bliet, Impact of calcination conditions on the structure of Alumina-supported nickel particles, *J. Catal.* 198 (2001) 77-88. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3082>
- [213] L. He, Y. Huang, A. Wang, X. Chen, J. Delgado, T. Zhang, A Noble-Metal-Free Catalyst Derived from Ni-Al Hydrotalcite for Hydrogen Generation from N₂H₄·H₂O Decomposition, *Angew. Chem., Int. Ed.* 51 (2012) 6191-6194. <https://doi.org/10.1002/anie.201201737>
- [214] D. M. A. Monti, A. Baiker, Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters, *J. Catal.* 83 (1983) 323-335. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90058-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90058-1)
- [215] P. Malet, A. Caballero, The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988) 2369-2375. <https://doi.org/10.1039/F19888402369>
- [216] D. Beierlein, S. Schirrmeister, Y. Traa, E. Klemm, Experimental approach for identifying hotspots in lab-scale fixed-bed reactors exemplified by the Sabatier reaction, *React. Kinet. Mech. Cat.* 125 (2018) 157-170. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1402-4>
- [217] D. Beierlein, D. Häussermann, M. Pfeifer, T. Schwarz, K. Stöwe, Y. Traa, E. Klemm, Is the CO₂ methanation on highly loaded Ni-Al₂O₃ catalysts really structure-sensitive? *Appl. Catal. B Environ* 247 (2019) 200-219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.064>
- [218] I. Czeka, F. Loviat, F. Raimondi, J. Wambach, S. Biollaz, A. Wokaun, Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Appl. Catal. A* 329 (2007) 68-78. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.06.027>
- [219] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- [220] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 1. Auflage, Springer, Dordrecht, 2004, ISBN: 978-1-4020-2302-6.
- [221] D. L. Trimm, Thermal Stability of Catalyst Supports, in: Bartholomew, C. H., Butt, J. B. (Eds.), *Catalyst Deactivation*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 68 (1991) 29-51. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62619-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62619-1)
- [222] X. Bai, S. Wang, T. Sun, S. Wang, The sintering of Ni/Al₂O₃ methanation catalyst for substitute natural gas production, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 112 (2014) 437–451. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0700-8>
- [223] M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chem. Ing. Tech.* 82 (2010) 1059-1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
- [224] A. V. Neimark, K. S. W. Sing, M. Thommes, Surface area and porosity, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 2, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 721-738, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [225] Nickel(II)-nitrat Hexahydrat, CAS Nr: 3478-00-7, GESTIS-Stoffdatenbank.
- [226] J. Sehested, J. A. P. Gelten, S. Helveg, Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants, *Appl. Catal. A* 309 (2006) 237-246. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.017>
- [227] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) - Datenbank
- [228] R. Yang, X. Li, J. Wu, X. Zhang, Z. Zhang, Y. Cheng, J. Guo, Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over Ni/Al₂O₃ catalysts: Surface Ni species-catalytic activity correlation, *Appl. Catal. A* 368 (2009) 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.08.021>
- [229] L. Bian, W. Wang, R. Xia, Z. Li, Ni-based catalyst derived from Ni/Al hydrotalcite-like compounds by the urea hydrolysis method for CO methanation, *RSC Adv.* 6 (2016) 677-686. <https://doi.org/10.1039/C5RA19748A>
- [230] S.-C. Ho, T.-C. Chou, The Role of Anion in the Preparation of Nickel Catalyst Detected by TPR and FTIR Spectra, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2279-2284. <https://doi.org/10.1021/ie00046a009>
- [231] R. Ruckenstein, B. Pulvermacher, Effect of the pore size on the aging of supported metals, *J. Catal.* 37 (1975) 416-423. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90178-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90178-5)
- [232] H. K. Kuo, P. Ganesan, R. J. De Angelis, The sintering of a silica-supported nickel catalyst, *J. Catal.* 64 (1980) 303-319. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90505-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90505-9)
- [233] M. D. Navalikhina, O. V. Krylov, Heterogeneous hydrogenation catalysts, *Rus. Chem. Rev.* 67 (1998) 587-616. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEH000413>
- [234] <https://www.norpro.saint-gobain.com/catalyst-carrier/materials> (Aufgerufen 20.04.2019)
- [235] <https://www.acsmaterial.com/materials/molecular-sieves/mesoporous-molecular-sieve.html> (Aufgerufen 20.04.2019)
- [236] C. P. Huang, J. T. Richardson, Alkali promotion of nickel catalysts for carbon monoxide methanation, *J. Catal.* 51 (1987) 1-8. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90232-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90232-4)
- [237] E. C. Kruissink, H. L. Pelta, J. R. H. Ross, L. L. Van Reüen, The effect of sodium on the methanation activity of nickel/alumina coprecipitated catalysts, *Appl. Catal.* 1 (1981) 23-29. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(81\)80015-2](https://doi.org/10.1016/0166-9834(81)80015-2)
- [238] A. Gil, A. Díaz, L.M. Gandía, M. Montes, Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts, *Appl. Catal. A* 109 (1994) 167-179. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80116-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80116-9)
- [239] M. P. Kiskinova, Adsorption of gases on surfaces modified by alkali metals, in: M. P. Kiskinova (Hrsg.), *Poisoning and promotion in catalysis based on surface science concepts and experiments*, 1. Auflage, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991, S. 169-285, ISBN: 978-0-0808-8740-1.

- [240] G. Emig, E. Klemm, *Chemische Reaktionstechnik*, 6. Auflage, Springer Vieweg; Berlin, 2018, S. 25, ISBN 978-3-6624-9267-3.
- [241] M. C. Seemann, T. J. Schildhauer, S. M. A. Biollaz, S. Stucki, A. Wokaun, *Appl. Catal. A* 313 (2006) 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.048>
- [242] C. H. Bartholomew, Mechanism of deactivation, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 17-60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)
- [243] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, Deactivation and Regeneration, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 4, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 1830-1847, ISBN 978-3-5273-1241-2.
- [244] J. Lif, M. Skoglundh, L. Löwendahl, Sintering of nickel particles supported on γ -alumina in ammonia, *Appl. Catal. A* 228 (2002) 145-154. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00957-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00957-7)
- [245] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, R. W. Fowler, Sintering of alumina-supported nickel and nickel bimetallic methanation catalysts in atmospheres, *J. Catal.* 79 (1983) 34-46. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90287-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90287-7)
- [246] J. Lif, M. Skoglundh, L. Löwendahl, Stabilising alumina supported nickel particles against sintering in ammonia/hydrogen atmosphere, *Appl. Catal.* 274 (2004) 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.022>
- [247] Q. Liu, J. Gao, M. Zhang, H. Li, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, Highly active and stable Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts selectively deposited with CeO₂ for CO methanation, *RSC Adv.* 4 (2014) 16094-16103. <https://doi.org/10.1039/C4RA00746H>
- [248] S. Abelló, C. Berruoco, D. Montané, High-loaded nickel–alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG), *Fuel* 113 (2013) 598-609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.012>
- [249] J. N. Dew, R. R. White, C. M. Sliepcevich, Hydrogenation of carbon dioxide on Nickel-kieselguhr catalyst, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 140-146. <https://doi.org/10.1021/ie50541a044>
- [250] P. Wynblatt, N. A. Gjostein, Supported metal crystallites, *Prog. Solid State Chem.* 9 (1975) 21-58. [https://doi.org/10.1016/0079-6768\(75\)90013-8](https://doi.org/10.1016/0079-6768(75)90013-8)
- [251] J. Sehested, J. A. P. Gelten, I. N. Remediakis, H. Bengaard, J. K. Nørskov, Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effect of temperature and steam and hydrogen pressures, *J. Catal.* 233 (2004) 432-443. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.026>

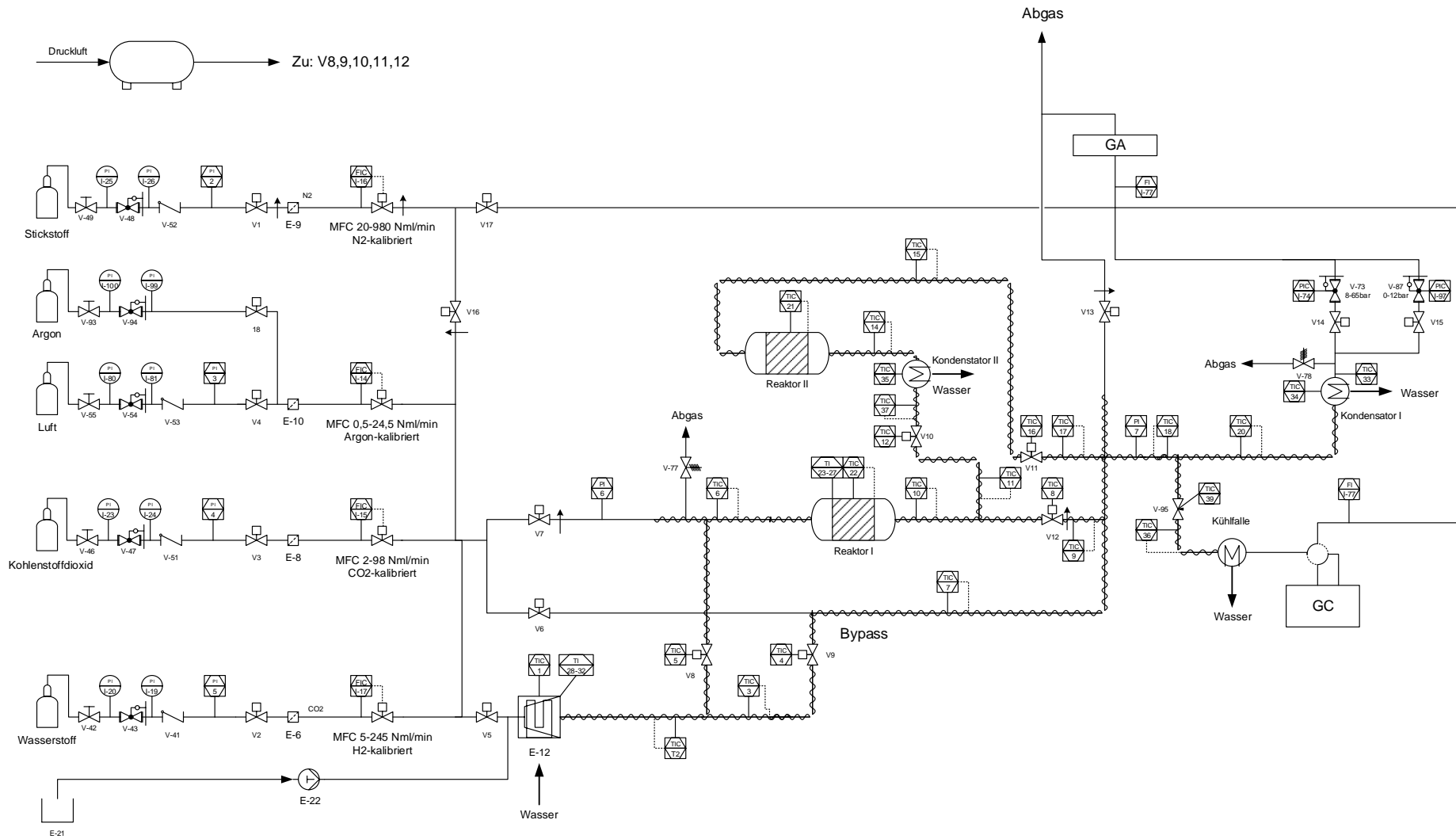
Anhang

1) Reduktionsprofile des NiO-Standards



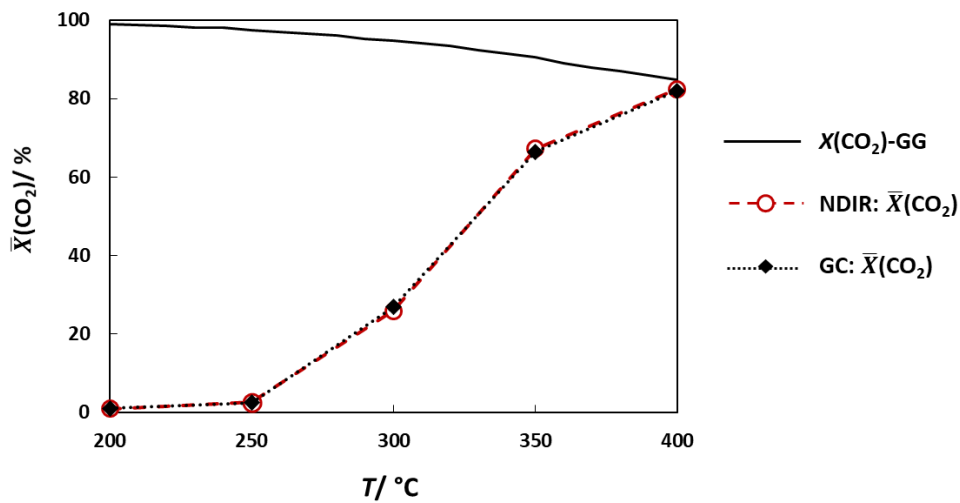
Anhang 1: Reduktionsprofile des NiO-Standards. Die Reproduzierbarkeit der TPR-Messungen wird mit drei verschiedenen Messungen derselben und neu eingewogenen Probe überprüft. Die Reduktionspeaks weisen eine identische Form mit einer mittleren Temperatur- und Flächenabweichung von $\pm 5^\circ\text{C}$ und $\pm 2\%$ auf.

2) RI-Fließbild des Versuchsstands



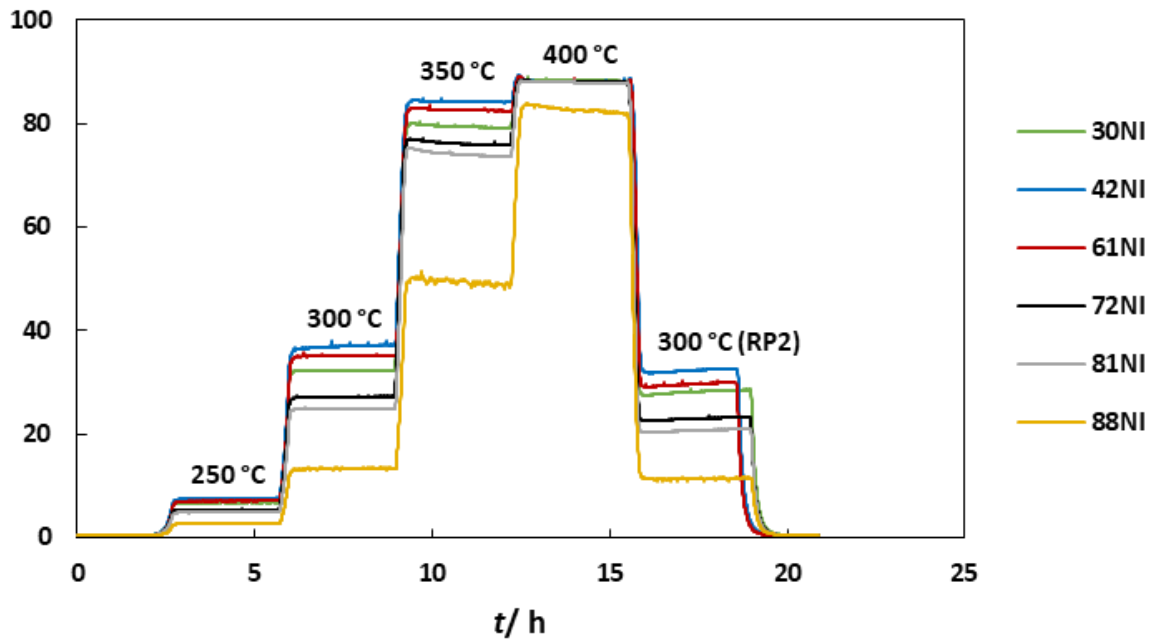
Anhang 2: RI-Fließbild des Versuchsstands.

3) Vergleich der mittels NDIR und GC ermittelten mittleren Umsätze $\bar{X}(\text{CO}_2)$

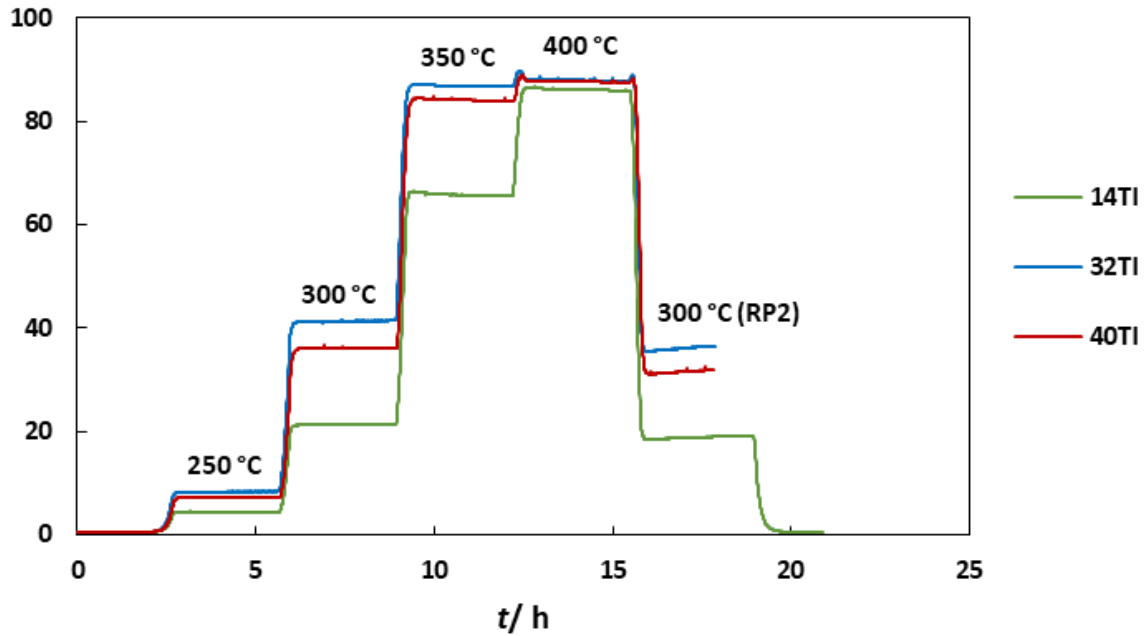


Anhang 3: Vergleich der mittleren Umsätze $\bar{X}(\text{CO}_2)$, welche mittels NDIR und GC bestimmt wurden. Die Abbildung zeigt eine Validierungsmessung der analytischen Methodenentwicklung. Bei der Anlagen-Validierung wurde ein Referenzkatalysator (1 Ma.-% Ru/Al₂O₃) verwendet. (Reaktionsbedingungen: $T = 200 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{abs}} = 1 \text{ bar}$, $\tau_{\text{mod}} = 230 \text{ kg s m}^{-3}$, $m_{\text{Kat.}} = 400 \text{ mg}$).

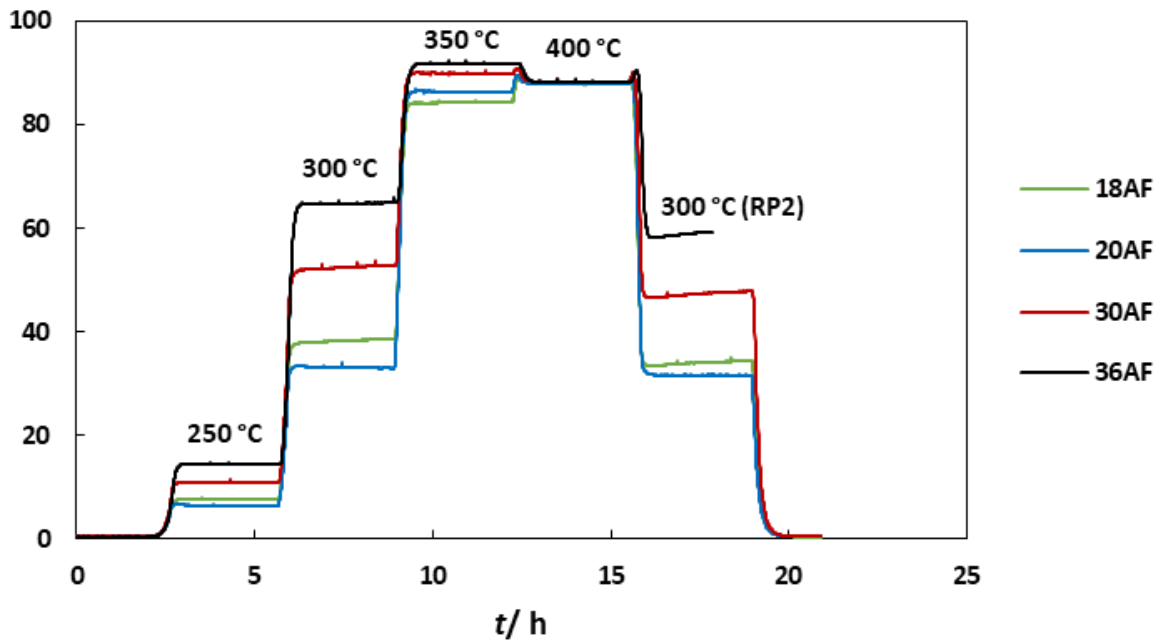
4) Laufzeitverhalten der verschiedenen Katalysatoren



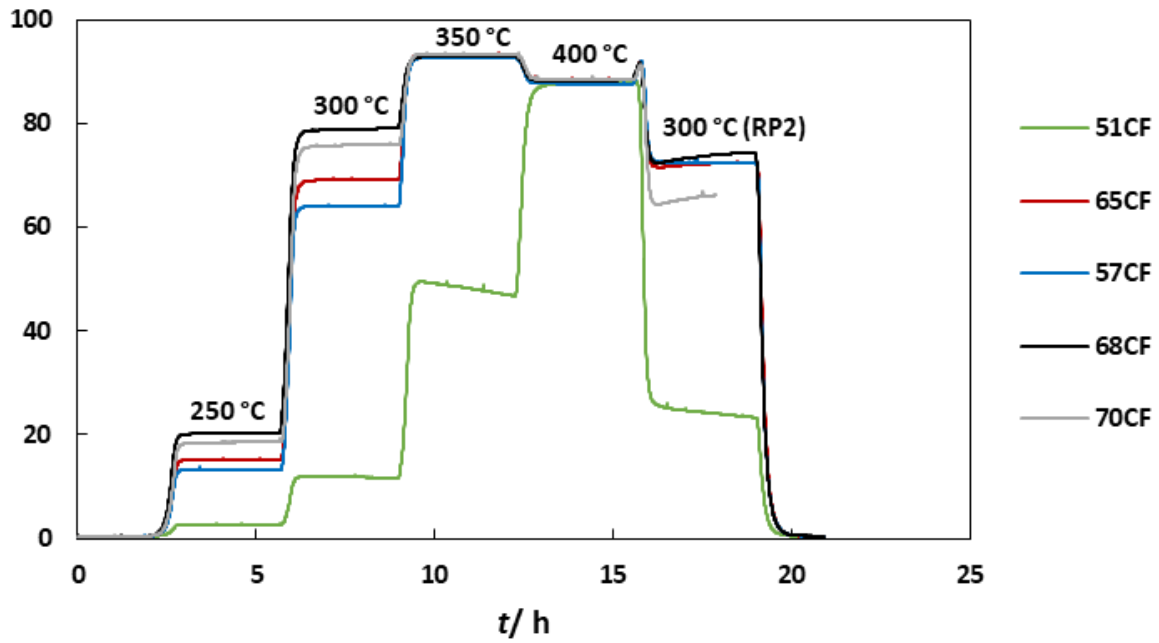
Anhang 4.1: Laufzeitverhalten der nassimprägnierten Katalysatoren bei $T = 250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{abs}} = 2 \text{ bar}$ und einer modifizierten Verweilzeit τ_{mod} von $49,5 \text{ kg s m}^{-3}$. RP2: Rückkehrpunkt 2.



Anhang 4.2: Laufzeitverhalten der trockenimprägnierten Katalysatoren bei $T = 250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{abs}} = 2 \text{ bar}$ und einer modifizierten Verweilzeit τ_{mod} von $49,5 \text{ kg s m}^{-3}$. RP2: Rückkehrpunkt 2.



Anhang 4.3: Laufzeitverhalten der aufgefällten Katalysatoren bei $T = 250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{abs}} = 2 \text{ bar}$ und einer modifizierten Verweilzeit τ_{mod} von $49,5 \text{ kg s m}^{-3}$. RP2: Rückkehrpunkt 2.



Anhang 4.4: Laufzeitverhalten der co-gefällten Katalysatoren bei $T = 250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{abs}} = 2 \text{ bar}$ und einer modifizierten Verweilzeit τ_{mod} von $49,5 \text{ kg s m}^{-3}$. RP2: Rückkehrpunkt 2.