

Entwicklung und Testung katalytischer Verfahren zur Konditionierung und stofflichen Nutzung von Hüttengasen

Dissertation
zur
Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

der
Fakultät für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

Thomas Wiesmann

aus Datteln

Bochum 2020

Dissertation eingereicht am: 24.08.2020

Tag der mündlichen Prüfung: 10.11.2020

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Christian Doetsch

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Marcus Petermann

Drittgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Stefan Kaluza

Veröffentlichungen

Katalytische Sauerstoffentfernung:

- T. Wiesmann, C. Hamel, S. Kaluza, *Chemie Ingenieur Technik* **2018**, 131 (1), 313.
DOI: 10.1002/cite.201800022.
- T. Wiesmann, S. Youn Suh, S. Kaluza, H. Lohmann, B. Zeidler-Fandrich, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**. DOI: 10.1002/cite.202000067.

Höhere Alkoholsynthese:

- S. Schmidt, C. Göbel, J. Nebel, T. Wiesmann, C. Hamel, A. Reinsdorf, D. Wolf, S. Gehrmann, N. Tenhumberg, M. Muhler, S. Kaluza, *Chemie Ingenieur Technik* **2018**, 404 (1 - 2), 1. DOI: 10.1002/cite.201800023
- T. Wiesmann, A. Reinsdorf, H. Lohmann, D. Wolf, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**.
DOI: 10.1002/cite.10.1002/cite.202000082

Danksagung

An dieser Stelle danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Christian Doetsch für die Möglichkeit zur Durchführung der vorliegenden Arbeit am *Fraunhofer Institut für Umwelt- Sicherheits- und Energietechnik*. Vielen Dank für Ihre wissenschaftliche Leitung und die engagierte Betreuung.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Marcus Petermann möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats und die guten fachlichen Anregungen in den regelmäßigen Statusgesprächen bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Stefan Kaluza. Zum einen bedanke ich mich für Ihre Betreuung als dritter Referent. Ein noch viel größeres Dankeschön möchte ich für die sehr gute und enge fachliche Betreuung aussprechen. Durch Ihr menschliches Einfühlungsvermögen und Ihre feinfühlige Art der Mitarbeiterführung haben Sie einen enormen Beitrag zur Entwicklung meiner persönlichen und fachlichen Fähigkeiten geleistet.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen Kai Girod, Marc Greul, Christian Hamel, Theresa Jaster, Kai Junge Puring, Heiko Lohmann, Tom Van Loo, Kimberley Matschuk, Yesim Murat, Tim Nitsche, Clara Watermann und Barbara Zeidler-Fandrich bedanken. Die vielen tollen fachlichen und persönlichen Gespräche mit euch habe ich stets sehr genossen. Dies gilt auch insbesondere für unsere wunderbare Mittagsrunde. Ein großes Dankeschön möchte ich auch an Heiko Lohmann und Barbara Zeidler-Fandrich aussprechen, die mich in der täglichen Arbeit unterstützt haben und mir insbesondere im Endstadium meiner Dissertation den Zeitraum zum Zusammenschreiben gegeben haben.

Mein weiterer Dank gilt Kai Andreas Laichter, Tobias Rathmann und Sung Youn Suh. Durch eure studentischen Arbeiten und Abschlussarbeiten habt Ihr einen wertvollen Beitrag zur Fertigstellung meiner Dissertation geleistet.

Ein weiterer Dank gilt den Kollegen rund um die Gruppe von Holger Ruland am *Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion*. Die bei/durch euch durchgeführten strukturellen Untersuchungen der Katalysatoren für den Teilschritt der Gasaufbereitung haben sehr dabei geholfen, ein weitreichenderes Verständnis über sulfidische Katalysatorsysteme zu erlangen.

Nicht zuletzt gilt ein großer Dank meinen Eltern und meiner Verlobten Christine. Ihr habt mich stets unterstützt, auch dann, wenn die Arbeit mal wieder größere Teile der potenziellen freien Zeit in den Abendstunden und am Wochenende eingenommen hat.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprojektes *Carbon2Chem*® erstellt. Das Forschungsprojekt wird durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF, Verbundvorhaben *Carbon2Chem*®, FKZ: 03EK3040D und 03EK3041) gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	I
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Reaktionen und Gleichgewichte	7
2.2. Thermodynamik chemischer Reaktionen	8
2.3. Chemisches Gleichgewicht	10
2.4. Reaktionskinetik	11
2.5. Katalyse	12
2.5.1. Heterogene Katalyse	14
2.5.2. Kennzahlen der Katalyse	15
2.5.3. Ablauf heterogen katalysierter Reaktionen	19
2.6. Grundlagen der Charakterisierungsverfahren	23
2.7. Grundlagen der analytischen Verfahren	27
2.8. Stand der Wissenschaft für die katalytische Sauerstoffentfernung aus Gasströmen	30
2.8.1. Nicht-katalytische Ansätze	30
2.8.2. Katalytische Ansätze	31
2.8.3. Einfluss der CO-Adsorption auf Platinkatalysatoren	36
2.8.4. Sulfidische Kobalt-Molybdän- und Nickel-Molybdän-Katalysatoren	39
2.9. Stand der Wissenschaft für die direkte Herstellung höherer Alkohole aus Synthesegas	42
3. Experimentelles	53
3.1. Aufbau der Versuchsstände	53
3.1.1. Versuchstand 1 (TomCat)	53
3.1.2. Versuchstand 2 (Spider)	58
3.2. Analytik	62
3.2.1. Massenspektrometer	62

3.2.2.	Elektrochemischer Sauerstoffsensor	63
3.2.3.	Gaschromatograph.....	63
3.3.	Kalibrierung.....	65
3.3.1.	Massenspektrometer	65
3.3.2.	Elektrochemischer Sauerstoffsensor	67
3.3.3.	Gaschromatograph.....	68
3.4.	Blindwertbestimmung.....	70
3.5.	Katalytische Sauerstoffentfernung - Versuchsparameter, Katalysatoren und Katalysatorscreening.....	70
3.5.1.	Katalysatorsysteme	70
3.5.2.	Experimentelle Arbeiten zur thermokatalytischen Sauerstoffentfernung	71
3.6.	Synthese höherer Alkohole - Versuchsparameter, Katalysatoren und Katalysatorscreening.....	76
3.6.1.	Benchmark-Katalysator Co-Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	77
3.6.2.	Entwicklung eines kohlenstoffgeträgerten Co-Cu Katalysatorsystems für die Synthese höherer Alkohole	78
4.	Ergebnisse und Diskussion - Katalytische Sauerstoffentfernung	87
4.1.	Blindwertbestimmung.....	87
4.2.	Testung Katalysator A.....	88
4.3.	Sulfidierung der Nicht-Edelmetallkatalysatoren B und C	100
4.4.	Charakterisierung der Nicht-Edelmetallkatalysatoren B und C	103
4.5.	Testung Katalysator B.....	113
4.6.	Testung Katalysator C.....	119
4.7.	Vergleich der Katalysatoren A, B und C	123
5.	Zusammenfassung - Katalytische Sauerstoffentfernung	127
6.	Ergebnisse und Diskussion - Höhere Alkoholsynthese.....	133
6.1.	Einfluss der Atmosphäre während der thermischen Vorbehandlung	133
6.2.	Einfluss des Co/Cu-Verhältnisses	135
6.3.	Einfluss der Vorbehandlungstemperatur	141

6.4.	Einfluss der Mangandotierung	147
6.5.	Einfluss der Verweilzeit.....	156
6.6.	Vergleich der Katalysatorsysteme in der Entwicklung	160
7.	Zusammenfassung - Höhere Alkoholsynthese	165
8.	Ausblick	171
	Literaturverzeichnis	V
	Abbildungsverzeichnis.....	XV
	Tabellenverzeichnis	XXI
	Anhang	XXV
	Lebenslauf.....	XXXI

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Buchstabe	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m ²
a _i	Aktivität des Stoffes i	-
B	Bedeckungsgrad	-
C _p	spezifische molare Wärmekapazität	J/(kmol·K)
c _p	spezifische Wärmekapazität	J/(kg·K)
c	Konzentration	%
E	Aktivierungsenergie	J/mol
f	Funktion	-
ΔG _R	molare freie Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔH _R	molare Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔH _R [°]	molare Standard Reaktionsenthalpie	J/mol
H	Enthalpie	J
H _i [°]	Standardbildungsenthalpie	J
i	Anzahl Komponenten	-
K _a , K _c , K _p , K _x	Gleichgewichtskonstante (formuliert mit den jeweiligen Größen im Index)	-
K	reaktionskinetische Konstante	-
k	Geschwindigkeitskonstante	-
k _∞	Häufigkeitsfaktor	-
L	Gesamte Anzahl aktiver Zentren	-
L ₁	Anzahl freier aktiver Zentren	-
m	Masse	kg
n	Molzahl, Stoffmenge	mol
P _{Vol.}	Produktivität	m ³ _{Produkt} /(m ³ _{Kat} ·h)

Nomenklatur

$P_{\text{Mol.}}$	Produktivität	$\text{mol}_{\text{Produkt}}/(\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$
P_{Masse}	Produktivität	$\text{g}_{\text{Produkt}}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$
p	Druck	Pa oder bar
$p^{\ominus}$	Standarddruck	Pa oder bar
R	universelle Gaskonstante	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
r_V	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
r_W	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s})$
r_S	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
ΔS_R	molare Reaktionsentropie	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$S_i^{\ominus}$	Standardbildungsentropie	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
S_P	Selektivität _{Produkt}	%
S	Entropie	J/K
T	Temperatur	K
$T^{\ominus}$	Standardtemperatur	K
V	Volumen	m^3
X	Umsatz	%
Y	Ausbeute	%

Griechische Buchstaben

Buchstabe	Bezeichnung	Einheit
γ	Reaktionsordnung	-
δ	hydrodynamische Grenzschicht	-
η	Wirkungsgrad	%
λ	Wellenlänge	nm
ν_i	Stöchiometrische Koeffizienten	-

Abkürzungen

Kurzform	Bedeutung
COG	coke oven gas
DFT	Diskrete Fourier-Transformation
DWA/ PSA	Druckwechseladsorption/ pressure swing adsorption
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GHSV	gas hourly space velocity
HDS	Hydrodesulfurierung
HDN	Hydrodenitrierung
MS	Massenspektrometer
GC	Gaschromatograph
FID	Flammenionisationsdetektor
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
HAS	Höhere Alkoholsynthese
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TPR	Temperatur-programmierte Reduktion
NIST	National Institute of Standards and Technology
XRD	X-ray diffraction
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

1. Einleitung

Die Reduktion des CO₂-Ausstoßes sowie eine damit einhergehende Option einer CO₂-neutralen Kreislaufwirtschaft stehen im Fokus von Politik und Gesellschaft [1–5]. Hauptursache für den hohen Ausstoß von klimaschädlichem CO₂ ist die industrielle Nutzung kohlenstoffbasierter Rohstoffe. Weltweit werden Gesetze und Abkommen verabschiedet, um zukünftige CO₂-Emissionen zu senken. Die weitreichendste Vereinbarung ist das Pariser Abkommen, in dem sich die Staaten verpflichten, ihre CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2030 um 40 % gegenüber dem Stand von 1990 zu reduzieren und daran zu arbeiten, bis zur zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts klimaneutral zu werden [6].

Unter günstigen Bedingungen können aktuelle Prozesse, die auf Basis fossiler Rohstoffe betrieben werden, auf nachwachsende Rohstoffe und somit nachhaltigeren Betrieb umgestellt werden. Allerdings ist eine Umstellung der Prozesse häufig technisch nicht möglich oder wirtschaftlich nicht konkurrenzfähig. Es ist daher zu überdenken, wie die Nachhaltigkeit solcher Prozesse gesteigert werden kann. Zusätzlich zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades besteht die Möglichkeit, Nebenprodukte und Prozessabfälle als Rohstoffe zu nutzen und durch weitere Prozessschritte auf eine höhere Wertschöpfungsebene zu heben. Ein solcher Ansatz wird im Verbundvorhaben *Carbon2Chem*[®] untersucht. Ziel des Vorhabens ist die Nutzung der Prozessgase aus der Stahlproduktion durch nachgeschaltete Synthesen zur Erweiterung der CO₂-Kreislaufwirtschaft der Stahlindustrie.

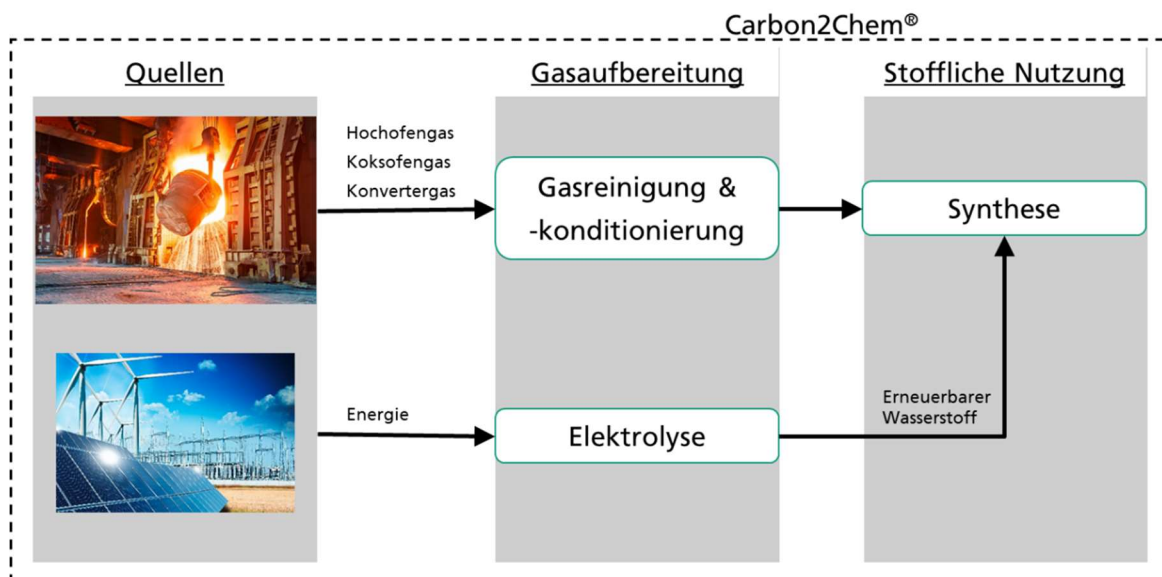


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Gesamtvorhabens *Carbon2Chem*[®] [Selbsterstellt unter Verwendung von Fotos von ©shutterstock]

Die Eisen- und Stahlindustrie stellt derzeit einen Anteil von ca. 7 % der weltweiten CO₂-Emissionen [7, 8]. Stand heute ist die Produktion von Eisen weltweit auf den fossilen

Rohstoff Steinkohle angewiesen. Die aus der Steinkohle hergestellte Kokskohle wird zur Reduktion der Eisenerze benötigt. In diesem Schritt fallen große Mengen kohlenstoffreicher Prozessgase wie CO_2 und CO an. Hinzu kommen Prozessgase aus der Koksherstellung (Koksofengas, kurz COG = coke oven gas) und der Stahlherstellung (Konvertergas). Ein solches Produktionsnetzwerk an einem Standort wird als Hütte bzw. Hüttenwerk bezeichnet. Die an der Hütte anfallenden Prozessgase Hochofengas, Koksofengas und Konvertergas sollen im Verbundvorhaben *Carbon2Chem*[®] stofflich verwertet werden, um daraus Plattformchemikalien herzustellen [9]. Die angestrebte Steigerung der Wertschöpfung durch eine Nutzung von Prozess-/Abgasen in der Stahlproduktion erfordert neuartige Verfahren der Gasaufbereitung, Katalyse sowie Prozess- und Systemtechnik, mit denen Produktionsschritte vernetzt und flexibel gestaltet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Katalysatorsystemen, die in dieser neuartigen Prozesskette zur Gasaufbereitung bzw. stofflichen Nutzung von Hüttengasen eingesetzt werden können. Konkret wurde die Gasaufbereitung anhand des Teilschrittes einer katalytischen Sauerstoffentfernung und einer stofflichen Synthese anhand der Herstellung von Alkoholen aus Synthesegas untersucht. Im Folgenden werden diese Teilschritte näher erläutert.

Untersuchungen zur katalytischen Sauerstoffentfernung aus Koksofengas (COG) im Rahmen der Gasreinigung

Die Gasreinigung bildet die Grundlage für die nachfolgende Konditionierung sowie stoffliche Nutzung der Prozessgase im Rahmen einer Synthese. Voraussetzung für chemische Synthesen sind in aller Regel Prozessgase hoher Reinheit. Zudem ist die Zusammensetzung hinsichtlich der Hauptbestandteile, wie H_2 , CO und CO_2 , entscheidend für einen effizienten Syntheseprozess. Hochreiner Wasserstoff für die Syntheseprozesse soll im Gesamtvorhaben *Carbon2Chem*[®] mittels Elektrolyse oder Druckwechseladsorption (DWA oder PSA = pressure swing adsorption), welche Wasserstoff aus Koksofengas aufreinigt, bereitgestellt werden. Koksofengas stellt aufgrund des hohen Wasserstoffanteils von ca. 60 Vol.-% eine vielversprechende Wasserstoffquelle dar. Das Koksofengas beinhaltet neben dem Wasserstoff jedoch noch eine große Anzahl weiterer Komponenten, die sich in Haupt- (> 1 Vol.-%) und Spurenkomponenten (< 1 Vol.-%) aufteilen. Weitere Hauptbestandteile des Koksofengases sind Methan, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser. Zu den Spurenkomponenten zählen unter anderem Sauerstoff, schwefelhaltige Verbindungen wie Schwefelwasserstoff (H_2S) und Carbonylsulfid (COS), Ammoniak, Naphthalin, Teere und weitere Aromaten.

Der vorhandene Spurensauerstoff (<1 Vol.-%) stellt in der Wasserstoffabtrennung mittels PSA aus zweierlei Gründen ein Problem dar. Zum einen ist O₂ eine Verunreinigung, die abgetrennt werden sollte. Wesentlich kritischer ist der Sicherheitsaspekt. Bei der Druckwechseladsorption wird ein Gasgemisch unter Druck durch Adsorber geleitet. Die Komponenten adsorbieren unterschiedlich stark auf dem Adsorbens. Unter idealen Bedingungen adsorbiert Wasserstoff am wenigsten und liegt so mit hoher Reinheit vor. Die Regeneration der Adsorber erfolgt bei niedrigerem Druck durch Desorption der gebundenen Komponenten, die anschließend gasförmig vorliegen. Im Zuge dessen kann es bei den verschiedenen Schritten der Druckwechseladsorption, vor allem bei der Desorption, zu einer Sauerstoffanreicherung kommen. Da Sauerstoff in Kombination mit Wasserstoff ein zünd- und explosionsfähiges Gemisch bilden kann, stellt dieser ein Sicherheitsrisiko in einem Druckwechseladsorptionsverfahren dar [10]. Eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration in einem vorhergehenden Schritt kann daher zu einem sichereren Betrieb der Druckwechseladsorption beitragen.

Um das Sicherheitsrisiko zu reduzieren, ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit die Identifikation geeigneter Katalysatoren zur Umsetzung des im COG vorhandenen Sauerstoffs. Für die Untersuchungen wurden drei vorgegebene Katalysatoren seitens der *Clariant AG* zur Verfügung gestellt. Als Alternative zu einem Edelmetallsystem (Platin), welches als Benchmark fungiert, soll ein sulfidischer Kobalt-Molybdän- und Nickel-Molybdänkatalysator auf eine mögliche Eignung zur Sauerstoffumsetzung untersucht werden. Im Rahmen eines Katalysatorscreenings erfolgte die Testung der Katalysatoren an einem Synthesegasversuchsstand unter variierenden Temperaturbedingungen und einem Druck von 1 bar (absolut, im Folgenden „a“). Die Synthesegaszusammensetzung der Hauptkomponenten orientiert sich an der von realem Koksofengas. Die untersuchte Sauerstoffkonzentration betrug 8000 ppm. Stellvertretend für die im Koksofengas vorhandenen Schwefelverbindungen wurde der Einfluss von Schwefelwasserstoff betrachtet. Die Bewertung der Katalysatoren erfolgte hinsichtlich ihrer katalytischen Leistungskennzahlen. Für eine detaillierte Betrachtung der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen wurden mehrere Charakterisierungsverfahren durchgeführt. Gebrauchte Katalysatoren wurden im Hinblick auf Schädigungsmechanismen, Katalysatorgifte und eine mögliche Regeneration untersucht. Grund dafür sind die im COG vorhandenen schwefelhaltigen Katalysatorgifte wie H₂S die die Aktivität der Katalysatoren herabsetzen können. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden auf diesem Wege zur Entwicklung neuer Katalysatoren beitragen, die auch in verunreinigten technischen Gasen aktiv sind.

Untersuchung eines katalytischen Verfahrens zur stofflichen Nutzung von Hüttengasen

Die Art der stofflichen Nutzung ist neben der Gasreinigung der zweite entscheidende Schritt im Gesamtprozess von *Carbon2Chem*[®]. Neben der Herstellung von Methanol und Ammoniak stellt die Synthese von C₂₊-Alkoholen eine Möglichkeit dar, Prozessgase zu nutzen. Anders als bei Methanol und Ammoniak wird die Herstellung von C₂₊-Alkoholen aus Synthesegas in einem Ein-Schritt-Verfahren derzeit nicht in einem industriellen Maßstab durchgeführt. Die heterogen katalysierte Synthese kurzkettiger linearer Verbindungen wie Ethanol, Propanol oder Butanol bietet jedoch eine vielversprechende Lösung für die Herstellung potentieller Kraftstoffadditive oder Grundstoffe für die chemische Industrie [11]. Bisher verwendete Katalysatoren weisen in der Regel zu geringe Anteile der C₂₊-Alkohole und/oder zu hohe Anteile von CO₂ auf [12]. Um die Herstellung von Alkoholen in einem Ein-Schritt-Verfahren unter ökologisch und ökonomisch sinnvollen Rahmenbedingungen durchführen zu können, stellt die Entwicklung von Katalysatoren für die Synthese höherer Alkohole ein bedeutsames Forschungsfeld dar. Bestehende Katalysatoren müssen hinsichtlich ihrer Produktivität und Selektivität verbessert werden [13].

Das zweite Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung eines kohlenstoffbasierten Kobalt-Kupfer-Katalysatorsystems zur Synthese von Alkoholen aus Synthesegas. Die Entwicklung von Katalysatorsystemen umfasst immer einen iterativen Prozess, der aus der Präparation, Charakterisierung und Testung neuer Materialien besteht. Die Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte durch die *Evonik Resource Efficiency GmbH*. Die Testung der Katalysatoren sowie die Analyse der Ergebnisse erfolgte im Rahmen der vorliegenden Untersuchung.

Die Testung diente dazu, den Einfluss unterschiedlicher Co-Cu-Verhältnisse, Vorbehandlungstemperaturen, -atmosphären sowie Mangananteile auf die CO-Konversion sowie die Produktverteilung der untersuchten kohlenstoffgeträgerten Co-Cu-Katalysatoren zu ermitteln. Zudem wurde geprüft, ob zusätzlich zu den Alkoholen weitere Wertprodukte in der Analyse des Produktspektrums identifiziert werden können. Mittels der erhaltenen Ergebnisse erfolgte eine iterative Verbesserung der Katalysatoren in drei Entwicklungsstufen. Die erhaltenen Ergebnisse nach einer Entwicklungsstufe bildeten im Anschluss die Grundlage für die Weiterentwicklung der Katalysatoren mit dem Ziel der Identifikation des Katalysatorsystems mit den höchsten erreichbaren Produktanteilen und/oder der höchsten Produktivität hinsichtlich der identifizierten Wertprodukte.

Abschließend sollen die Erkenntnisse aus den untersuchten katalytischen Verfahren der Gasaufbereitung sowie Alkoholsynthese einen Beitrag zur Schließung der Forschungslücke und Weiterentwicklung der Technologien im Gesamtvorhaben *Carbon2Chem*[®] leisten.

2. Theoretische Grundlagen

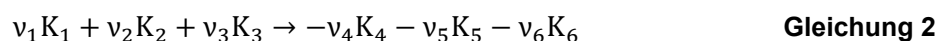
Die Analyse katalytischer Prozesse benötigt ein fundiertes Grundwissen über die Zusammenhänge der chemischen Reaktionen. Für den Ablauf dieser Prozesse sind Kenntnisse über die Gleichgewichtslage und Kinetik der Reaktionen wichtig. Stoff- und Wärmetransportvorgänge bilden die Grundlage für jeden thermodynamischen und chemischen Prozess. Zur besseren Bewertung und Einordnung müssen Kennzahlen wie Umsatz, Ausbeute, Selektivität oder Produktivität berechnet werden. Außerdem sind Kenntnisse über die eingesetzten Edukte und erhaltenen Produkte sowie die zur Umwandlung genutzten Katalysatoren erforderlich. Im letzten Schritt steht die Analyse der erhaltenen Produkte.

2.1. Reaktionen und Gleichgewichte

Im Gegensatz zu mechanischen oder thermischen Prozessschritten ändern sich bei chemischen Prozessen nicht nur die Struktur und die Eigenschaften eines Stoffgemisches, sondern auch die stoffliche Zusammensetzung und damit die Stoffart. Ein Vorgang, bei dem ein oder mehrere Moleküle in ein oder mehrere andere Moleküle umgewandelt werden, bezeichnet man als chemische Reaktion. Die Ausgangsstoffe einer Reaktion, die sogenannten Edukte oder auch Reaktanden, werden in neue Moleküle umgewandelt, die als Produkte bezeichnet werden. Je nach Anzahl der Reaktanden unterscheidet man zwischen mono-, bi- oder trimolekularen Reaktionen. Mit einer Anzahl N Komponenten K_i lässt sich eine chemische Reaktion wie folgt ausdrücken:

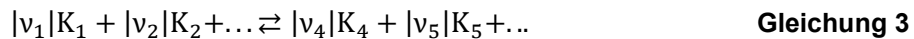
$$\sum_{i=1}^N v_i \cdot K_i = 0 \quad \text{Gleichung 1}$$

v_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten, die für umgesetzte Komponenten, also Reaktionspartner, einen Wert von $v_i < 0$ und für entstehende Komponenten d.h. Zwischen- oder Reaktionsprodukte einen Wert von $v_i > 0$ annehmen. Die Berücksichtigung der Stöchiometrie chemischer Reaktionen ist eine wesentliche Voraussetzung für die stoffliche Bilanzierung in der chemischen Verfahrenstechnik. Die schematische Reaktionsgleichung für eine trimolekulare Reaktion mit den Komponenten K_1 , K_2 und K_3 ist in der folgenden Gleichung aufgezeigt:

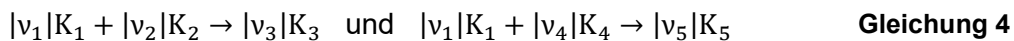


In vielen Fällen erfordert die Herstellung von chemischen Verbindungen mehrere Reaktionen. Da diese nicht immer gleichzeitig ablaufen, sind mehrere Reaktionsschritte nötig. In diesem Fall spricht man von komplexen Reaktionen. Die meisten komplexen Reaktionen lassen sich auf folgende Grundtypen zurückführen:

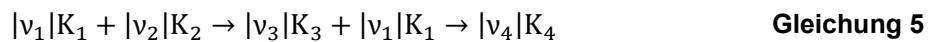
Gleichgewichtsreaktion,



Parallelreaktion



oder Folgereaktion.



Um solche komplexen Reaktionsnetzwerke einfacher beschreiben zu können, benötigt man Schlüsselkomponenten bzw. Schlüsselreaktionen. Diese Komponenten und Reaktionen sind mindestens notwendig, um die Molanzahländerungen aller Komponenten beschreiben zu können [14]. In der Theorie sind alle ablaufenden chemischen Reaktionen reversibel, was bedeutet, dass aus den entstandenen Produkten auch wieder die ursprünglichen Edukte erstellt werden können. Die beschriebenen Reaktionsgleichungen geben Aufschluss über die Art und Menge der Moleküle, die notwendig sind, um daraus andere zu erzeugen. Einen Aufschluss über die Richtung der Reaktion oder ob sie überhaupt stattfindet, können Reaktionsgleichungen nicht geben. Hier spielt das chemische Gleichgewicht eine wichtige Rolle [15].

2.2. Thermodynamik chemischer Reaktionen

Da die stoffliche Umsetzung in den meisten technischen Fällen mit der Umwandlung von Energieformen einhergeht, sind thermodynamische Gesetzmäßigkeiten wichtig für die Abläufe chemischer Reaktionen. Ob chemische Reaktionen in Richtung der Produkte oder Edukte ablaufen, lässt sich mit der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* berechnen:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T [K] \cdot \Delta S_R \quad \text{Gleichung 6}$$

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R ermöglicht eine Aussage über den wahrscheinlichsten Verlauf einer Reaktion. Eine positive Reaktionsenthalpie bedeutet einen Verlauf der Reaktion entgegen der mit der stöchiometrischen Gleichung formulierten Richtung. Ein negativer Wert hingegen führt zu einem Verlauf mit der stöchiometrischen Gleichung formulierten Richtung. Die freie Reaktionsenthalpie gilt nicht nur in Fällen der Umwandlung von

chemischer in thermische Energie, sondern auch bei der Umwandlung in andere Energieformen wie elektrische Arbeit. Des Weiteren in der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* vorhanden sind die Reaktionsenthalpie ΔH_R , die Reaktionsentropie ΔS_R und die Temperatur T .

Oft die Reaktionsenthalpie die wichtigste energetische Größe, weil gegenüber anderen energetischen Prozessen die Umwandlung von chemischer in thermische Energie den dominierenden Faktor darstellt [15]. Die Reaktionsenthalpie wird auch häufig als Wärmetönung bezeichnet und entspricht der Differenz zwischen den Bindungsenergien der Reaktionspartner und denen der Reaktionsprodukte. Exotherme Reaktionen besitzen eine negative Reaktionsenthalpie, endotherme Reaktionen hingegen eine positive. Mithilfe der an der Reaktion beteiligten Komponenten ΔH_i erfolgt die Berechnung der Reaktionsenthalpien ΔH_R . ΔH_i ist die bei der Bindung des Stoffes i aus den chemischen Elementen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur auftretende Enthalpieänderung. Sie lässt sich mit Hilfe der Standardbildungsenthalpie $\Delta H_i^\ominus$, die als Stoffwert in Datensammlungen vorhanden ist, sowie der spezifischen Wärmekapazität $C_{p,i}$ wie folgt berechnen:

$$H_i(T) = H_i^\ominus + \int_{T^\ominus}^T C_{p,i}(T) dT \quad \text{Gleichung 7}$$

Die Berechnung der molaren Reaktionsenthalpie erfolgt mit den beschriebenen Größen nach dem *Hess'schen Satz* wie folgt:

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot H_i \quad \text{Gleichung 8}$$

Während unterschiedliche Drücke einen vergleichsweise geringen Einfluss besitzen, ist der Einfluss der Temperatur größer. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit wird die molare Reaktionsenthalpie wie folgt berechnet:

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot H_i^\ominus + \int_{T^\ominus}^T \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{p,i}(T) dT \quad \text{Gleichung 9}$$

Neben der Reaktionsenthalpie ist auch die Reaktionsentropie für die Berechnung der freien Enthalpie von Bedeutung. Analog zur Berechnung der Reaktionsenthalpie ergibt sich die Reaktionsentropie durch folgende Beziehung:

$$\Delta S_R = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot S_i^\ominus + \int_{T^\ominus}^T \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \frac{C_{p,i}(T)}{T} dT. \quad \text{Gleichung 10}$$

2.3. Chemisches Gleichgewicht

Gleichgewichtsreaktionen sind gekennzeichnet durch eine unvollständige Umsetzung der Reaktionspartner. Dies ist möglich, da im Gegensatz zu einseitig verlaufenden Reaktionen jeweils Hin- und Rückreaktionen stattfinden. Die Lage des Gleichgewichts gibt Auskunft über die in dem jeweils vorliegenden Zustand vorherrschenden Konzentrationen. Im Zustand des chemischen Gleichgewichtes verlaufen sowohl Hin- als auch Rückreaktion mit der identischen Geschwindigkeit, sodass äußerlich keine Konzentrationsänderungen der Reaktanden festzustellen ist. Informationen über das Gleichgewicht sind in der Praxis von großem Wert, weil damit die minimal (bei den Edukten) oder maximal (bei den Produkten) erreichbaren Werte gekennzeichnet werden. Das Verhältnis der vorherrschenden Gleichgewichtskonstante K_a lässt sich über das Massenwirkungsgesetz wie folgt berechnen:

$$K_a(p, T) = \prod_i a_i^{v_i} \qquad \text{Gleichung 11}$$

a_i entspricht der Aktivität und ist unter der Annahme idealer Gase oder Flüssigkeiten gleichzusetzen mit der Konzentration x_i . Ist K_a groß, so liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte. Ist K_a klein, so liegt das Gleichgewicht eher auf der Seite der Edukte.

Liegen keine Messwerte vor, ermöglicht die chemische Thermodynamik Aussagen zum Ablauf einer Reaktion und der Berechnung von Gleichgewichtszusammensetzungen von Reaktionsgemischen. Unter Zuhilfenahme der freien Reaktionsenthalpie werden so drei Fälle unterschieden:

Fall 1: $\Delta G_R < 0$

In diesem Fall ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion größer als die der Rückreaktion.

Fall 2: $\Delta G_R > 0$

In diesem Fall verläuft die Reaktion nicht freiwillig in festgelegter Richtung, sondern nur in gegengesetzter Richtung. Die Geschwindigkeit der Rückreaktion ist größer als die der Hinreaktion.

Fall 3: $\Delta G_R = 0$

Die Reaktion befindet sich im chemischen Gleichgewicht und sowohl Hin-, als auch Rückreaktion verlaufen mit derselben Geschwindigkeit.

Neben der prinzipiellen Aussage bietet sich auch die Möglichkeit der Vorausberechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit der folgenden Gleichung:

$$\ln K_a(p, T) = -\frac{\Delta G_R(p, T)}{RT}. \quad \text{Gleichung 12}$$

Die Lage des Gleichgewichtes in Gleichung 11 und Gleichung 12 ist abhängig von der vorherrschenden Temperatur und dem Druck, nicht aber von der eingesetzten Stoffmenge [15]. Bei einer Erhöhung der Temperatur werden somit endotherme Reaktionen bevorzugt ablaufen.

2.4. Reaktionskinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert durch die reaktionsbedingte Änderung der auf den stöchiometrischen Koeffizienten bezogenen Molzahländerungen mit der Zeit [16]. Die Reaktionskinetik ist somit die Lehre der quantitativen Beschreibung des Ablaufs einer Reaktion sowie der Geschwindigkeit, mit der die Reaktion stattfindet. Durch sie wird der funktionale Zusammenhang zwischen den beeinflussenden Größen und der Geschwindigkeit dargelegt. Berechnet wird die Reaktionsgeschwindigkeit r wie folgt:

$$r = k(T, p) \prod_i c_i^{\gamma_i} \quad \text{Gleichung 13}$$

γ_i ist die Reaktionsordnung bezüglich der jeweils betrachteten Komponente i . Als Reaktionsordnung wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Exponenten, mit dem die Konzentration eines bestimmten Reaktanden in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht, bezeichnet. Die Gesamtordnung einer Reaktion ist somit die Summe der Reaktionsordnungen aller an ihr beteiligten Reaktanden. Durch die Geschwindigkeitskonstante k wird die Temperaturabhängigkeit nach der *Arrhenius-Gleichung* wie folgt beschrieben:

$$k = k_\infty \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad \text{Gleichung 14}$$

E ist die Aktivierungsenergie der Reaktion, R die universelle Gaskonstante und k_∞ der sogenannte Häufigkeitsfaktor. Die Temperatur, die im Exponenten der Exponentialfunktion steht, zeigt die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Als Merkregel wird dazu häufig die *van't-Hoff'sche-Regel* genutzt, die besagt, dass eine Erhöhung der Temperatur um 10 K zu einer Verdopplung bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit führt [17]. Ist eine genauere Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit oder komplexerer Reaktionen, z. B. Fälle mit Reaktionsnetzwerken, erwünscht, sind weitere hier nicht ausgeführte Einflussgrößen zu beachten. Da die Beschreibung heterogenkatalysierter Reaktionen aber nur in wenigen Fällen auf der vollständigen Kenntnis von zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen beruht, soll dies als Grundlage genügen. Viel häufiger liegen für die kinetischen Ansätze Vereinfachungen oder teilweise nicht voll

abgesicherte Annahmen über den Mechanismus zugrunde, die für die Durchführung wirtschaftlich und technisch wichtiger Prozesse genutzt werden [18]. Wichtig für die Betrachtung heterogener Systeme ist jedoch, dass die Geschwindigkeit der Umsetzung nicht allein durch die in der Mikrokinetik stattfindenden chemischen Reaktionen, sondern auch durch die in der Makrokinetik stattfindenden Phasengrenzreaktionen bestimmt wird.

2.5. Katalyse

Für die Entwicklung der chemischen Industrie im 21. Jahrhundert kann der Einsatz technischer Katalysatoren als einer der entscheidenden Schlüsselfaktoren bezeichnet werden [15]. Über 90 % aller industriellen chemischen Prozesse basieren auf katalytischen Reaktionen und fungieren als integraler Bestandteil der Synthesewege für 60 % aller chemischen Erzeugnisse. Nach den derzeitigen Prognosen ist davon auszugehen, dass der Gesamtumsatz von Katalysatoren bis zum Jahr 2021 auf mehr als 22 Milliarden US-Dollar wachsen wird [19].

Der schwedische Chemiker *Jöns Jacob Berzelius* hat 1835 erstmals den Begriff Katalyse eingeführt. Er stammt aus dem altgriechischen und bedeutet wörtlich übersetzt Auflösung bzw. Zersetzung [20]. Ein Katalysator ist ein Stoff, der eine Reaktion beschleunigt ohne dabei selbst verbraucht bzw. verändert zu werden. Die Senkung der Aktivierungsenergie durch den Katalysator beschleunigt die Reaktion und ermöglicht auch bei tiefen Temperaturen einen Ablauf mit hohen Umwandlungsraten, sodass sich ein hohes Potenzial zur Einsparung der aufgewendeten Energie ergibt. Grundsätzlich können alle Stoffe unabhängig von ihrem Aggregatzustand als Katalysator fungieren, die in der Lage sind, eine thermodynamisch mögliche chemische Reaktion zu beschleunigen, ohne selbst als Edukt in Erscheinung zu treten. Die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion sowie der maximal mögliche Umsatz bleiben stets unangetastet, was zur Folge hat, dass sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion gleichermaßen verzögert (negative Katalyse) oder beschleunigt (positive Katalyse) werden. Katalysatoren, die Reaktionen hemmen, werden als Inhibitoren bezeichnet. Autokatalysatoren stellen einen Sonderfall der positiven Katalyse dar. Bei ihnen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der katalytischen Wirkung gebildeter Produkte nach einem langsamen Reaktionsstart zu.

Die Grundlage für die Funktionsweise aller Katalysatoren bilden katalytisch aktive Spezies bzw. Zentren. Diese greifen durch die Ausbildung hochreaktiver, intermediärer Zwischenstufen infolge der Wechselwirkungen zwischen Reaktanden und Katalysator in die Reaktion ein, wodurch im besten Fall ein energetisch günstigerer Reaktionsweg beschritten werden kann [20]. Die katalytischen Zentren werden bei diesem Vorgang im Idealfall nicht

verändert, wodurch dann ein zyklischer Prozess entsteht. Aktive Zentren beeinflussen so die Produktselektivität und Funktionalität. Die Produktselektivität beschreibt die Eigenschaft eines Katalysators aus einem Edukt verschiedene Produkte zu bilden. Die Funktionalität bestimmt hingegen die vorliegenden Reaktionstypen wie z.B. Hydratisierung / Dehydratisierung oder Hydrierung / Dehydrierung [20]. Zum besseren Verständnis eines zyklischen katalytischen Prozesses ist in Abbildung 2 der Verlauf der potenziellen Energie über der Reaktionskoordinate einer monomolekularen Reaktion von *W. Reschetilowski* aufgetragen.

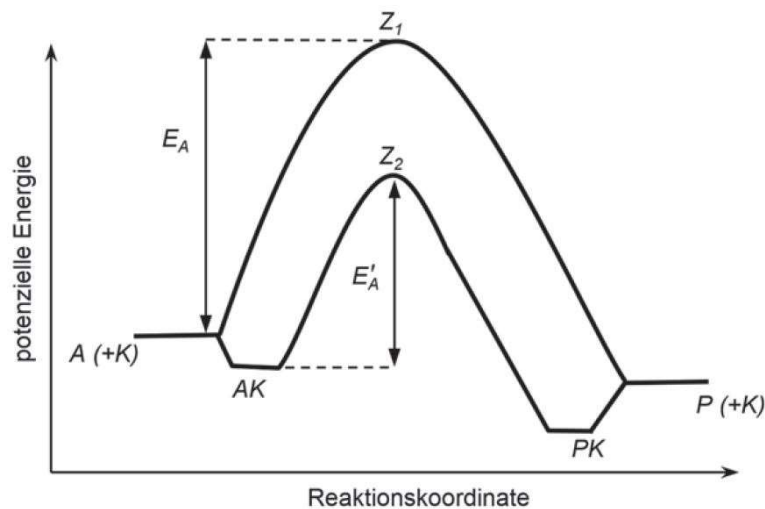


Abbildung 2: energetisches Ablaufschema einer Reaktion mit und ohne Katalysator [20]

Ohne einen Katalysator verläuft die Reaktion entlang einer hohen Potenzielschwelle Z_1 . Die Differenz zwischen dem Energieniveau der Edukte (A) und der Potenzielschwelle wird als Aktivierungsenergie bezeichnet. Im Fall einer hohen Potenzielschwelle und einer dementsprechend hohen Aktivierungsenergie ist die Reaktionswahrscheinlichkeit gering und die potenzielle Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam.

Durch die Nutzung eines Katalysators wird die Reaktion in mehrere Teilschritte entlang des Übergangszustandes Z_2 zerlegt. Zunächst wird eine reaktive Zwischenstufe AK aus dem Edukt A und dem Katalysator K gebildet. Im Anschluss daran wird dieses Intermediat in ein Zwischenprodukt PK umgewandelt, bevor dann die Bildung des Zielproduktes P unter Wiederherstellung des Katalysators zu K erfolgt. Die zu überwindende Aktivierungsenergie entlang des Übergangszustandes Z_2 ist deutlich geringer als die des Übergangszustandes Z_1 . Dadurch wird die Reaktion in eine thermodynamisch mögliche Richtung gelenkt und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie um lediglich 5 kJ/mol würde bereits zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von mehreren Größenordnungen führen.

2.5.1. Heterogene Katalyse

Der Einsatz fester Katalysatoren zur Durchführung technischer Reaktionen in der Gasphase ist in der Verfahrenstechnik sehr verbreitet und besitzt eine enorme Bedeutung für die weltweite Wirtschaft. Bei 85 % aller katalytischen Prozesse wird die heterogene Katalyse genutzt [20]. Eine der wichtigsten Aufgaben von Verfahrenstechnikern und Chemikern liegt in der Bereitstellung geeigneter Katalysatoren sowie der Beherrschung der reaktionstechnisch auftretenden Probleme bei Betrieb und Auslegung. Im Falle einer heterogen-katalysierten Reaktion liegt der Katalysator in der Regel als Feststoff und die Reaktanden entweder flüssig oder gasförmig vor. Die unterschiedlichen Phasenzustände bilden den wichtigsten Vorzug der heterogenen Katalyse, da eine leichte Abtrennung bzw. Rückgewinnung aus dem Reaktionsmedium ohne größere Probleme möglich ist. Der größte Nachteil im Vergleich zur homogenen Katalyse liegt in der Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators. Bei heterogenen Katalysatoren läuft die Reaktion an der Oberfläche des Katalysators ab. Die Anordnung der Oberflächenatome ist dort sehr wichtig. Reaktionsmoleküle werden an der Oberfläche adsorbiert und die Reaktion an den aktiven Zentren durch Destabilisierung und Orientierungsvorgänge begünstigt [21]. Um eine möglichst große Oberfläche zur Reaktion anbieten zu können, werden dazu häufig poröse Feststoffe genutzt. Die spezifischen Oberflächen liegen typischerweise zwischen 100 und 1000 m²/g bei Porendurchmessern von 0,5 bis 50 nm. Der Anteil der Zwischenräume, der als Porosität bezeichnet wird, beträgt üblicherweise um die 30 % [20, 21].

Die Auswahl der eingesetzten Katalysatormaterialien ist von großer Bedeutung. Heterogene Katalysatoren benötigen zur Ausnutzung der maximalen Leistung eine möglichst große Oberfläche mit den jeweils gewünschten Eigenschaften. Die Fülle der Auswahl von effektiven Katalysatoren erstreckt sich von Einkomponenten-Metalloxiden und einfachem Metall bzw. Metalllegierungen über verschiedene natürlich vorkommende Mineralstoffe bis hin zu komplexen Katalysatorsystemen mit einer genau definierten Zusammensetzung. Häufig werden aktive katalytische Komponenten dispergiert auf porösen keramischen Trägern aufgebracht. Solche beschichteten Komponenten werden als Trägerkatalysatoren bezeichnet, wobei der Anteil des Katalysators nur wenige Zehntel-Prozent der Gesamtmasse eines Vollkatalysators ausmachen kann. Bei Katalysatoren mit einer geringen Eigenoberfläche kann die Oberfläche durch eine Dispersion mit aktiven Materialien deutlich gesteigert werden. Der Träger kann in diesem Zusammenhang selbst aktiv in den katalytischen Prozess eingreifen (chemischer Promotor), die Aktivität der aktiven Spezies erhöhen (elektronischer Promotor) oder rein zur mechanischen und/oder thermischen Stabilität des Katalysators beitragen (struktureller Promotor).

2.5.2. Kennzahlen der Katalyse

Um verschiedene Katalysatoren hinsichtlich ihrer Eigenschaften vergleichen und bewerten zu können, gibt es eine Vielzahl von Kennzahlen. Im Folgenden werden die Kennzahlen Aktivität, Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Produktivität und Katalysatorstandzeit dargelegt und ihre Bedeutung erörtert.

Aktivität

Die katalytische Aktivität ist unter gleichen Prozessbedingungen ein Maß für die erzielte Beschleunigung einer oder mehrerer Reaktionen in Anwesenheit eines Katalysators im Vergleich zu einer nicht katalysierten Reaktion [20]. Werden mehrere Katalysatoren in Bezug auf ihre Wirksamkeit in der gleichen Reaktion gegenübergestellt, gibt es verschiedene Möglichkeiten die Aktivität zu vergleichen. Grundlage ist häufig die ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit r , die als zeitliche Änderung der Stoffmenge der Reaktanden $A(dn_A/dt)$ bezogen auf quantitative Merkmale wie Reaktionsvolumen (V), Masse (m) oder Oberfläche (A) des Katalysators wie folgt bestimmt wird:

$$r_V = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{V} \quad \text{Gleichung 15}$$

$$r_W = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{m} \quad \text{Gleichung 16}$$

$$r_S = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{A} \quad \text{Gleichung 17}$$

Durch die Änderung der jeweils gewählten Bezugsgröße verändern sich die ermittelten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit [20]. Da in vielen Fällen die spezifische Oberfläche einen großen Einfluss auf die spezifische katalytische Aktivität hat, erscheint es sinnvoll, diese Bezugsgröße zum Vergleich der Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren zu nutzen.

Umsatz

Eine der einfachsten und am häufigsten genutzten Möglichkeiten zur Charakterisierung der Katalysatoraktivität bei vergleichenden Messungen ist die Gegenüberstellung des Umsatzes von verschiedenen Katalysatoren bei gleicher Temperatur. Der Umsatzgrad X ist wie folgt definiert:

$$X = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} \quad \text{Gleichung 18}$$

Er gibt die während einer Reaktion umgesetzte Menge des Reaktanden ($n_{A,0} - n_A$) bezogen auf die eingesetzte Menge $n_{A,0}$ an. Der Verlauf des Umsatzes lässt sich nach *W. Reschettowski* anhand der *Arrhenius-Beziehung* wie in Abbildung 3 dargestellt beschreiben.

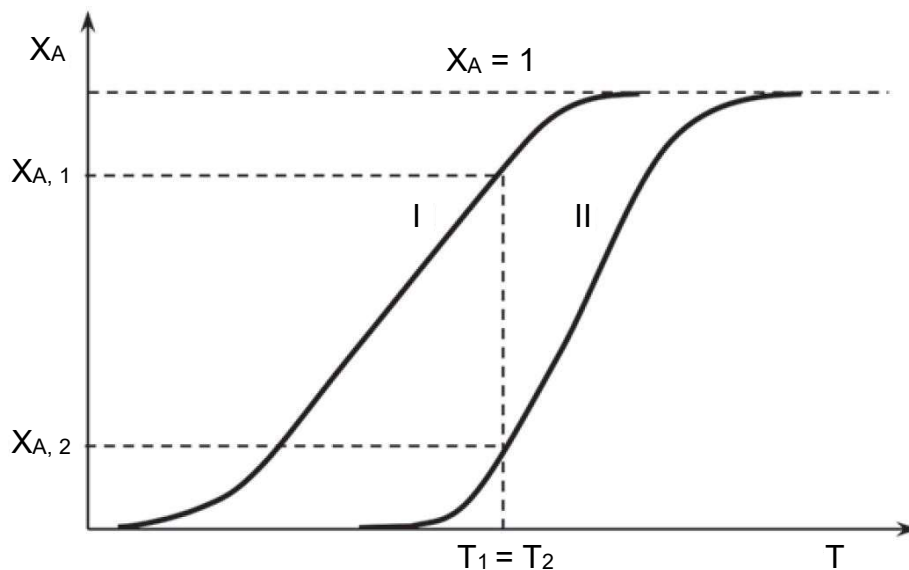


Abbildung 3: Vergleich der Katalysatoraktivität über den Umsatz von zwei verschiedenen Reaktoren für eine endotherme Reaktion bei vorgegebener Temperatur, verändert nach [20]

Für die beiden Katalysatoren I und II steigt der Umsatz X in Abbildung 3 mit zunehmender Temperatur exponentiell in Anlehnung an die Arrhenius-Beziehung an. Aufgrund der abnehmenden Reaktanden-Konzentration flacht der Verlauf zum Ende ab und nähert sich asymptotisch einem maximalen Umsatz von 100 % an. Ein unterschiedlicher Verlauf ist in diesem Fall immer auf ein unterschiedliches Aktivitätsverhalten zurückzuführen. Katalysator I arbeitet im Vergleich zu Katalysator II in einem wirtschaftlich günstigeren, weil niedrigerem, Temperaturbereich und erreicht bei gleicher Temperatur ($T_1 = T_2$) einen höheren Umsatz. Der aktivste Katalysator erzielt somit unter konstanten Prozessbedingungen (Temperatur, Druck usw.) den höchsten Umsatz [20].

Selektivität

Unter der selektiven Wirkung eines Katalysators versteht man seine Fähigkeit, die Bildung nur gewünschter Produkte zu begünstigen und die Entstehung anderer unerwünschter Produkte zu unterdrücken. Der Grund dafür ist die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der gewünschten Reaktion, die durch die Herabsetzung der Aktivierungsenergie begründet ist. Bei einer großen Anzahl thermodynamisch möglicher Reaktionen sollte ein selektiver Katalysator daher in der Lage sein, nur die erwünschte Reaktion zu beschleunigen.

nigen. Dies bedeutet aber auch, dass je nach verwendetem Katalysator und vorherrschender Temperatur unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten werden können [20]. Die Selektivität S_p ist dazu wie folgt definiert:

$$S_p = \frac{n_p}{n_{A,0} - n_A} \cdot \frac{|v_A|}{v_p} \quad \text{Gleichung 19}$$

Die Selektivität ist somit die gebildete Menge des betrachteten Produktes n_p geteilt durch die umgesetzte Menge der Reaktanden ($n_{A,0} - n_A$) unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten v_A und v_p .

Produktivität

Die katalytische Produktivität P gibt an, welche Menge eines gewünschten Produktes pro Menge Katalysator und Zeit entsteht.

$$P_{Vol.} = \frac{V_p}{V_{Kat} \cdot t}, \quad P_{Mol.} = \frac{n_p}{n_{Kat} \cdot t}, \quad P_{Masse} = \frac{g_p}{g_{Kat} \cdot t}, \quad \text{Gleichung 20}$$

In der heterogenen Katalyse wird dazu meist das Verhältnis des Produktvolumens V_p mit dem Katalysatorvolumen V_{Kat} betrachtet. Alternativ kann aber auch ein molarer bzw. ein massebezogener Vergleich gewählt werden.

Katalysatorstandzeit

Die Katalysatorstandzeit kennzeichnet die Dauer des Betriebs, in der ein vorgegebener Wert der Aktivität bzw. Selektivität nicht unterschritten wird. Obwohl ein Katalysator nicht direkt an der Reaktion teilnimmt, fällt die Aktivität bzw. Selektivität aufgrund einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Betriebszeit immer weiter ab. Ein solcher Zustand, in dem die Katalysatorleistung teilweise oder vollständig abfällt, wird als Katalysatordesaktivierung bezeichnet. Die Ursachen dafür sind vorwiegend in der Art der Reaktion bzw. des Katalysators oder den vorherrschenden Prozessbedingungen zu finden. Die beiden häufigsten Gründe für eine Katalysatordesaktivierung sind Vergiftung und/oder Blockierung der aktiven Zentren und dem damit verbundenen Verlust von aktiver Oberfläche.

Bei einer Vergiftung kommt es an den aktiven Zentren zu Wechselwirkungen zwischen diesen und einem in den Reaktanden enthaltenen giftig wirkenden Stoff. Ist die Bindungsstärke des giftig wirkenden Stoffes groß genug, kann dies zu einer irreversiblen Schädigung der aktiven Zentren führen. In einigen Fällen ist eine Vergiftung jedoch auch erwünscht, zum Beispiel dann, wenn dadurch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte

verhindert und die Selektivität zu gewünschten Produkten gesteigert wird (selektive Vergiftung).

Bei einer Blockierung kommt es zu einer physikalischen Abdeckung der aktiven Zentren. Dieses Phänomen ist aus der Literatur unter anderem auch als Selbstvergiftung bekannt [20]. Die aktiven Zentren werden infolge von Ablagerungen wie z.B. Kohlenstoff, welcher bei hohen Temperaturen durch das Cracken von Kohlenwasserstoffen entsteht, blockiert. Umgangssprachlich wird diese Erscheinung auch als Verkokung bezeichnet. In Abbildung 4 von *W. Reschetilowski* sind neben der Desaktivierung durch Blockierung und Vergiftung noch zwei weitere Ursachen aufgezeigt.

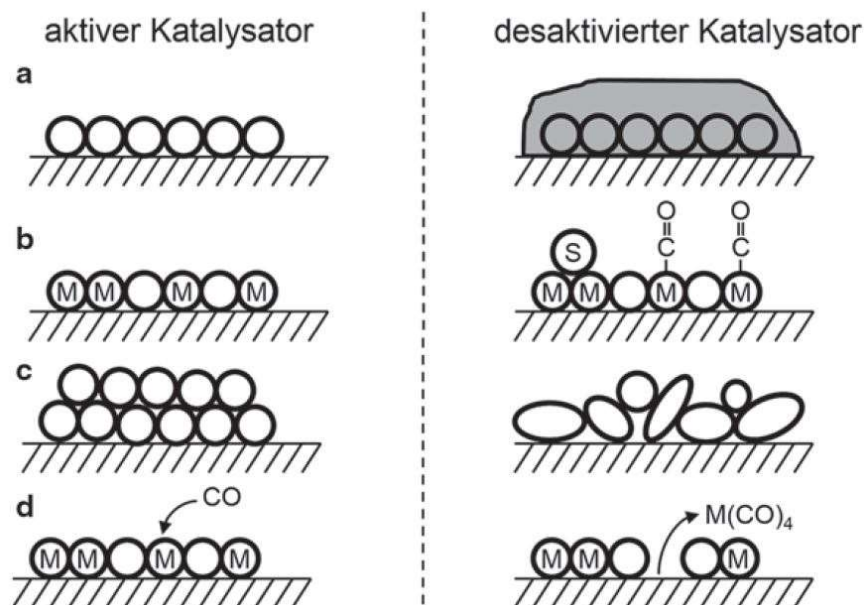


Abbildung 4: Ursachen der Katalysatordeaktivierung: (a) Ablagerung/Blockierung (b) Vergiftung (c) Sinterung (d) Verlust über die Gasphase [20]

Bei der Sinterung kommt es in Folge der Temperatureinwirkung zu einem Verlust der Oberfläche begleitet von einem abnehmenden Porenvolumen. Verluste über die Gasphase können unter anderem dann entstehen, wenn es zur Bildung von neuen Verbindungen aus dem Katalysator und der Gasphase kommt. Mögliche Produkte können die in Abbildung 4d gezeigten Metallcarbonyle ($M(CO)_4$) sein. Diese entstehen bei dem Überströmen von metallbeinhaltenen Katalysatoren mit Kohlenstoffmonoxid. Die Konsequenz ist eine stetige Abtragung des Katalysators und ein daraus folgender Verlust der Aktivität.

2.5.3. Ablauf heterogen katalysierter Reaktionen

Der Ablauf einer heterogenkatalysierten Reaktion besteht aus sieben Schritten, die den folgenden drei Oberkategorien zuzuordnen sind:

- Adsorption der Reaktanden an der Oberfläche,
- einer daraufhin stattfindenden Oberflächenreaktion
- und der anschließenden Desorption der Produkte von der Oberfläche.

Diese Reaktionen an der Phasengrenze werden als Oberflächenreaktionen bezeichnet. Der Reaktionsort von Kompaktkatalysatoren ist die äußere geometrische Oberfläche, während bei porösen Katalysatorsystemen die innere Oberfläche der Reaktionsort ist. Begleitet werden diese Vorgänge von Stoff- und Wärmetransportvorgängen, die den Reaktionsablauf beeinflussen können. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesen Fällen von vielen Faktoren wie der Phasengrenzfläche, der Schüttdichte oder der Transportgeschwindigkeit durch die Grenzschicht und der Porenstruktur abhängig. Abbildung 5 von *W. Reschetilowski* zeigt den schematischen Ablauf einer heterogenkatalysierten Reaktion.

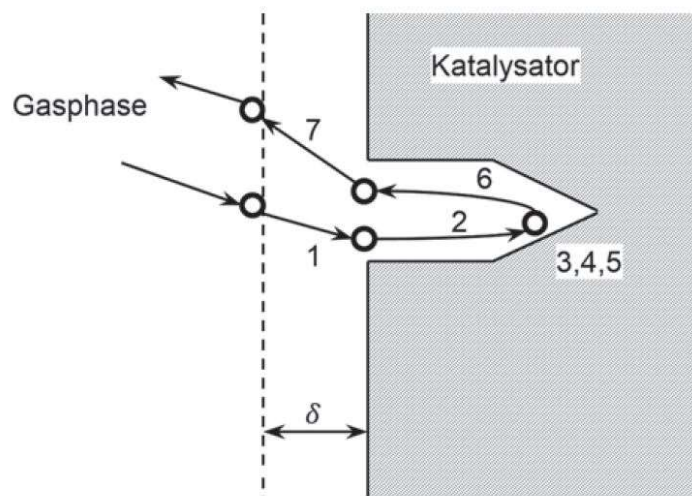


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion [20]

- 1) Durch die hydrodynamische Grenzschicht δ werden die Reaktionspartner aus der Hauptströmung an die äußere Oberfläche des Katalysators transportiert.
- 2) Durch Diffusionsvorgänge werden die Edukte von der Oberfläche des Katalysators in das innere Porengefüge transportiert.
- 3) Adsorption bzw. Wechselwirkungen eines oder mehrerer Reaktanden mit den katalytisch aktiven Zentren auf der inneren Oberfläche
- 4) Bildung von Reaktionsprodukten durch Reaktion der adsorbierten Spezies miteinander oder mit Reaktionspartnern aus der Fluidphase

- 5) Reaktionsprodukte werden von der inneren Oberfläche desorbiert
- 6) Reaktionsprodukte werden durch Diffusion von der inneren an die äußere Oberfläche des Katalysators transportiert
- 7) Transport der Reaktionsprodukte von der äußeren Oberfläche in die hydrodynamische Grenzschicht

Die gesamte Reaktion setzt sich aus den Stoffübertragungsvorgängen durch die hydrodynamische Grenzschicht, den Film- und Porendiffusionsvorgängen und der Oberflächenreaktion der adsorbierten Edukte zusammen. Im Wesentlichen unterscheidet man zwischen der Mikro- und Makrokinetik. Die Makrokinetik umfasst alle katalytischen Elementarvorgänge unter Berücksichtigung von Transportvorgängen (Schritt 1-2 und Schritt 5-7). Die Mikrokinetik umfasst hingegen die Teilschritte 3-5, die unmittelbar auf der Katalysatoroberfläche stattfinden. Mikro- oder makrokinetische Prozesse verlaufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Der langsamere Prozess ist der geschwindigkeitshemmende Schritt. Ob die Mikrokinetik geschwindigkeitshemmend ist und die Stofftransportvorgänge vernachlässigt werden können, kann experimentell ermittelt werden. Um den Einfluss der Schritte 1 und 7 zu untersuchen wird die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor erhöht und der Filmdiffusionswiderstand verringert. Der Einfluss der Schritte 2 und 6 auf die auf die Geschwindigkeit der Makrokinetik kann durch eine Variation der Korngröße nachgewiesen werden. Durch die Variation der Korngröße ändert sich das Verhältnis der inneren zur äußeren Oberfläche und die Diffusionswege verkürzen sich, was eine Beeinflussung der Porendiffusion zur Folge hat. In den meisten Fällen sind Adsorptions- und Desorptionsvorgänge deutlich schneller als die eigentliche Oberflächenreaktion [20].

Um den Adsorptionsprozess genauer zu verstehen, ist dieser noch weiter zu differenzieren. Durch die Wechselwirkung des Adsorbens (Katalysator) und des Adsorptivs (Reaktant) entsteht ein Adsorbat. Im Falle der Adsorption treten im Wesentlichen zwei Arten von spezifischen Wechselwirkungskräften auf, die in Physisorption und Chemisorption unterteilt werden.

Bei der Physisorption entspricht die Stärke der Bindungen den *van-der-Waals-Kräften*. Die Atome und Moleküle behalten dabei ihre ursprüngliche Form. Die bei der Physisorption auftretende Adsorptionswärme liegt im Bereich von 5 bis 50 kJ/mol und entspricht der Kondensationswärme des Adsorbats. Die Menge der auf der Feststoffoberfläche angelagerten Moleküle verringert sich bei der Physisorption linear mit zunehmender Temperatur und endet mit dem Erreichen der Siedetemperatur.

Bei der Chemisorption sind Valenzkräfte für die Bindung verantwortlich. Dies führt zu ionischen, kovalenten oder koordinativen Bindungen. Die auftretende Adsorptionswärme kann

Werte von weit über 80 kJ/mol erreichen. Als Ergebnis dieser Wechselwirkungen kommt es zur Schwächung oder Bruch dieser Molekülbindungen und zur Ausbildung von Oberflächenspezies mit hoher Reaktivität [20]. Merkliche Ausmaße nimmt die Chemisorption erst bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes an.

Der Bedeckungsgrad quantifiziert den Verlauf der Adsorptionsprozesse und ist somit eine wichtige Kennzahl. Er ist wie folgt definiert:

$$B = \frac{L - L_1}{L}, \quad 0 \leq B \leq 1 \quad \text{Gleichung 21}$$

L stellt die Gesamtzahl aktiver Zentren dar, während L_1 die Anzahl der freien aktiven Zentren wiedergibt.

Bei der Physisorption muss eine deutlich kleinere Bindungsenergie überwunden werden und der Abstand zur katalytischen Oberfläche ist größer. Da die Physisorption ein energetisch günstiger Prozess ist, verläuft er häufig sehr schnell, im Gegensatz zur Chemisorption, die meist ein aktiver und deshalb langsamerer Prozess ist. Die Physisorption ist im Gegensatz zur Chemisorption vollständig reversibel und lässt sich durch Temperatur und Druckwechsel wiederholen.

Während Adsorptionsschritte meist im kinetischen Ansatz berücksichtigt werden, wird der Einfluss der Filmdiffusion und der Porendiffusion durch eine Analyse der gleichzeitigen Diffusions- und Reaktionsprozesse im Katalysatorpartikel erfasst. Der Porendiffusionskoeffizient ist von der Art der Diffusion und der Struktur des Katalysators abhängig. Porendiffusion ist vor allem unter den folgenden Randbedingungen zu berücksichtigen:

- Es liegt ein langsamer Stofftransport vor, der durch einen kleinen effektiven Diffusionskoeffizienten gekennzeichnet ist.
- Die Porendiffusion läuft im Gegensatz zur chemischen Oberflächenreaktion sehr schnell ab.
- Die Eindringtiefe der Reaktionspartner ist groß, da größere Korndurchmesser genutzt werden.

Die Abhängigkeit des Porenwirkungsgrades vom Korndurchmesser wird beschrieben von *K. Hertwig und L. Martens* wie folgt dargestellt (siehe Abbildung 6).

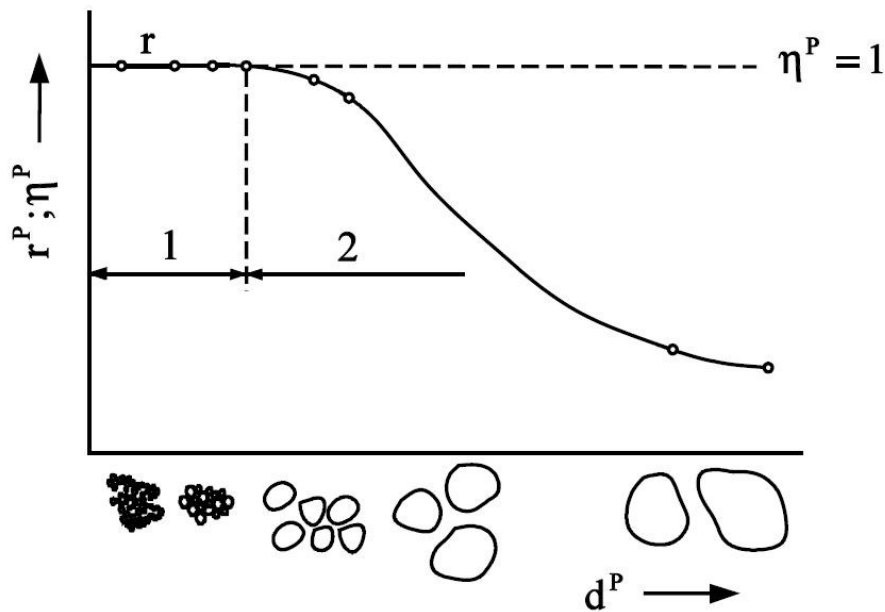


Abbildung 6: Porenwirkungsgrad in Abhängigkeit vom Korndurchmesser im (1) kinetischen Gebiet, (2) Porendiffusionsgebiet [15]

Der Porenwirkungsgrad η^P ist die zentrale Kenngröße zur Wiedergabe des Einflusses der Porendiffusion und berechnet sich wie folgt:

$$\eta^P = \frac{r^P}{r} \quad \text{Gleichung 22}$$

Dabei ist r^P die tatsächlich vorliegende durch Porendiffusion beeinflusste Reaktionsgeschwindigkeit und r die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichen Randbedingungen ohne Porendiffusionshemmung. Während im kinetischen Gebiet bei kleinen Korndurchmessern der Einfluss der Porendiffusion vernachlässigbar ist, nimmt er im Porendiffusionsgebiet stark zu.

Liegt Porendiffusion vor, nach laut *K. Hertwig und L. Martens* im Wesentlichen drei Arten zu unterscheiden, die in Abbildung 7 dargestellt sind.

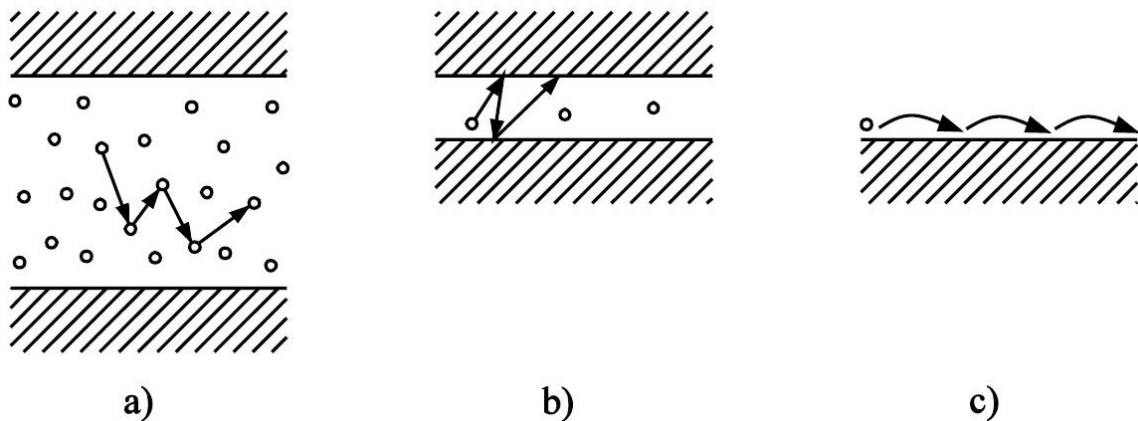


Abbildung 7: Mechanismen der Porendiffusion: a) molekulare Diffusion, b) Knudsen-Diffusion, c) Oberflächendiffusion [15]

Die molekulare Diffusion liegt vor, wenn die Porenradien größer sind als die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle. Unter Berücksichtigung der Porosität des Katalysators und des Porenwirkungsgrades lässt sich der Diffusionskoeffizient für die Porendiffusion aus dem Diffusionskoeffizienten im freien Gasraum berechnen. *Knudsen-Diffusion* liegt bei sehr kleinen Porendurchmessern vor. Die freie Weglänge ist in diesen Fällen deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge, was zu Kollisionen mit den Porenwänden führt. Bewegen sich die Moleküle im adsorbierten Zustand entlang der Porenoberfläche, spricht man von Oberflächendiffusion.

2.6. Grundlagen der Charakterisierungsverfahren

Bei der Untersuchung von Katalysatoren ist das Wissen um die chemischen, thermischen und physikalischen Eigenschaften dieser Materialien von größter Bedeutung. Zu charakteristischen Eigenschaften zählen unter anderem Oberfläche, Porenvolumen aber auch Informationen zur chemischen Struktur.

In dieser Arbeit wurden strukturelle Untersuchungen ausschließlich für die Nicht-Edelmetall-Katalysatoren aus dem Themengebiet der Sauerstoffentfernung durchgeführt. Eine strukturelle Untersuchung des Edelmetallkatalysatorsystems war nicht erforderlich, da für dieses System ausreichende Erkenntnisse in der Literatur vorhanden waren. Zugleich ergaben sich im Rahmen der Versuche keine Fragestellungen, die eine Durchführung solcher Untersuchungen bedingt hätten.

Strukturelle Untersuchungen der Katalysatoren im Rahmen der Alkoholsynthese wurden durch die *Evonik Resource Efficiency GmbH* durchgeführt und sind Teil deren IP.

Die Durchführung von strukturellen Untersuchungen seitens *Fraunhofer UMSICHT* war im Rahmen des Vorhabens nicht gestattet.

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit genutzten Charakterisierungsmethoden kurz erläutert. Da die überwiegende Durchführung dieser Analysen durch externe Dienstleister bzw. Partner erfolgte, werden die entsprechenden Charakterisierungsverfahren nur kurz erläutert, mit dem Ziel, deren Bedeutung darzustellen

N₂-Physisorption (BET/BJH)

Für den Einsatz von Katalysatoren ist das Wissen um die Porosität, die Oberfläche und das Porenvolumen des eingesetzten Stoffes sehr wichtig. Dies gilt besonders bei heterogenen Katalysatoren, da bei diesen die Reaktion an der Oberfläche des Katalysators stattfindet und eine vergrößerte Oberfläche die Aktivität positiv beeinflusst. Die Bestimmung der Oberfläche poröser Materialien erfolgt durch die Aufnahme von Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Mit dieser als Physisorption bezeichneten Methode können die Porenradien sowie die spezifischen Oberflächen bestimmt werden. Rückschlüsse auf die vorliegenden Porenarten ergeben sich durch das unterschiedliche Sorptionsverhalten. Unterschieden wird in diesem Zusammenhang zwischen Mikroporen (Porenweite <0,2 nm), Mesoporen (Porenweite von 2 nm bis 50 nm) und Makroporen (Porenweite >50 nm).

Zur Bestimmung des Porenvolumens kann das Modell von *Barrett, Joyner* und *Halenda* (BJH) genutzt werden. Basierend auf dem Effekt der Kapillarkondensation wird das Volumen des flüssigen Kondensates in den Poren in Abhängigkeit vom Relativdruck des gasförmigen Sorptivs über der Feststoffprobe bei konstanter Temperatur bestimmt. Die Geometrie der Poren wird als Zylinder mit identischer Porenweite sowie Porendurchmesser angenommen.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist ein Verfahren, bei dem Röntgenstrahlung gezielt an geordneten Strukturen wie Kristallen gebeugt wird, um Erkenntnisse über die Kristallstruktur und die Phasenzusammensetzung zu erhalten. Auf Basis dessen ist die Röntgendiffraktometrie eine der meistgenutzten Standardmethoden zur Strukturaufklärung von kristallinen Festkörpern.

Mittels Röntgendiffraktometrie werden Katalysatoren in der Regel als feine Pulver untersucht. Katalysatorformkörper müssen hierzu zunächst fein zermahlen werden. Die verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlen liegt im Bereich der Atom- bzw. Gitterab-

stände. Die so bestrahlten Atome werden zum Schwingen angeregt und strahlen Wellenfronten gleicher Wellenlänge ab (Sekundärstrahlung). Durch den Gangunterschied, der durch verschiedene Festkörpergeometrien sowie unterschiedliche Atomabstände im Kristallgitter beeinflusst wird, kommt es zu einer Phasenverschiebung, die entweder zu einer Verstärkung oder Abschwächung paralleler Strahlen führt. Die Bedingung, unter denen eine Interferenz gemäß einer maximalen Verstärkung auftreten kann, wird durch die *Bragg'sche Gleichung* beschrieben. Mit Hilfe der *Bragg'schen Gleichung* können so spezifische Gitterabstände durch das Messen der 2θ Ausfallswinkel mit dem Detektor bestimmt werden. Die Röntgendiffraktometrie eignet sich auf diese Weise zur Ermittlung der Kristallstruktur sowie zur qualitativen Phasenanalyse.

Elementanalyse (EA)

Die Elementanalyse (EA) ist eine Methode zur Bestimmung der in chemischen Verbindungen enthaltenen Elemente. Man unterscheidet im Wesentlichen zwischen der qualitativen Elementanalyse, bei der die unterschiedlichen Bestandteile ermittelt werden, und der quantitativen Elementanalyse, bei der der prozentuale Gehalt der gefundenen Elemente ermittelt wird. Eine der häufig eingesetzten Methoden ist die Verbrennungsmethode. Bei dieser wird die Probe bei hoher Temperatur (über 800 °C) und reinem Sauerstoff verbrannt. Im Anschluss daran werden die Verbrennungsgase (Oxide) mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors untersucht und somit auf die Elementarbestandteile geschlossen [22].

Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) ist eine Methode zur Überprüfung der Reduzierbarkeit bzw. des thermischen Verhaltens von Festkörpern wie Katalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur. Die Probe wird in einem Reduziermittel aufgeheizt und entstehende Produkte wie Wasser oder CO₂ mittels einer Analytik erfasst. Anhand der gebildeten Produkte sowie des Verbrauchs des Reduziermittels können Rückschlüsse auf die Anzahl der reduzierten Spezies gezogen werden. Häufig genutzte Reduziermittel sind unter anderem Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Die zeitliche Verknüpfung der Temperatur mit der Freisetzung der Reduktionsprodukte/dem Verbrauch des Reduktionsmittels zeigt, bei welcher Temperatur die Reduktion stattfindet. Eine solche Erkenntnis hilft beispielsweise in der Katalysatorentwicklung und -testung den Temperaturbereich für eine thermische Vorbehandlung oder die Testung einzugrenzen.

Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) wird genutzt, um die Wechselwirkungen zwischen eingebrachten Sondenmolekülen und einer Feststoffoberfläche zu bestimmen. Mithilfe der TPD lässt sich so die Anzahl und Stärke der aktiven Zentren abschätzen. Bei einem TPD-Experiment wird die instationäre, temperaturabhängige Desorptionsrate eines Sondenmoleküls von der Katalysatorfläche verfolgt und als Funktion der Temperatur aufgetragen. Den dabei entstehenden Kurvenverlauf bezeichnet man als Desorptionskurve oder auch Desorptionsprofil. Die folgende

Abbildung 8 zeigt den Verlauf der Desorptionsrate bei steigender Temperatur aufgetragen über die Zeit.

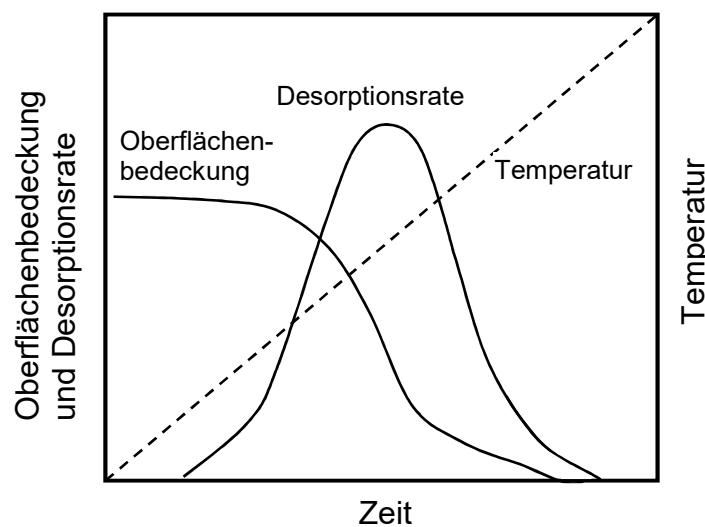


Abbildung 8: Verhalten der Temperatur, der Oberflächenbedeckung und der Desorptionsrate in Abhängigkeit von der Zeit

Die aufgebrachten Sondenmoleküle werden zunächst auf der Oberfläche adsorbiert (Chemisorption) und daran anschließenden Aufheizvorgang im TPD-Experiment bei einer spezifischen Temperatur wieder desorbiert. Für die Untersuchung von sauren Zentren werden Basen wie z. B. Ammoniak verwendet, für die Untersuchung von basischen Zentren kommen hingegen Säuren wie z. B. Kohlenstoffdioxid oder Wasserstoff zum Einsatz. Die Stärke der jeweiligen aktiven Zentren kann qualitativ über die Peak-Temperatur bestimmt werden. Die Peak-Temperatur ist die Temperatur, bei welcher der größte Teil der Sondenmoleküle desorbiert wird. Die Flächen unterhalb der Desorptionskurve geben die desorbierte Menge an Sondenmolekülen wieder. Die Anzahl der Adsorptionszentren und die damit verknüpfte Anzahl der aktiven Zentren sind somit abhängig von der Fläche unterhalb der Desorptionskurve. Aus katalytischer Sicht sind TPD-Profile eines Probenmaterials von

großem Interesse, da sie oftmals mit der katalytischen Aktivität und Selektivität kongruieren und somit in ein direktes Verhältnis gesetzt werden können.

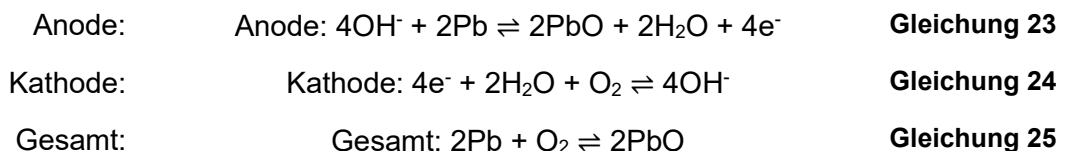
2.7. Grundlagen der analytischen Verfahren

Massenspektrometer (MS)

Als Massenspektrometrie bezeichnet man ein physikalisches Verfahren, das Ionen entsprechend ihrem Masse-/Ladungsverhältnis auftrennt und detektiert. Dazu werden die Komponenten einer Probe an einer Ionenquelle in gasförmige Ionen umgewandelt und in Richtung eines Analysators (Trennvorrichtung) beschleunigt, wo sie aufgrund ihres Masse-/Ladungs-Verhältnisses aufgetrennt werden. Über einen Detektor kann der Ionenstrahl im Anschluss in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Die Auftrennung und Detektion ist unter anderem durch statisch oder dynamisch elektrische Felder oder magnetische Felder möglich. Neben der Molekularmasse und der Summenformel liefert das Massenspektrum einer Substanz auch Fragmentierungsmuster, worüber bestimmte funktionelle Gruppen bestimmt werden können. Der Vergleich der Spektren mit einer Datenbank, in der die spezifischen Fragmentierungsmuster hinterlegt sind, kann zudem die Identifikation unbekannter Substanzen ermöglichen.

Elektrochemischer Sauerstoffsensor

Die Hauptbestandteile eines elektrochemischen Sauerstoffsensors sind eine Blei-Anode (1) sowie eine Goldfilmkathode (2). Der schematische Aufbau des Sensors ist in Abbildung 9 gezeigt. Die Kathode und Anode befinden sich in einem Elektrolyten. Die Goldkathode wird von einer für das Messgas durchlässigen Membran bedeckt, die gleichzeitig ein Ausreten des Elektrolyten verhindert. Messgas diffundiert durch die Membran in den Elektrolyten. Der Sauerstoff löst sich und wandert zeitgleich zu Anode und Kathode. Die folgenden Gleichungen 23–25 zeigen die einzelnen Reaktionen sowie die Gesamtreaktion.



Der erzeugte Elektronenstrom ist proportional zur Sauerstoffkonzentration im Messgas. In Abwesenheit von Sauerstoff fließt kein Strom, sodass in diesem Zusammenhang ein absolutes Nullsignal vorliegt. Bedingt durch das Messprinzip ist die Lebensdauer des Sen-

sors begrenzt. Höhere Sauerstoffkonzentrationen sowie stark adsorbierende Komponenten (z.B. Schwefel) im Messgas führen zu einer stärkeren Abnutzung und somit kürzerer Lebensdauer.

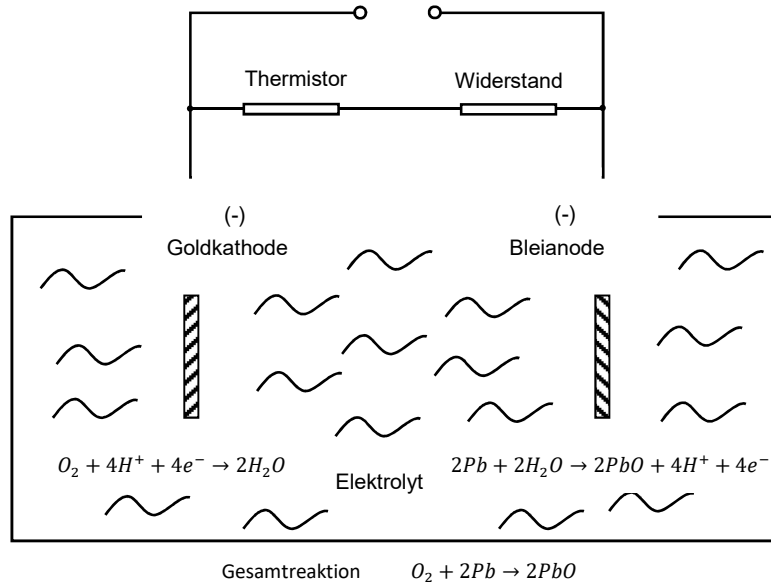


Abbildung 9: Gesamtreaktion des elektrochemischen Sensors [Angelehnt an Foto aus der Betriebsanleitung des elektrochemischer Sauerstoffsensors der Firma *Emerson Model XEGP*]

Gaschromatographie (GC)

Für die Analyse komplexer Gemische ist eine Auftrennung der einzelnen Substanzen vor der eigentlichen Analyse notwendig. Hierzu werden häufig chromatographische Trennverfahren genutzt. Alle bekannten chromatographischen Verfahren beruhen auf dem Prinzip der Trennung gelöster oder gasförmiger Stoffgemische durch eine vielfach wiederholte Gleichgewichtseinstellung der zu trennenden Komponenten zwischen einer ruhenden (stationären) und einer sich daran vorbeibewegenden (mobilen) Phase. Die stationäre Phase liegt in der Gaschromatographie in der Regel in einer Kapillarsäule oder gepackten Säule vor. Die Säule ist meist durch einen Ofen beheizt und je nach Anwendungsfall aus einem bestimmten Material gefertigt. Durch das Einstellen verschiedener Temperaturen ist es möglich, auch Proben von Analyten zu bestimmen, die einen großen Siedebereich besitzen.

Der aufgetrennte Analyt gelangt im Anschluss zu den Detektoren, wo er qualitativ und quantitativ bestimmt wird. Durch die Auftrennung der Substanzen in der Säule erreichen die aufgegebenen Probenkomponenten die Detektoren nach unterschiedlichen Zeiten (Retentionszeiten). Jeder Stoff kann so einer individuellen Retentionszeit zugeordnet wer-

den. In der Auswerteeinheit (Analysesoftware) werden die einzelnen Stoffe als sogenannte Peaks angezeigt. Die Fläche eines Peaks korreliert linear von der Konzentration des dazugehörigen Stoffes. Eine qualitative Analyse kann daher auch ohne Kalibrierung erfolgen.

Detektoren

Nach der Aufspaltung gelangen die Analyten zu den Detektoren. Die Detektoren ermöglichen eine qualitative und quantitative Bestimmung der Stoffmenge. Die Bestimmung erfolgt stoffspezifisch an einem geeigneten Detektor. Im Folgenden wird die Arbeitsweise des Flammenionisationsdetektors (FID) und Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) beschrieben.

Flammenionisationsdetektor (FID)

Der FID ist einer der meist genutzten Detektoren und wird zur Messung von organischen Verbindungen (z. B. Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen) eingesetzt. Die Empfindlichkeit eines Flammenionisationsdetektors ist bis zu 10^3 -mal höher als die eines WLD. Das Prinzip der Messung beruht auf der Änderung der Leitfähigkeit einer Wasserstoffflamme, die bei 2000 °C kontrolliert verbrannt wird. Der zu bestimmende Analytstrom wird über die Wasserstoffflamme geleitet, wodurch sich die Leitfähigkeit der Flamme zwischen zwei Elektroden verändert und die zu bestimmende Probe ionisiert. Eine Sammelelektrode oberhalb der Flamme dient als Anode, Flammenspitze und Düse bilden die Kathode. Durch die Ionisierung bilden sich Elektronen- sowie Ionenverbindungen aus und es fließt ein messbarer Strom, der proportional zur Probenmenge ist.

Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor misst die Wärmeleitfähigkeit eines Gases im Vergleich zu der des Analytstroms auf Basis der Widerstandsänderung eines Heizdrahtes. Die Messung erfolgt in zwei identischen Messkammern. Während die eine Messkammer von dem aufgegebenen Analyten durchströmt wird, wird die andere von einem Trägergas durchflossen. Als Trägergase können unter anderem Helium, Wasserstoff, Argon oder Stickstoff fungieren. Die Nutzung anderer Gase ist meist ausgeschlossen, da der Unterschied der Wärmeleitfähigkeit dieser Stoffe zu den aufgegebenen Analyten zu gering ist. Durch die Umströmung des isotherm beheizten Heizdrahtes mit einem kühleren Gas ändert sich dessen elektrischer Widerstand. Die Änderung des elektrischen Widerstandes dient als

Grundlage zur Bestimmung der veränderten Wärmeleitfähigkeit. Mittels einer Brückenschaltung werden Referenz- und Messstrom der beiden Kammern miteinander verglichen. Die Differenz des entstehenden Messstroms ist proportional zur Probenmenge. Die Struktur und Zusammensetzung des Analyten wird während der Messung nicht verändert, weshalb man bei diesem Messverfahren von einer zerstörungsfreien Messung spricht.

2.8. Stand der Wissenschaft für die katalytische Sauerstoffentfernung aus Gasströmen

2.8.1. Nicht-katalytische Ansätze

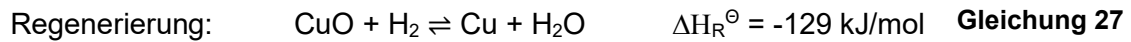
Für die Abtrennung von Sauerstoff aus Gasströmen sind verschiedene physikalische und chemische Verfahren Stand der Technik.

Zu den physikalischen Verfahren zählen unter anderem: Physisorption mit Molekularsieben, Membranverfahren, Trennung durch kryogene Kondensation oder Rektifikation. Diese Verfahren sind in der Regel dazu geeignet, Stoffe abzutrennen, die in höheren Konzentrationen (mehrere Prozent) vorliegen. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass physikalische Prozesse wie die Abtrennung durch Membranen häufig Konzentrationsgradienten benötigen, um stattzufinden [23]. Bei geringen Konzentrationsgradienten, z. B. Sauerstoffspuren, sind diese Verfahren für eine Abtrennung von Sauerstoff nicht geeignet. Eine technische Anwendung physikalischer Verfahren zur Entfernung von Sauerstoffspuren in Gasen ist in der Industrie bisher nicht Stand der Technik.

Im Bereich der chemischen Verfahren gibt es neben der Möglichkeit einer katalytischen Umsetzung von Komponenten die Option der chemischen Adsorptionsverfahren. In der Literatur werden Kupfer oder Chrom als Adsorbentien genannt [23–25]. In einigen jüngeren Berichten wird von eisenbasierten Adsorbentien berichtet [23]. In jedem Fall ist eine technisch aufwendige Lösung mit mindestens zwei Adsorptionskolonnen nötig. Auf diese Weise wird eine sequentielle Beladung und Regenerierung ermöglicht sowie eine kontinuierliche Abtrennung gewährleistet. Nachfolgend ist die Reaktion der Sauerstoffadsorption und -desorption beispielhaft an einem Kupferadsorbens beschrieben.



Bei der Regenerierung wird der chemisch gebundene Sauerstoff in einer reduzierenden Umgebung entfernt. In vielen Fällen wird dazu Wasserstoff genutzt. Bei Kupfer liegt die typische Reaktionstemperatur zwischen 150–250 °C. Höhere Temperaturen führen zur thermischen Schädigung des Adsorbens.



Aufgrund der hohen Exothermie der Oxidation ist der maximale Sauerstoffgehalt auf 1 % begrenzt und die verfügbare Adsorptionskapazität sehr gering. Aus diesem Grund wird das Verfahren nur bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen im Gas ($< 0,1 \%$) genutzt [23].

Wohlrab et al. stellten in einer ihrer Arbeiten ein absorptives Verfahren zur Abtrennung von Sauerstoffspuren in methanhaltigen Gasen vor [24]. Der Autor bezeichnet dies als Zwischenspeicherung des Sauerstoffes vor einem folgenden Prozessschritt. Dazu wurde ein $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Absorbens genutzt. Dieses edelmetallfreie Material kann verhältnismäßig große Mengen Sauerstoff einlagern, ohne seine Kristallstruktur wesentlich zu verändern. Mit Hilfe des $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Absorbens gelang es *Wohlrab et al.* Sauerstoffkonzentrationen von 4000 ppm auf 10 ppm zu reduzieren. Die ideale Absorptionstemperatur lag im Bereich zwischen 270–350 °C. Die Sauerstoffdesorption begann bei Temperaturen über 400 °C. Um eine ausreichend hohe Beladung zu erreichen, war eine niedrige Temperaturrampe von 5 K/min erforderlich. *Wohlrab et al.* merkte an, dass ein solches Verfahren zum einen eine hohe Regenerationsenergie, zum anderen ein zusätzliches reduzierendes Medium benötigt.

Generell besitzen die bisher genutzten Adsorbentien eine verhältnismäßig geringe Kapazität zur Aufnahme von Sauerstoff. Dies führt dazu, dass beträchtliche Mengen des Adsorbens benötigt werden und die Größe und die Kosten für die Kolonne steigen. Aufgrund dieser Umstände werden adsorptive Verfahren bisher nicht im industriellen Maßstab für die Entfernung von Sauerstoff aus Prozessgasen eingesetzt.

2.8.2. Katalytische Ansätze

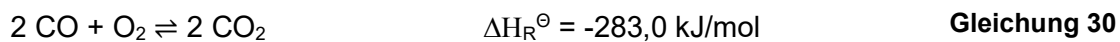
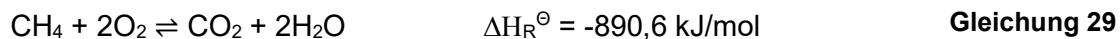
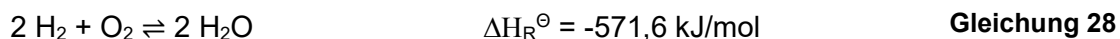
Im Bereich der Gasoxidation ist die Verbrennung die weltweit verbreitetste Anwendung. Den Großteil dieser Prozesse vereint der Umstand, dass Sauerstoff in hohen Konzentrationen vorliegt. Viele Prozesse, bei denen die Oxidation relevant ist, werden mit dem Oxidationsmittel Luft ($\approx 21 \text{ Vol.-% O}_2$) durchgeführt. Bisher sind großtechnisch umgesetzte Prozesse, bei denen geringe Mengen Sauerstoff zur Oxidation verwendet werden, von geringer Relevanz [23]. In der Literatur gibt es wenige Veröffentlichungen, in denen die katalytische Entfernung von Sauerstoffspuren aufgegriffen wird. Dennoch kann eine katalytische Entfernung von Sauerstoffspuren dort angewandt werden, wo Sauerstoff aus Prozessgasen entfernt werden muss, um eine höhere Wertschöpfung zu erzielen. Die katalytische Sauerstoffumsetzung kann in diesen Fällen eine kostengünstige und somit wirtschaftliche Option darstellen [23, 24, 26, 27].

In vielen Fällen liegt Sauerstoff nicht als einzige Komponente in einem Hauptgasstrom vor, sondern ist Teil einer Gasmatrix, die aus verschiedenen major und minor Gaskomponenten besteht. Die Herausforderung ist es, Sauerstoffspuren aus Mehrkomponenten-Gasmischungen, wie sie in der Industrie vorkommen, katalytisch zu entfernen [23, 25]. Tabelle 1 zeigt bisherige Veröffentlichungen im Bereich der katalytischen Entfernung von Sauerstoffspuren.

Tabelle 1: Veröffentlichungen im Bereich der katalytischen Entfernung von Sauerstoffspuren

Nr.	Katalysator	Temperaturbereich	Gas-Feed	Sauerstoffrest im Produktgas	Druck	GHSV	Ref.
1	Pt, Rh, Cu, Ni	100–450 °C	H ₂ , CH ₄ , CO ₂ , CO, N ₂ , KW	< 10 ppm (0,1–0,8 vol % vorher)	1–10 bar	45000 h ⁻¹	[23]
2	Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , Cu/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ,	25–300 °C	CH ₄ , CO ₂ , CO, N ₂ ,	< 10 ppm (0,4 vol % vorher)	1 bar	2000 – 12000 h ⁻¹	[26]
3	Pt/Al ₂ O ₃ , YBaCo ₄ O _{7+δ}	25–675 °C	H ₂ , CH ₄ , CO ₂ , N ₂	< 10 ppm (1 vol % vorher)	1 bar	6000 h ⁻¹ , 22500 h ⁻¹	[24]
4	Pt/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ , Cu/Al ₂ O ₃ , Ag/Al ₂ O ₃	50–500 °C	CH ₄ , CO ₂ , CO, N ₂ , KW, H ₂ O	< 10 ppm (0,1–0,8 vol % vorher)	1–10 bar	45000 h ⁻¹ , 90000 h ⁻¹	[25]
5	CuO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	100–250 °C	H ₂ , CH ₄ , CO ₂ , CO, N ₂	< 10 ppm (0,9vol % vorher)	1– 3,45 bar	500 h ⁻¹ – 5000 h ⁻¹	[28]
6	Pd/CeO ₂	250–450 °C	CH ₄ , Ar	< 10 ppm (3 vol % vorher)	1 bar	30000 h ⁻¹	[29]

Häufig finden Oxidationsreaktionen im Bereich der Synthesegaschemie zwischen Wasserstoff, Methan oder Kohlenstoffmonoxid mit Sauerstoff statt. Im Folgenden sind die Gleichungen sowie die Reaktionsenthalpien der Reaktionen aufgeführt.



Köppel *et al.* untersuchten im Bereich von Biogasanlagen die Entfernung von Sauerstoff aus synthetischem Erdgas [27]. In diesem Zusammenhang stellte die Arbeitsgruppe fest, dass die katalytische Reaktion das am besten geeignete Verfahren ist, wenn Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff, insbesondere Methan, im Prozessgas vorhanden ist. Niedrige Einsatztemperaturen von zum Teil unter 200 °C sowie die einfache Abscheidung des Oxidationsproduktes Wasser spricht für die Nutzung eines katalytischen Verfahrens [27]. Spuren(-komponenten) wie H₂S, Teere oder Ammoniak sind für die Auswahl eines geeigneten

Katalysators zu berücksichtigen, da sie zu einer Deaktivierung der aktiven Zentren führen können [23].

Die Forschergruppe *Kolb et al.* hat sich mit der Umsetzung geringer Mengen Sauerstoff in Abhängigkeit verschiedener Methankonzentrationen an einem 0,5 Gew.-% Pt/Al₂O₃ Katalysator beschäftigt [25]. Die Sauerstoffkonzentration wurde zwischen 1000 und 8000 ppm variiert. Ein Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme zeigte, dass Platin und Palladium die höchste Aktivität bezüglich des Sauerstoffumsatzes in Methan aufweisen. Die Aktivitätsreihenfolge der weiteren getesteten Metalle war: Rhodium > Kupfer > Nickel > Silber. Bis zu einer Temperatur von 350 °C wurde keine Blindaktivität des Reaktors oder der zur Verdünnung genutzten Al₂O₃ Schüttung festgestellt.

Bei den durchgeführten Temperaturrampenversuchen (Light-Off-Versuchen) mit 1000–8000 ppm Sauerstoff in Methan und 1–10 bar Gesamtdruck erhöhte sich die T₅₀-Temperatur um etwa 20 K bei einer Verdoppelung der Sauerstoffkonzentration. Der Einfluss des Drucks bei einer konstanten Sauerstoffkonzentration von 1.000 ppm fiel geringer aus. Eine Verzehnfachung des Drucks von 1 bar auf 10 bar führte zu einer Abnahme der T₅₀-Temperatur um etwa 20 °C.

Die Reaktion zwischen Methan und Sauerstoff wird durch den *Eley-Rideal-Mechanismus* beschrieben. Sauerstoff ist in einem großen Überfluss auf der Katalysatoroberfläche vorhanden und reagiert mit Methan aus der Gasphase. Der Methanpartialdruck besitzt demzufolge den größeren Einfluss auf die Reaktion. Um dies zu überprüfen, führten *Kolb et al.* Versuche zum Einfluss des Partialdrucks von Sauerstoff und Methan durch.

Bei variierendem Sauerstoffpartialdruck und unterschiedlicher Reaktionstemperatur wurde die umgesetzte Molmenge Sauerstoff pro Zeit ($n_{O_2,conv}/sek$) ermittelt. Während der Sauerstoffumsatz mit einem Anstieg der Temperatur zunimmt, besitzt der Sauerstoffpartialdruck bis zum niedrigsten gemessenen Wert bei 1 mbar (≈ 1000 ppm) keinen Einfluss. Die Isothermen zeigten keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck oder der umgesetzten Molmenge. Dies deutet darauf hin, dass der Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche auch bei niedrigen Partialdrücken stets präsent ist.

Weiterhin wurde der Sauerstoffumsatz bei verschiedenen Methanpartialdrücken untersucht. Es ist zu sehen, dass der Methanpartialdruck einen größeren Einfluss besitzt als der Sauerstoffpartialdruck. Bei niedrigen Partialdrücken $p_{CH_4,0} \leq 1$ bar besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Sauerstoffumsatz und Methanpartialdruck. Dies entspricht einer Reaktion erster Ordnung. Bei höheren Partialdrücken $p_{CH_4,0} \geq 1$ bar steigt der Sauerstoffumsatz weiter, jedoch nimmt die Steigung signifikant ab. Dies deutet auf einen Wechsel des vorherrschenden Reaktionsmechanismus hin. In der Literatur wird angenommen,

dass die Methanadsorption (Schritt I) oder der folgende Dissoziationsschritt der Oberflächenspezies (Pt-CH_3 und Pt-H , Stufe II) die Gesamtumwandlungsrate begrenzt. Andere Autoren beobachteten diesen Effekt bei Drücken von 10 bar und darüber hinaus [30–33]. *Kolb et al.* zeigten in diesem Zusammenhang, dass dieser Effekt auf die niedrige Sauerstoffkonzentration im Eduktgas zurückzuführen ist.

Kolb et al. untersuchten zudem einen möglichen reaktionshemmenden Einfluss von Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf auf den Sauerstoffumsatz.

Kohlenstoffdioxid zeigte eine schwache, aber dennoch vorhandene Hemmung des Sauerstoffumsatzes. Eine zunehmende Reaktionshemmung ist mit abnehmendem Methanpartialdruck und zunehmendem Kohlenstoffdioxidpartialdruck festzustellen. Die Autoren führen dies auf eine konkurrierende Adsorption von Methan und Kohlenstoffdioxid auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen.

Die Abnahme des Sauerstoffumsatzes in Anwesenheit von Wasserdampf ist im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid größer. Dazu reichen schon geringe Mengen Wasser aus. In der Literatur wird dies mit einer mehrschichtigen Adsorption von Wasser auf der Katalysatoroberfläche begründet. Der hemmende Effekt steigt mit Zunahme des Gesamtdrucks, Abnahme der Temperatur und Zunahme des Wasserdampfanteils deutlich an [34].

Ergänzend zu den Versuchen mit Methan-/Sauerstoffmischungen führten *Kolb et al.* Light-Off-Versuche mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen sowie Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff durch. Eine vollständige Umsetzung des Sauerstoffs mit Wasserstoff war bereits bei 50 °C zu beobachten. Die für den Sauerstoffumsatz benötigte Temperatur fällt mit zunehmender Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe. Grund dafür ist, dass die benötigte Temperatur zur Aufspaltung sekundärer C-H-Bindungen bei höheren Kohlenwasserstoffen geringer ist. Die benötigte Temperatur zur Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid liegt zwischen der von Wasserstoff und Methan.

Im Rahmen einer ersten kinetischen Betrachtung ermittelten *Kolb et al.* Reaktionskennzahlen und führten Simulationen durch, die anhand von Versuchsergebnissen eines Platin-katalysators evaluiert wurden. Für eine Einbindung in einen Prozess wurde eine Verfahrensskizze entwickelt, in der das sauerstoffreiche Prozessgas vorgewärmt in den Reaktor geführt wird, um unter Nutzung der Reaktionswärme den Energieaufwand im Prozess zu reduzieren. Als Faustformel wurde 10–16 °C exotherme Wärme für jeweils 1.000 ppm Sauerstoffeintrag veranschlagt.

Fei Yu et al. verwendeten einen Kupferkatalysator, den sie mit einem Zweischnitt-Imprägnierverfahren auf einen mit 5 Gew.-% CeO_2 beschichteten Al_2O_3 Grundkörper aufbrachten [28]. Um den Einfluss des Cers zu quantifizieren, wurde der gleiche Katalysator auch ohne

Cer getestet. *Fei Yu et al.* beschreiben, dass die Oxide von Übergangsmetallen mit anderen Oxiden wie Cer aktive Radikale bilden, welche Sauerstoff in ihren Strukturen speichern können. Außerdem verbessert Cer die Dispersion von Kupfer auf Al_2O_3 -Grundträgern. Cer wurde daher in den Versuchen sowohl als Promotor als auch als Träger genutzt.

Es zeigte sich, dass der mit 5 Gew.-% Cer behandelte Katalysator eine deutliche höhere Aktivität bei gleichen Bedingungen aufwies als der nicht mit Cer behandelte Katalysator. Eine Erhöhung der Temperatur oder des Drucks führte zu einem höheren Sauerstoffumsatz. Als Gründe für die verbesserte Aktivität durch Cer benennen die Autoren Wechselwirkungen zwischen Kupfer und Cer, die die Dispersion von CuO , die Bildung und Stabilität von Cu^+ Spezies, die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen und den Gittersauerstoff von Kupferoxid fördern.

Die Versuche zeigten ebenfalls, dass der Wasserstoff nicht vollständig in stöchiometrischer Menge umgesetzt wird. Dieser Umstand ist auf eine Konkurrenzreaktion mit Kohlenstoffmonoxid sowie der reaktionshemmenden Wirkung von CO_2 zurückzuführen.

Bei einem Langzeitversuch über 200 h mit dem mit Cer behandelten Katalysator konnte festgestellt werden, dass bei 170 °C nach nur 10 Stunden erste Desaktivierungserscheinungen auftraten. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 200 °C nach dem Einsetzen der Desaktivierung verschob sich eine erneute Desaktivierung auf ca. 140 h nach Testbeginn. Der Autor begründet die Erhöhung der Lebensdauer durch eine Regenerierung des Katalysators unter Synthesegas. Zudem wird die Anreicherung von Carbonaten bei Temperaturen nahe der Temperatur der thermischen Vorbehandlung stärker unterdrückt.

Zusätzlich zu dem Edelmetall freien $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System untersuchte *Fei Yu et al.* die katalytische Sauerstoffentfernung mit zwei Edelmetallkatalysatoren (1 % $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 1 % $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) und einem Kupferkatalysator (8 % $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Die Katalysatoren wurden in einem Imprägnierverfahren mit Cer auf Al_2O_3 -Grundkörper aufgebracht.

Die Edelmetallkatalysatoren zeigten eine deutlich höhere Aktivität als der hergestellte Kupferkatalysator. Bei der Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid zeigten die Katalysatoren unterschiedliche Präferenzen. Der Platin- und der Kupferkatalysator setzten bei niedrigeren Temperaturen vermehrt CO um. Bei höheren Temperaturen fällt der CO-Umsatz ab. Der Wasserstoffumsatz steigt konträr dazu mit zunehmender Temperatur an. Der Palladiumkatalysator verhält sich gegensätzlich dazu. Er setzt bei niedrigen Temperaturen bevorzugt Wasserstoff um und beginnt erst bei höheren Temperaturen mit dem Umsatz von Kohlenstoffmonoxid. Eine Zugabe von Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid führte zu einem verringerten Sauerstoffumsatz. Diese Beobachtung ist vergleichbar mit

den Ergebnissen von *Kolb et al.* Bei Tests über einen Zeitraum von 300 Std. zeigten beide Edelmetallkatalysatoren keine Anzeichen einer Desaktivierung.

Wohlrab et al. untersuchten die katalytische Sauerstoffentfernung mit einem Platinkatalysator (1 Gew.-% Pt/CeO₂/Al₂O₃) [24]. In einer ersten Versuchsreihe wurde die Sauerstoffumsetzung mit einer stöchiometrischen Menge Wasserstoff (2 Vol.-%) zu Sauerstoff (1 Vol.-%) untersucht. Als Füllgas wurde Methan verwendet, welches zunächst in Reinform und später mit variierenden CH₄/CO₂-Verhältnissen zugegeben wurde. Eine Anreicherung des Gasgemisches mit CO₂ wurde in mehreren Schritten mit 90:10, 80:20 und 70:30 durchgeführt. Die ansteigende CO₂-Konzentration führte zu keiner Veränderung des Sauerstoffumsatzes. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Sauerstoffumsetzung mit Methan im Rahmen der Methanoxidation und der Trockenreformierung untersucht. Die Eduktgas Mischung enthielt dazu 1 Vol.-% O₂. Das restliche Gasgemisch bestand aus einer CH₄/CO₂ Mischung von 70:30. *Wohlrab et al.* zeigte in einer Temperaturvariation von 25–675 °C, dass Platin in methanreichen Systemen die partielle Oxidation fördert. Eine deutliche Zunahme von H₂ und CO als Produkte der partiellen Oxidation war ab ca. 300 °C zu beobachten.

2.8.3. Einfluss der CO-Adsorption auf Platinkatalysatoren

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platinoberflächen treten Platinateome in Wechselwirkung mit freien Valenzelektronen der Kohlenstoffatome. Dieser Vorgang kann durch das *Blyholder-Modell* beschrieben werden, welches in Abbildung 10 grafisch dargestellt ist. Zwischen dem Kohlenstoffatom und der Metalloberfläche bildet sich eine koordinative σ -Bindung bei einer gleichzeitigen π -Rückbindung zwischen dem Metall und den 2π -Orbitalen des Kohlenmonoxids. [35]

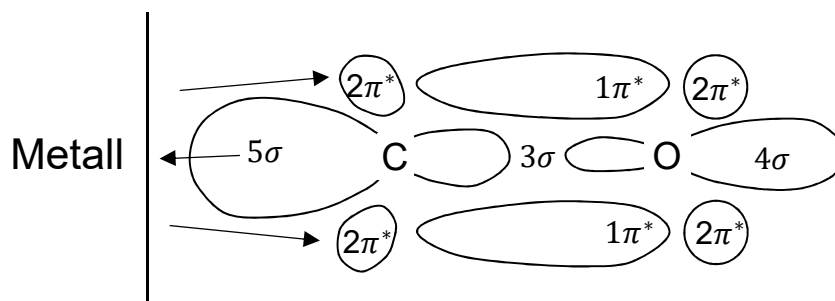


Abbildung 10: Darstellung der Oberflächenreaktion angelehnt an das *Blyholder-Modell* [35]. Es findet die Ausbildung einer koordinativen σ -Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Platin parallel zu einer π -Rückbindung statt.

Diese Art der Bindung stellt eine reversible Chemisorption dar. Die Chemisorption verläuft in zwei Stufen. In der ersten Adsorptionsstufe wird eine Linearstruktur und in der zweiten eine Brückenstruktur gebildet. Die Bildung der Linearstruktur verläuft sehr schnell, während der Übergang zur Brückenstruktur vergleichsweise langsam abläuft [36]. Bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck liegt die maximal erreichbare CO-Beladung bei ca. 75 % einer vollständigen Monoschicht. [37, 38]

Wie in der Oberflächenchemie üblich, werden auch für Platinoberflächen verschiedene Strukturen unterschieden, z.B. Pt(100), Pt(111) und Pt(211), wobei sowohl der Aufbau des Atomgitters, wie z.B. hexagonal bei Pt(111), als auch Unebenheiten wie Stufen, Terrassen oder Knicke berücksichtigt werden. So besitzt Pt(211) gestufte Terrassen mit Pt(111) Oberflächen.

Die Benennung auf Basis des Atomgitters erfolgt unter Verwendung der drei Raumachsen des kubischen Kristallsystems in *Hermann-Mauguin-Symbolik*. Benannt wird die Oberfläche nach der senkrecht nach außen auf ihr stehenden Achse. Da die Adsorption ein Oberflächenphänomen ist, entscheidet die Oberflächenstruktur über Position und Orientierung von aktiven Zentren und somit über das Adsorptionsverhalten des Platins. Dies zeigt sich z.B. in unterschiedlichen Chemisorptionsenergien. Typisch für CO-Adsorption ist, dass ein einzelnes Metallatom als aktives Zentrum fungiert. [39, 40]

Die Stärke der Bindung auf der Oberfläche nimmt auf den folgenden Oberflächen von stark nach schwach ab [40]:

Stufen- oder Knickatome > Oberflächen ohne Unebenheiten > Terrassenoberflächen

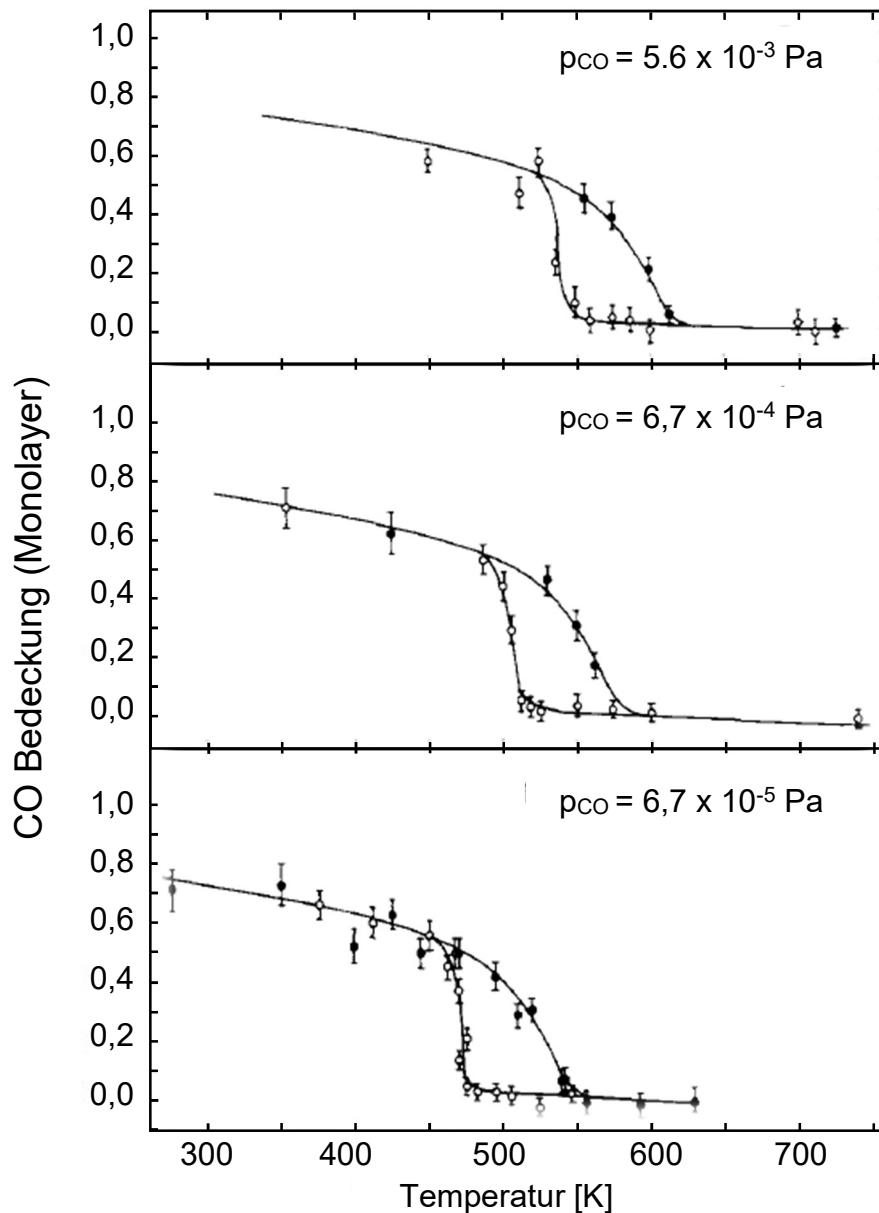


Abbildung 11: Gleichgewichtsbeladung von Platin mit CO bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von ca. 270 K bis 630 K und 3 verschiedenen CO-Partialdrücken. Die Vollkreise bilden den Desorptionszyklus, die Hohlkreise den Adsorptionszyklus ab. In Anlehnung an [38]

In der Regel gilt bei Adsorptionen, dass die Gleichgewichtsbeladung mit zunehmender Temperatur fällt. Messungen, die von *Norton et al.* durchgeführt worden sind, bestätigen dies für die CO-Adsorption auf Platin. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 11 aufgeführt. Variiert worden ist neben der Temperatur auch der Partialdruck des Kohlenmonoxids. Zur Durchführung der Messung ist der verwendete Platinkristall zunächst auf 1000 K aufgeheizt worden, um eine vollständige Desorption von bereits gebundenen Stoffen gewährleisten zu können. Im Anschluss ist der Kristall schrittweise abgekühlt worden und die Beladung mit CO wurde über nukleare Mikroanalyse bestimmt. Sobald die Bela-

dung sich im Gleichgewicht befand, wurde der zugehörige Wert der Adsorptionskurve erfasst. Für die Desorptionskurve sind die untersuchten Temperaturstufen durch erneutes Aufheizen rückwärts durchlaufen worden.

Wie in Abbildung 11 zu sehen ist, führt ein steigender Partialdruck zu einer Verschiebung des Bereiches, in dem Desorptions- und Adsorptionskurve voneinander abweichen, zu höheren Temperaturen. Eine Steigerung des CO-Partialdrucks um Faktor 100 führt in den Untersuchungen von *Norton et al.* zu einer Verschiebung des beschriebenen Bereichs zu einer Temperatur, die in etwa 50 K höher liegt.

Weiterhin ist der Einfluss von Wasser auf die Adsorption von CO untersucht worden. Hierzu ist eine FTIR-Analyse durchgeführt worden. Sobald Wasser im System ist, werden die Absorptionsbande des CO hin zu kleineren Frequenzen verschoben. Es wird davon ausgegangen, dass keine direkte Interaktion zwischen adsorbierten CO-Molekülen und den Wassermolekülen stattfindet, stattdessen stehen die beiden Stoffe in Konkurrenz um die Adsorptionsplätze zueinander. Es besteht die Möglichkeit, dass adsorbiertes CO von Wassermolekülen verdrängt wird, umgekehrt passiert dies jedoch nicht. Grundsätzlich gilt, je rauer die Oberfläche ist, desto stärker ist die Affinität gegenüber Wasser. [41]

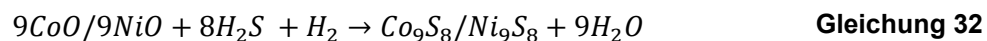
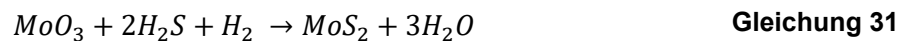
2.8.4. Sulfidische Kobalt-Molybdän- und Nickel-Molybdän-Katalysatoren

Während des Zweiten Weltkriegs begann der Einsatz von Sulfidkatalysatoren in der Erdölindustrie. Haupteinsatzgebiet war insbesondere die katalytische Hydrodesulfurierung, welche zur Schwefelentfernung genutzt wurde. Das Verfahren wird auch heute noch als konventionelles Verfahren zur Entschwefelung von Kraftstoffen verwendet. Als Katalysator wird in der Regel Molybdänsulfid genutzt, welches mit den Promotern Kobalt oder Nickel versetzt wird. γ -Aluminiumoxid wird in diesen Kombinationen häufig als Trägermaterial verwendet.

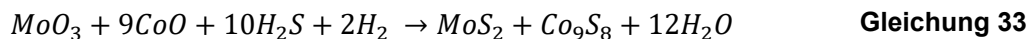
Vor der Verwendung von $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren werden diese durch Behandlung mit Schwefelverbindungen in eine sulfidische Phase überführt. Bis Anfang der 1980er Jahre gab es wenige Informationen über die Co-Mo-S-Struktur. Mit der Entwicklung und Einführung neuer Katalysator-Charakterisierungstechniken und der Durchführung dieser Verfahren als In-situ-Anwendung, konnte die Struktur der Katalysatoren umfangreicher untersucht werden. In vielen Veröffentlichungen wird über die Katalysatorstruktur, den Reaktionsmechanismus und kinetische Modelle berichtet. Dennoch konnten viele Aspekte der Struktur-Aktivitätsbeziehungen noch nicht eindeutig geklärt werden [42, 43].

In diesem Abschnitt wird die Struktur der aktiven Phase sulfidischer CoMo/Al₂O₃ und Ni-Mo/Al₂O₃ Katalysatoren erläutert. Abschließend wird darauf aufbauend dargestellt, wie die sulfidische Struktur der CoMo/Al₂O₃- und Ni-Mo/Al₂O₃-Katalysatoren für die Reduzierung von Sauerstoff im Rahmen einer Oxidationsreaktion genutzt werden könnte.

CoMo/Al₂O₃- und Ni-Mo/Al₂O₃-Katalysatoren liegen zunächst in oxidischer Form vor (CoO, (NiO), MoO₃ oder Polymolybdat-Phase, CoMoO₄ (NiMoO₄)). Vor dem späteren Einsatz werden die Katalysatoren in einer schwefelhaltigen Umgebung sulfidiert, mit dem Ziel, eine aktive sulfidische Phase auszubilden. Die Sulfidierung läuft wie folgt ab:



Die Umwandlung von geträgerten Oxiden in Sulfide kombiniert die Reduktion der Metallkationen mit einer Sulfidierung durch Schwefelwasserstoff [44].



Nach der Sulfidierung liegt die aktive Phase als größere Metallsulfidkristallite und kleine Cluster auf dem Träger vor. Als aktives Zentrum gilt das Übergangsmetallion. S-Leerstellen oder S-Ionen auf der Oberfläche erleichtern die Adsorption des Reaktandenmoleküls. MoS₂ besitzt eine Schichtstruktur mit schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen in benachbarten Schichten.

Das "Co-Mo-S"-Modell stellt die Merkmale der aktiven Spezies dar. Die Forschung zeigt, dass die Bausteine von Co-Mo-S kleine MoS₂-ähnliche Domänen oder Nanokristalle sind und sich Atome des Promoters an den Rändern der MoS₂-Schichten befinden. Man kann es sich auch so vorstellen, dass Co oder Ni atomar an den MoS₂-Rändern dispergiert vorliegen. Es ist zu unterstreichen, dass Co-Mo-S im strengen Sinne physikalisch keine Phase darstellt. Vielmehr ist es eine Ansammlung verschiedener Zustände der lokalen Co-Struktur, wobei die Co-Mo-S Domänen eine MoS₂-ähnliche Struktur zeigen.

Im Allgemeinen werden zwei verschiedene Co-Mo-S-Modelle angenommen. Die Hauptunterschiede dieser Modelle sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Unterschiede zwischen dem Co-Mo-S Typ I und II

	CoMoS I	CoMoS II
Anteil der Sulfidierung	teilweise sulfidiert	vollständig sulfidiert
Anteil der MoS ₂ Dispersion	hohe Dispersionsrate	niedrige Dispersionsrate
Art der MoS ₂ Platten	einzelne Platten	gestapelte Platten
Bildung zum Träger	mit Träger verbunden	nicht mit Träger verbunden

Der Co-Mo-S Typ I basiert auf der teilweisen Sulfidierung und ist durch Mo-O-Al-Wechselwirkungen gekennzeichnet. Die charakteristische Wechselwirkung zwischen der Komponente und dem Träger z.B. Aluminiumoxid beeinflusst den Grad der S-Koordination des Übergangsmetalls und den Grad der MoS₂-Dispersion.

Der Co-Mo-S Typ II wird direkt ohne das Zwischenprodukt vom Typ I gebildet. MoS₂ ist weniger dispergiert und es werden gestapelte MoS₂-Platten beobachtet. Außerdem ist der Typ II nicht mit dem Träger verbunden [43]. *Topsøe et al.* stellten fest, dass, wenn die Trägerwechselwirkungen zwischen den Co-Mo-S-Strukturen und dem Aluminiumoxidträger eliminiert werden könnten, die resultierenden Strukturen eine erhöhte Aktivität vorweisen würden [42, 45].

Beide Typen vereint die Ansicht, dass die Aktivität von CoMoS-Systemen proportional zur Randoberfläche des MoS₂ ist.

In wasserstoffreichen Atmosphären bilden CoMoS- und NiMoS-Systeme Mo-H- und -SH-Bindungen aus. Außerdem kommt es zur Anlagerung von nicht dissoziiertem Wasserstoff [46]. Als Zentren für die Adsorption gelten die Ecken der Molybdän- oder der Schwefelcluster. Abbildung 12 zeigt die Ausbildung der -SH-Bindungen, wie sie unter anderem von Hensen in [47] beschrieben wird. Wird Aluminiumoxid als Träger verwendet, kommt es zudem zur Ausbildung von -OH-Bindungen in unmittelbarer räumlicher Nähe zu den -SH-Bindungen.

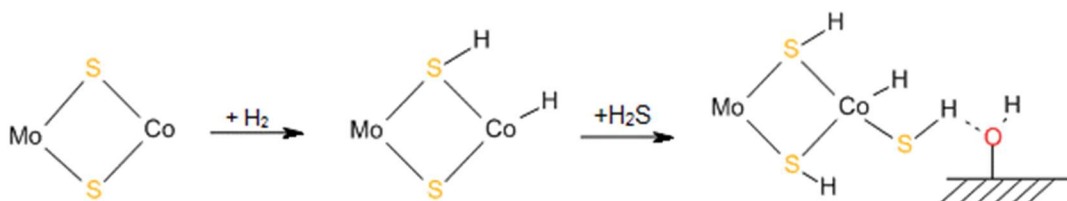


Abbildung 12: Dissoziation von H₂ und H₂S unter Ausbildung von -SH- und -OH-Bindungen (angelehnt an [47])

Über den Einsatz von CoMoS- bzw. NiMoS-Systemen für eine Oxidationsreaktion, wie sie zur Entfernung von Sauerstoff genutzt werden kann, wurde in der Literatur bisher nicht berichtet. Im Allgemeinen ist der Oxidationsmechanismus an den Sulfidkatalysatoren ein unerforschtes Gebiet. Obwohl viele Forscher die Struktur des aktiven Zentrums für Hydrosulfurierung- (HDS) und Hydrodenitrierungs- (HDN) Reaktionen untersuchen, sind der Reaktionsmechanismus und die kinetischen Modelle von Oxidationsreaktionen noch nicht im Detail untersucht worden. Die grundsätzliche Möglichkeit der Oxidation der Sulfidspezies und die Affinität zu Sauerstoff wird von *Yoshimura* und *Bremmer et al.* diskutiert [48, 49].

2.9. Stand der Wissenschaft für die direkte Herstellung höherer Alkohole aus Synthesegas

Die direkte Synthese höherer Alkohole aus Synthesegas stellt einen vielversprechenden Weg dar, um höhere Oxygenate in einem Einschritt-Prozess zu erhalten. Bisherige Verfahren, wie die Erzeugung höherer Alkohole aus Methanol, benötigen mehrere Stufen, was den Prozess teurer und technisch aufwendiger macht. Die Suche nach einem technischen Prozess, der eine wirtschaftliche Herstellung von Alkoholen in einem Einschritt-Verfahren ermöglicht, beschäftigt die Forschung nach wie vor. Abbildung 13 zeigt die bisher bekannten Syntheserouten für die Herstellung höherer Alkohole, wie sie von *Pérez-Ramírez et al.* [50] beschrieben wird.

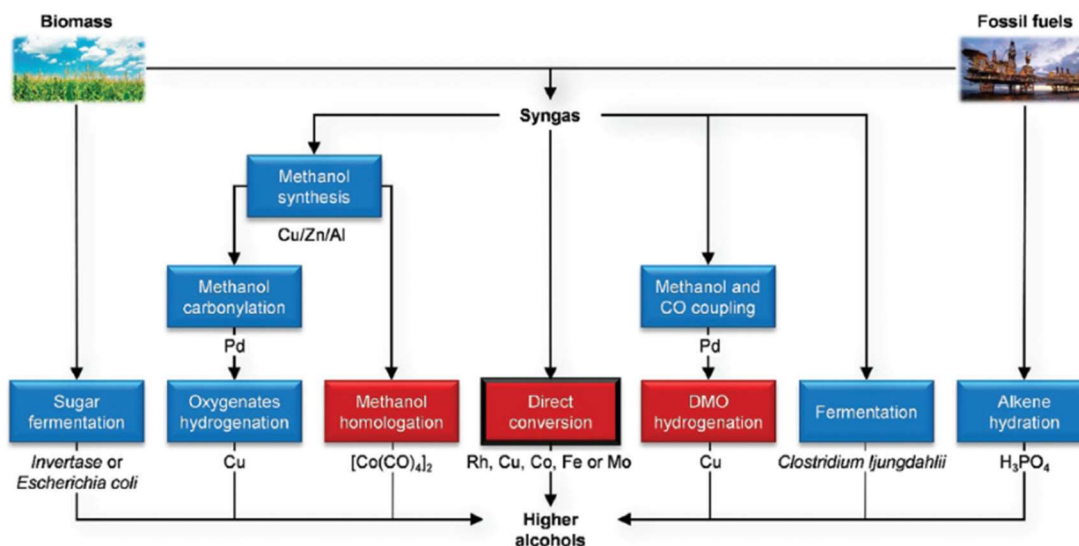
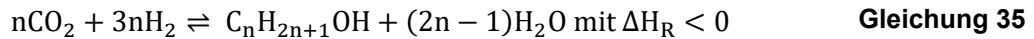
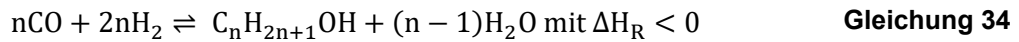


Abbildung 13: Kommerzialiserte (blaue) und vorgesehene (rote) Routen für HAS. Die direkte Synthesegasumwandlung, die den Schwerpunkt der Überprüfung bildet, ist schwarz eingfasst. [50]

Im Laufe der Zeit ist eine Vielzahl von Veröffentlichungen erschienen, die sich mit der Suche nach katalytisch geeigneten Materialien und Prozessbedingungen für die heterogen

katalysierte Synthese höherer Alkohole befassen. Zahlreiche Rezensionen helfen einen Überblick über die verschiedenen Forschungsergebnisse zu erhalten. *Pérez-Ramírez et al.* schrieben in diesem Zusammenhang eine der umfangreichsten bekannten Rezensionen. [50–52]

Die Synthese höherer Alkohole (HAS) kann mittels Hydrierung von CO oder CO₂ durchgeführt werden [53].



Die Bildung höherer Alkohole aus CO wird, aufgrund des reaktionsträgeren Verhaltens von CO₂, bevorzugt. Nach dem Prinzip von *Le Chatelier* und *Braun* wird durch eine Erhöhung der Temperatur, die Gleichgewichtslage zu den Edukten verschoben, wohingegen eine Erhöhung des Drucks zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der Produkte führt, da es sich um eine Synthesereaktion handelt, bei der die Molanzahl abnimmt. Im Folgenden wird im Hinblick auf die Untersuchungen in dieser Arbeit die Synthese höherer Alkohole mit CO betrachtet.

Vermuteter Reaktionsmechanismus der höheren Alkoholsynthese

Ein vereinfachter Mechanismus für die Umwandlung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Alkoholen wird durch *Pérez-Ramírez et al.* [50] beschrieben und ist in Abbildung 14 dargestellt. Der Mechanismus der CO-Hydrierung in der Alkoholsynthese vereint Elemente der *Fischer-Tropsch*- (FT), als auch der Methanol-Synthese.

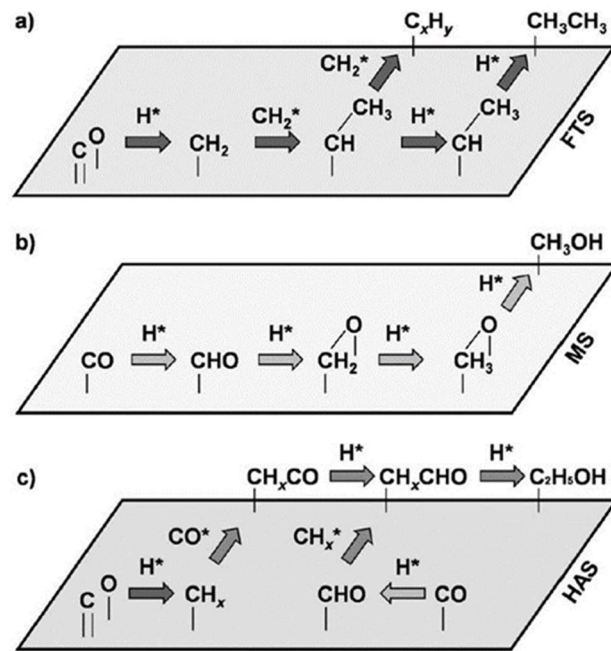


Abbildung 14: Vereinfachter Reaktionsmechanismus an modifizierten Fischer-Tropsch Katalysatoren zur Bildung höherer Alkohole. a) *Fischer-Tropsch-Synthese*, b) *Methanol-Synthese*, c) *höhere Alkoholsynthese* (Kombination aus a) und b)) [50]

Der *Fischer-Tropsch-Mechanismus* beschreibt eine Oberflächenpolymerisation bestehend aus einer dissoziativen Adsorption des CO-Moleküls gefolgt von einer Hydrierung des durch Spaltung entstandenes C-Atoms. Es wird angenommen, dass das Kettenwachstum durch die Reaktion der resultierenden CH_x^* -Spezies auf der Katalysatoroberfläche erfolgt, wodurch Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlänge erzeugt werden.

In der Methanol-Synthese ist im Gegensatz zur *Fischer-Tropsch-Synthese* die nicht-dissoziative (molekulare) CO-Adsorption entscheidend. CO wird adsorbiert und reagiert durch sukzessive Hydrierung zu Methanol. [54–56]

Für den Reaktionsmechanismus der höheren Alkoholsynthese werden beide Reaktionsmechanismen benötigt. Die dissoziative Adsorption ermöglicht das Kettenwachstum und die molekulare Adsorption führt zu einem Kettenabbruch und Bildung der OH-Gruppe.

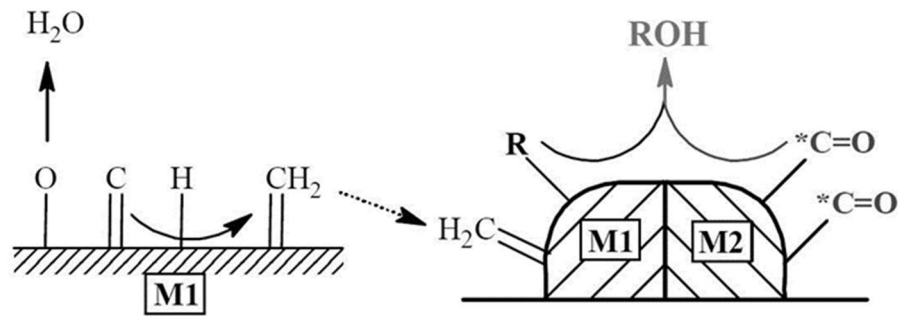


Abbildung 15: schematische Darstellung dual site model für modifizierte FT-Katalysatoren. M1: Zentrum für Kettenwachstum; M2: Zentrum zur Hydroxylierung [54]

Abbildung 15 zeigt die schematische Darstellung der Kombination dieser beiden Mechanismen (dual site model), wie sie durch *Sun et al.* in [54] dargestellt wird. CO wird an M1 dissoziativ adsorbiert, während es an M2 molekular adsorbiert. Eine große Nähe dieser beiden Zentren begünstigt die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs durch CO-Insertion im Vergleich zur Kettenausbreitung gemäß dem FT-Mechanismus.

Abbildung 16 zeigt den Reaktionsverlauf nach *Sun et al.* in detaillierterer Form [54]. Gemäß dem Mechanismus der höheren Alkoholsynthese startet die Bildung höherer Alkohole mit der Dissoziation von CO auf der Katalysatoroberfläche. Freiwerdende Sauerstoff-Atome reagieren mit adsorbiertem Wasserstoff zu Wasser. Adsorbierte C-Atome werden zu CH_x -Spezies hydriert, die gemäß dem *Fischer-Tropsch-Mechanismus* eine Oberflächenpolymerisation durchlaufen und so zu einer Kettenverlängerung führen. Das Kettenwachstum wird durch das Einfügen von molekular adsorbiertem CO unterbrochen und das entsprechende Oxygenat gebildet [56].

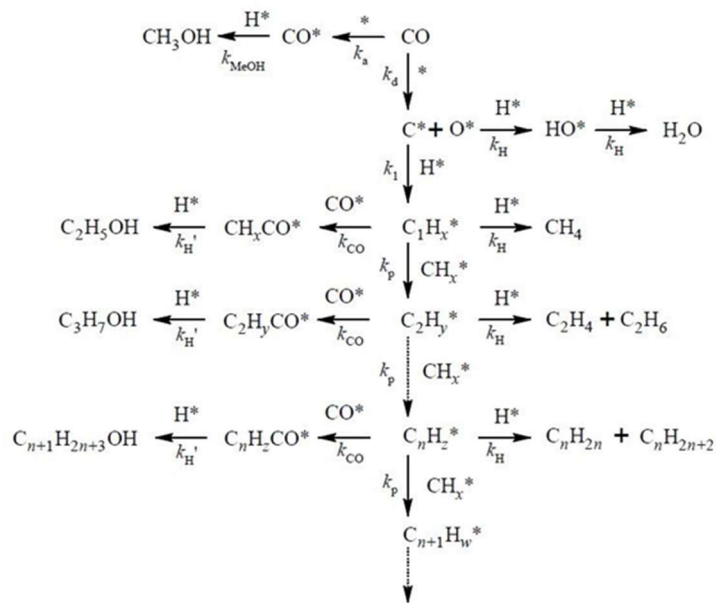


Abbildung 16: Reaktionsnetzwerk für die Oberflächenreaktion und Bildung von Methanol, höherer Alkohole und Kohlenwasserstoffe [54]

Rh- und MoS₂-Katalysatoren für die höhere Alkoholsynthese

Für die Herstellung höherer Alkohole sind verschiedene Katalysatorsysteme bekannt. Eines der meist erforschten Systeme beruht auf Rhodium als aktives Element. Rhodium besitzt auf Grund der Heterogenität seiner Oberfläche die einzigartige Eigenschaft, Zentren sowohl für die dissoziative als auch die molekulare Adsorption zu besitzen [57]. Die molekulare CO-Adsorption erfolgt auf der Oberfläche an Terrassen, während die dissoziative CO-Adsorption an Stufen stattfindet. Jedoch wird Rhodium aufgrund des hohen Rohstoffpreises für die industrielle Alkoholsynthese in der Regel ausgeschlossen. Zudem weist Rhodium nur eine moderate Aktivität auf [58–60].

Neben dem auf Rhodium basierten Edelmetallsystem gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen, die sich mit Nicht-Edelmetallkatalysatoren befassen. Diese sind aufgrund der geringen Rohstoffpreise deutlich kostengünstiger. Eines der beiden bekanntesten Systeme basiert auf Molybdänsulfid. Molybdänsulfid erreicht gute Selektivität und Umsätze zu höheren Alkoholen. Es besitzt aber zwei entscheidende Nachteile: Molybdänsulfid-Katalysatoren verlieren im Laufe ihrer Betriebszeit nach und nach ihren Sulfidanteil. Dies führt zum einen zu einer ungewollten Anreicherung von Schwefel in dem Produktstrom und zum anderen zu einer zunehmenden Desaktivierung des Katalysators [56, 61–63].

Cu-Co-Katalysatoren für die höhere Alkoholsynthese

Eine nicht Edelmetall basierte Alternative zu Molybdän-Katalysatoren stellen Übergangsmetall-Katalysatoren dar. Diese Katalysatoren umfassen mindestens ein Übergangsmetall, das aktive Stellen für die dissoziative CO-Adsorption in unmittelbarer Nähe zu einem zweiten Übergangsmetall bereitstellt, das CO nicht-dissoziativ adsorbiert. In diesem Zusammenhang gibt es zwei mögliche Herangehensweisen. Zum einen besteht die Möglichkeit, herkömmliche Methanol-Katalysatoren mit *Fischer-Tropsch-Elementen*, wie Eisen oder Kobalt, zu modifizieren [64–69]. Andersherum besteht die Möglichkeit, *Fischer-Tropsch-Katalysatoren* mit Elementen aus typischer Methanol-Synthese-Katalysatoren wie Kupfer oder Zink zu modifizieren [70–73].

Unabhängig, welche Herangehensweise gewählt wird, zeigten die Studien verschiedener Forschergruppen, dass die Cu-Co-Phase eines Katalysators für die Entstehung höherer Alkohole genutzt werden kann [74–79].

Die meisten Katalysatoren liegen nach der Erstellung bzw. Synthese nicht in oxidischer Form vor. Daher werden sie zunächst thermisch vorbehandelt. Die thermische Vorbehandlung dient der Umwandlung des Katalysators in eine oxidische Form. Die Temperatur und die Atmosphäre während der thermischen Vorbehandlung können einen großen Einfluss auf die Performance des Katalysators während der späteren Synthese besitzen. Analysen der Katalysatoroberfläche nach der thermischen Vorbehandlung haben gezeigt, dass verschiedene Oberflächenspezies nach der thermischen Vorbehandlung vorliegen. Neben einer metallischen Cu/Co-Phase liegen häufig Kupferkristalle vor. Es wird vermutet, dass Kupfer dazu neigt, die fein dispergierten Kobaltkristalle zu überlagern. Dies würde zu einer verringerten CO-Hydrierungsaktivität des Katalysators führen [77, 78].

Der vorbehandelte Katalysator wird vor dem Beginn der Synthese reduziert, sodass die oxidische Phase des thermisch vorbehandelten Katalysators in eine metallische Phase umgewandelt wird.

Kruse et al. berichten davon, dass es während der Alkoholsynthese zu dynamischen Veränderungen der Cu-Co-Bimetall-Zentren kommt. Durch die Kombination von XPS-Messungen und DFT-Berechnungen konnten sie zeigen, dass Bimetall-Cu-Co-Partikel dazu neigen, sich in Cu-Schale/Co-Kernpartikel zu trennen. Wenn die Oberfläche der anfänglichen Cu-Co-Schale-Kern-Partikel jedoch mit Synthesegas in Kontakt kommt, trennt sich Co von der Masse zur Oberfläche, was zu einem signifikant verringerten Cu/Co-Oberflächenverhältnis führt. Berechnungen zeigten, dass die CO-bedeckte, mit Co angereicherte

Oberfläche gegenüber einer mit Co bedeckten Cu-dominierten Oberfläche thermodynamisch bevorzugt ist. [79]

Der Einfluss der Co_2C und des Katalysatorträgers

Aufgrund der dynamischen Änderungen ist davon auszugehen, dass sich die strukturellen Eigenschaften des Katalysators bei Synthesebedingungen ändern. Ein wichtiger Aspekt in diesem Zusammenhang stellt die Bildung einer Kobalt-Carbid-Phase (Co_2C) dar. Die Reaktion von Kobalt und Kohlenmonoxid zu Kobaltcarbid (Dicobaltcarbid) ist unter anderem aus der *Fischer-Tropsch-Synthese* bekannt und läuft bevorzugt bei erhöhter Temperatur ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) in CO reichen Gasen ab. [80]

Liu et al. [81] beobachtete, dass gebildetes Co_2C den Zerfall sowie Sintervorgänge der Cu-Co Phase unterdrücken. Eine Desaktivierung des Katalysators wurde in diesem Fall auf die Verdampfung von Kobalt durch die Carbonylbildung und die Ablagerung von Koks auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt.

Paterson et al. variierte viele Parameter, wie Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung im Rahmen der Vorbehandlung. Er nutzte für diese Untersuchungen einen Kobalt-Katalysator und beobachtete eine Kobaltcarbidbildung. Durchgeführte DFT-Berechnungen haben gezeigt, dass Co_2C in der Lage ist, CO molekular zu adsorbieren [82, 83]. Stellt man dies in den Bezug des dual site models, so könnte Co_2C die Aufgabe der molekularen Adsorption übernehmen, die sonst durch das metallische Kupfer übernommen wird. Weitere DFT-Berechnungen zeigten auch, dass eine molekulare Adsorption nicht durch alle Kobaltcarbit Strukturen unterstützt wird. Die Oxygenatbildung wird demnach nur von (111) Oberflächen gefördert. (110) und (101) Oberflächen fördern hingegen die Bildung von Kohlenwasserstoffen [84].

Wang et al. haben gezeigt, dass die Nutzung Aktivkohle-geträgerter-Katalysatoren (AC = activ carbon) eine Möglichkeit darstellt, den Co_2C -Anteil des Katalysators deutlich zu erhöhen. Die Selektivität zu Alkoholen nahm bis zu einem $\text{Co}_2\text{C}/\text{Co}^0$ -Verhältnis von ca. 1,6 zu. Eine weitere Erhöhung des $\text{Co}_2\text{C}/\text{Co}^0$ -Verhältnisses führte zu keinem weiteren Anstieg der Alkohol-Selektivität, jedoch zu einem Abfall der Aktivität. [85]

Wang et al. untersuchten auch den Einfluss des Trägermaterials. Es zeigte sich, dass der gleiche Katalysator, der sowohl auf Al_2O_3 , als auch auf Aktivkohle aufgebracht wurde, deutliche Unterschiede in der Co_2C -Bildung zeigte. Während in XRD-Messungen auf dem Al_2O_3 -geträgerten-Katalysator kein Co_2C sichtbar wurde, konnte Co_2C auf dem Aktivkohle-

geträgerten-Katalysator nachgewiesen werden. Diese Erkenntnisse stimmen mit den Ergebnissen von *Arena et al.* überein und zeigen, dass die Art des Trägers, Al_2O_3 , TiO_2 oder SiO_2 , die Bildung von Co_2C stark beeinflusst [86].

Insgesamt zeigt sich in mehreren Untersuchungen, dass der Einsatz von Co/AC-Katalysatoren Vorteile hinsichtlich der Co_2C -Bildung aufweisen. [85, 87, 88]

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass ein Abfall der Aktivität, der durch die Bildung von Co_2C im Rahmen der *Fischer-Tropsch-Synthese* beobachtet wird, im Rahmen der Alkoholsynthese unter einem anderen Blickwinkel betrachtet wird. In der *Fischer-Tropsch-Synthese* ist die dissoziative Adsorption reaktionsbestimmend und allein verantwortlich für eine hohe Zielproduktselektivität und Produktivität. Eine Umwandlung von Co in Co_2C führt zu einer Abnahme der Aktivität des *Fischer-Tropsch-Katalysators*, da weniger Co zur dissoziativen Adsorption zur Verfügung steht. Im Rahmen der Alkoholsynthese kann Co_2C zur Bildung von C_{2+} Alkoholen genutzt werden. Ein Rückgang der Aktivität durch die Umwandlung von Co zu Co_2C ist nicht zwingend negativ zu bewerten, da ein Co- Co_2C -System in den bisherigen Studien gute Ergebnisse hinsichtlich der Bildung höherer Alkohole gezeigt hat.

Der Einfluss von Mn als Promotor

Wang et al. präparierte Co/AC- und Co-Cu-Mn/AC-Katalysatoren [76]. Es zeigte sich, dass mit zunehmendem Mangananteil der Anteil des Kobaltcarbids während der Synthese zunahm. Folgerichtig dazu nahm die Intensität der Co-Reflexe in den XRD-Aufzeichnungen ab. *Wang et al.* führten dies darauf zurück, dass sich mit zunehmendem Mangananteil feiner dispergiertes Co auf größeren Kupferpartikeln bildete. Im Rahmen der Synthesversuche führte ein steigender Mangananteil zu einer Abnahme der Selektivität zu Methan und einem Anstieg der Selektivität zu höheren $\text{C}_2\text{-C}_4$ Kohlenwasserstoffen (Alkane & Alkene).

Zhao et al. [89] präparierte kupferfreie Kobalt-Kohlenstoff-Katalysatoren für die höhere Alkoholsynthese. Die verwendeten Katalysatoren wurden mit einem ansteigenden Mangananteil von 0–3 Gew.-% dotiert und getestet. Ein steigender Mangananteil führte zu einem Abfall des CO-Umsatzes sowie der Selektivität zu Alkanen. Die Selektivität zu CO_2 , Alkoholen und Alkenen stieg hingegen an. Auffällig war, dass der Katalysator mit dem geringsten Mangananteil schon eine deutlich veränderte Katalysatorperformance aufwies. [89]

Die Untersuchung der ausgebauten Katalysatorproben zeigte, dass bei den mangandotierten Katalysatoren keine Co^0 -Phase vorhanden war. Das Co^0 schien während der Synthese vollständig in eine Co_2C -Phase übergegangen zu sein. *Zhao et al.* zeigten, dass es während der Synthese zu dynamischen Strukturänderungen auf der Katalysatoroberfläche kommt. Durch den Kontakt mit CO reagiert Co zu Co_2C . Unter einer wasserstoffreichen Atmosphäre bildet sich unter Synthesebedingungen aus dem Co_2C wieder Co^0 . [89]



Das gebildete metallische Kobalt ist in Kombination mit dem Mangan sehr stabil gegen eine Oxidation. Höhere Temperaturen fördern die Bildung von Co^0 . Als aktives Zentrum des Katalysators fungiert laut *Zhao et al.* Co^0 - Co_2C . Das Co^0 soll als fein dispergierte Phase auf der Co_2C vorliegen. [89]

3. Experimentelles

3.1. Aufbau der Versuchsstände

Für die Untersuchung der Katalysatoren wurden zwei unterschiedliche Versuchsstände genutzt. Der Versuchstand 1 (TomCat) ist im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und gefertigt worden. Versuchstand 1 wurde für die Versuche der katalytischen Sauerstoffentfernung genutzt. Versuchstand 2 (Spider) ist ein Parallelreaktorsystem, welches für die Screening-Versuche in der höheren Alkoholsynthese genutzt wurde.

3.1.1. Versuchstand 1 (TomCat)

Versuchsstand 1 (Bezeichnung TomCat) der Firma *Integrated Lab Solution GmbH* ist ein System zur Testung der Aktivität von Waben oder Schüttgütern bei Gasdrücken bis zu 60 bar und 550 °C oder drucklos bei bis zu 1000 °C. In Abbildung 17 ist der Versuchstand von der Front- und Rückansicht zu sehen.



Abbildung 17: Versuchstand 1 (TomCat) mit Frontansicht (links) und Rückansicht (rechts)

Der Versuchstand verfügt über sieben Reingasanschlüsse sowie einen Prüfgasanschluss. Drei Trägergasverdampfer ermöglichen die Dosierung von zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten sowie einem aufgeschmolzenen Feststoff.

Tabelle 3: Gasanschlüsse und Flussregelbereiche von Versuchsstand 1 (TomCat)

Gasart	Flussbereich
N ₂	7 – 350 ml _n /min
CO	8 – 400 ml _n /min
CO ₂	3 – 150 ml _n /min
CH ₄	8 – 400 ml _n /min
H ₂	20 – 1000 ml _n /min
O ₂	2 – 100 ml _n /min
Ar	12 – 600 ml _n /min
Prüfgas (H ₂ S)	1 – 50 ml _n /min

Die einzelnen Gasvolumenströme werden mit Massendurchflussreglern der Firma Bronkhorst (Modell: EI-Flow Select) auf jeweils eine von drei möglichen Gasstrecken dosiert. Der einstellbare Flussbereich der Massendurchflussregler ist in Tabelle 2 dargestellt.

Abbildung 18 zeigt ein vereinfachtes Schema des Versuchsstandes. Das vollständige Anlagenfließbild ist im Anhang (A.1) gezeigt. CO, CO₂, CH₄, H₂ und Ar werden jeweils über ein Vierwege-Ventil auf eine von insgesamt vier Mischleitungen (Mix 1-4) geführt. Die Aufteilung der Gase auf die ersten drei Leitungen (Mix 1-3) dient der separaten Gasspeisung zu den drei Trägergasverdampfern. O₂ wird nach der Zusammenführung der Mischleitungen im Anschluss an die Verdampfer durch eine separate Leitung zugeführt, um eine Sauerstoffanreicherung in den Mischleitungen zu verhindern. Die Zufuhr von N₂ erfolgt gleichmäßig auf alle Mischleitungen, um im Falle eines kritischen Alarms alle Leitungen zu spülen. Mix 4 ist sulfinert beschichtet und dient als Bypass für den Fall, dass kein Verdampfer genutzt wird oder Gase (wie H₂S) eingespeist werden, die eine hohe Affinität zur Adsorption an Edelstahlkomponenten besitzen. Die sulfinerte Beschichtung hemmt die Adsorption von Komponenten, wie beispielsweise Schwefel. Dadurch, dass eine Adsorption verhindert wird, kann die Quantifizierung dieser Verbindungen im Versuchsstand deutlich verbessert werden.

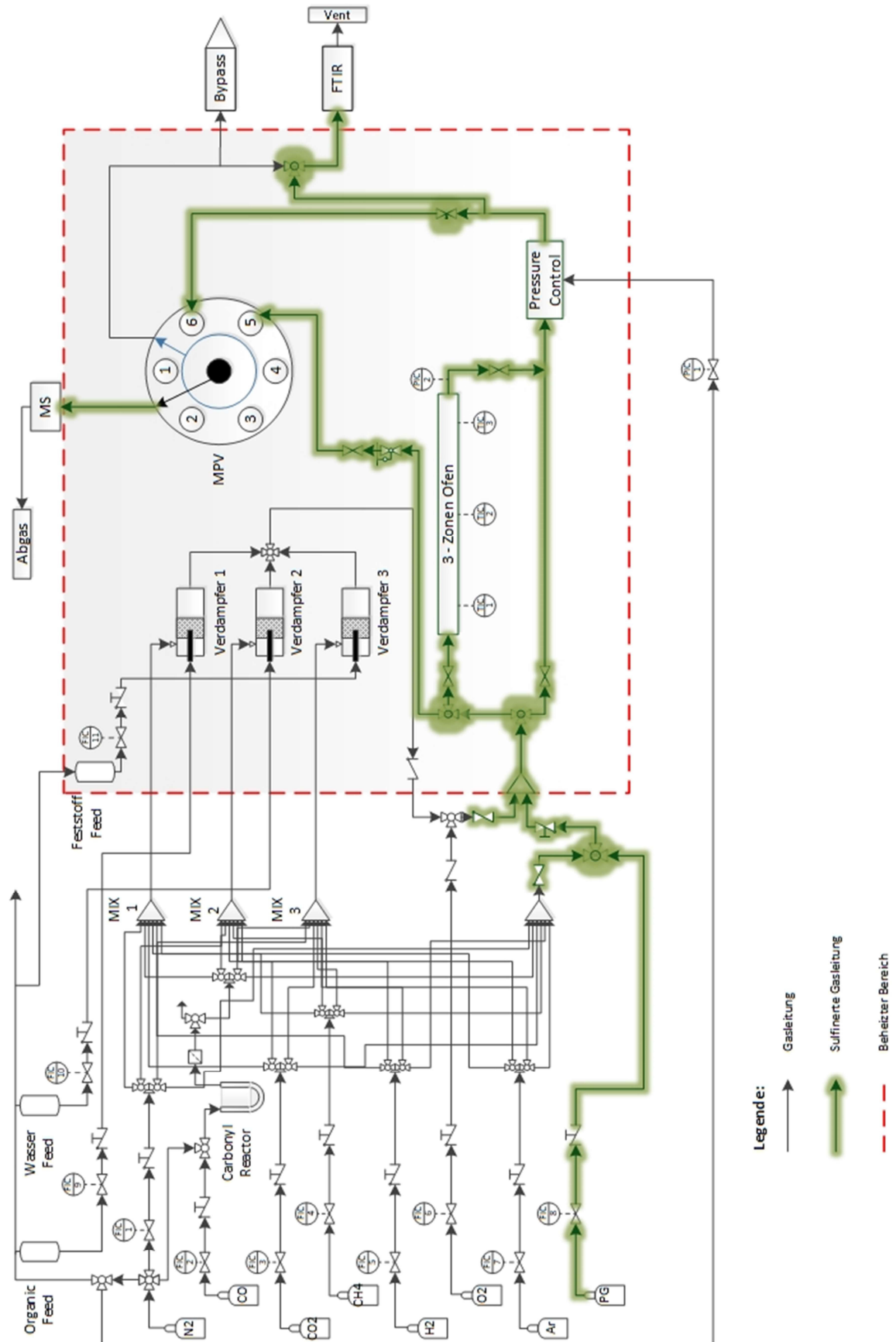


Abbildung 18: Schematisches Fließbild des Versuchstandes 1 (TomCat)

Im Versuchsstand 1 sind insgesamt drei Verdampfersysteme verbaut. Zwei Verdampfer sind Flüssigverdampfer. Der dritte Verdampfer ist ein Schmelzverdampfer.

Der Aufbau der zwei Flüssigträgergasverdampfersysteme ist weitgehend identisch. Die Flüssigkeiten in Form von Wasser oder einer organischen Lösung, z.B. Benzol, werden in einem Vorratsbehälter aus Edelstahl gelagert. Um einen ausreichenden Vordruck für die anschließenden Dosiersysteme bereitzustellen, wird durch eine darüber liegende Stickstoffatmosphäre Druck auf die Flüssigphase aufgebaut. Ein höherer Vordruck an den Dosiersystemen führt zu einer verbesserten Förderrate. Der eingestellte Vordruck in den Vorratsbehältern sollte ca. 5-10 bar über dem Druck im Reaktor liegen. Die Flüssigkeiten werden über ein Dosiersystem zu den Verdampfern geführt. Das Wasser wird über einen Liquidflow-Controller der Firma Bronkhorst dosiert. Der einstellbare Flussbereich liegt zwischen 0,02 – 1 ml/min. Die organische Lösung wird über einen Coriolisflow-Controller der Firma Bronkhorst dosiert. Der einstellbare Flussbereich liegt zwischen 0,92 – 83 mg/min. In den Verdampfern wird das ankommende Trägergas vor dem Eintreten in die Verdampfer vorgewärmt. Die Verdampfer bestehen aus einem beheizten Rohr im Rohrsystem. Das vorgewärmte Trägergas strömt in einer Leitung über eine dünnere Kapillare, in der sich die Flüssigkeit befindet. Die Kapillare endet innerhalb des Verdampfers. Am Austritt der Kapillare kommt es zu einem Kontakt zwischen dem Trägergas und der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit verdampft und wird im Trägergasstrom mitgerissen. Um eine gleichmäßige Verdampfung der Flüssigkeit zu erreichen, muss ein Gleichgewicht zwischen der Flüssigphase am Ende der Kapillare und dem Trägergas vorhanden sein. Der Gasvolumenstrom und die Verdampfertemperatur müssen dazu in einem optimalen Bereich liegen. Ist der Trägergasvolumenstrom oder die Verdampfertemperatur zu hoch gewählt, kommt es zu Pulsationseffekten bei der Verdampfung. Ist der Trägergasvolumenstrom oder die Verdampfertemperatur zu niedrig gewählt, kommt es zu einer Anreicherung der Flüssigkeit im Verdampfer bzw. zu einer sehr trägen Verdampfung.

Beim dritten Verdampfer handelt es sich um einen Schmelzverdampfer. Die aufzugebene Komponente wird in einem Glasbehälter im Umluftofen aufgeschmolzen, und durch eine HPLC-Pumpe der Firma Bronkhorst zu einem Trägergasverdampfer gefördert. Der geförderte Strom kann zwischen 1 – 2000 µl/min variiert werden. Der Aufbau des Verdampfers ist identisch zu dem der Flüssigverdampfers.

Die angereicherten Ströme der Mix 1-3-Leitungen werden in einer ersten Zusammenführung mit dem Sauerstoffstrom vereint. In einer zweiten Zusammenführung kommt der Gasstrom aus dem Bypass hinzu. Die zusammengeführte Gasmischung bildet das Eduktgas für den nachfolgenden Reaktor. Die sulfinerte Beschichtung des Bypasses wird nach

der Zusammenführung fortgeführt. Sulfinert beschichtet sind alle Komponenten, die von diesem Punkt bis zur Analytik mit Synthesegas in Kontakt kommen.

Der Rohrreaktor befindet sich in einem separaten Umluftofen und ist von einem Dreizonen-Klappofen umschlossen. Die Gesamtlänge des Reaktorofens beträgt 500 mm. Die isotherme Zone ist ca. 150 mm lang und befindet sich in der Mitte des Reaktorofens. Als Reaktoren besteht die Wahl zwischen einem 25 mm Quarzglasreaktor, der bis 1000 °C bei 1 bar betrieben werden kann, und einem 1 Zoll Edelstahlreaktor, der bis 550 °C bei 60 bar betrieben werden kann. Der Katalysator befindet sich in der Mitte des Reaktors und wird durch eine Quarzglasfritte gestützt. Die Temperaturerfassung im Reaktor bzw. in der zu messenden Probe erfolgt mit bis zu drei Thermoelementen, die in einem Tauchrohr flexibel auf einer definierten Höhe im Reaktor platziert werden können. Um die Kondensation von Komponenten vor und nach dem Reaktor zu verhindern, sind die zu- und abführenden Gasleitungen durch einen Umluftofen beheizt. Die Temperatur im Umluftofen kann bis zu einer maximalen Temperatur von 180 °C variiert werden.

Der Druck wird nach dem Reaktor über einen Membrandruckregler der Firma Equilibar eingestellt. Nach dem Membrandruckregler fällt der Druck auf annähernd Atmosphärendruck ab. Durch eine Ventilschaltung ist eine Probenentnahme bei laufendem Betrieb vor (Eduktgas) und nach (Produktgas) dem Reaktor möglich.

Der Hauptgasstrom wird nach dem Reaktor zu einem Dreiwegeventil geführt. Von dort strömt das Gas entweder zur Analyse in ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer oder als Bypass direkt in die Abgasleitung. Ein definierter Teil des Hauptgasstroms (ca. 300 ml/min) wird zu einem elektrochemischen Sauerstoffsensor geleitet. Vor dem Eintritt in die Messzelle des Sauerstoffsensors wird im Gasstrom vorhandenes Wasser bei 5 °C in einem Messgaskühler auskondensiert. Ein zusätzlicher Membranfilter verhindert den Wasserdurchschlag im Falle eines Ausfalls des Messgaskühlers.

Für die Analyse des Gases durch das Massenspektrometer wird ein Teil des Hauptgasstroms (<100 ml/min) über ein Multiportventil der Firma Vici Valco wahlweise vor oder nach dem Reaktor abgezweigt. Die anderen Eingänge des Vici-Valco-Ventils dienen zum Anschließen eines Prüfgases für die Kalibrierung des Massenspektrometers oder dem Spülen des Massenspektrometers mit einem Inertgas (Argon).

Da sich das Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer und das Massenspektrometer außerhalb des Umluftofens befinden, sind die Zuleitungen zu diesen Geräten durch eine Begleitbeheizung (Heizschlauch) beheizt.

Zur Erfassung der Daten des Versuchsstandes sowie der Analytik dient ein Computer neben dem Versuchsstand. Von diesem Computer können mit Hilfe einer SIMATIC S7 der Firma Siemens der Versuchsstand gesteuert und anfallende Betriebsdaten geloggt werden. Über einen OPC-Server können zusätzlich die Messwerte der Analytik (Massenspektrometer, Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer & elektrochemischen Sauerstoffsensor) ausgelesen werden. Mittels LabVIEW kann ein Rezept erstellt werden, welches eine automatisierte Fahrweise der Anlage ermöglicht. Geloggte Betriebsparameter incl. der erfassten Messwerte der Analytik können so als Kriterien für die Fahrweise des Versuchsstandes genutzt werden.

3.1.2. Versuchsstand 2 (Spider)

Versuchsstand 2 (Bezeichnung Spider) der Firma *Amtech* ist ein Parallelreaktorsystem mit acht Reaktoren für Screening Versuche von kleinen Mengen feinem Schüttgut. Eine Gesamtansicht des Versuchsstandes ist in Abbildung 19 zu sehen.

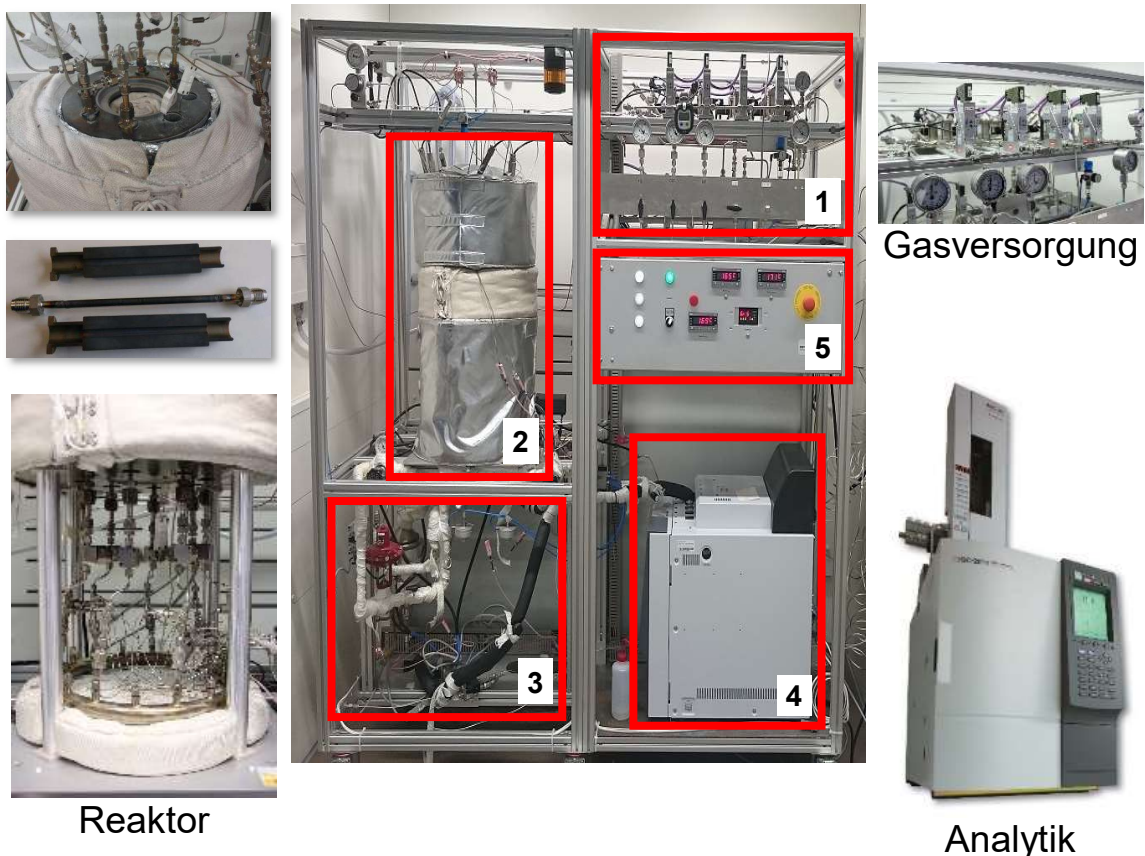


Abbildung 19: Versuchsstand 2 (Spider) in der Frontansicht

Der Versuchsstand besteht im Wesentlichen aus fünf Baugruppen:

1. Gasversorgung, -mischung und -dosierung
2. Beheizter Reaktorblock mit Isolierung
3. Druckregelung der Reaktoren und Durchflussregelung zum Online-Gaschromatograph sowie eine Abgasleitung
4. Gaschromatograph
5. Temperaturanzeige und -regeleinheit

Seitens der Gasversorgung verfügt der Versuchsstand über Hochdrucksynthesegasanschlüsse (70 bar) für Kohlenmonoxid, Stickstoff und Wasserstoff.

Abbildung 20 zeigt ein vereinfachtes Fließbild. Die Gase werden nach dem Eintritt über Massendurchflussregler (MFC 1001–1003) dosiert und in einem Tank gemischt. Der maximale Volumenstrom der Massendurchflussregler 1001–1003 beträgt 1500 ml_n/min. Der Druck der zu erstellenden Mischung kann durch ein FlowControl eingestellt werden. Durch ein automatisiertes Drei-Wege-Ventil kann entweder die erstellte Synthesegasmischung oder Stickstoff als Spül- und Inertgas zu den Reaktoren geleitet werden. Der so gewählte Gasstrom wird auf insgesamt acht Massendurchflussregler (MFC 2001–2008) verteilt, mit denen ein individueller Volumenstrom in jedem der acht Reaktoren eingestellt werden kann. Der maximale Volumenstrom der Massendurchflussregler 2001–2008 beträgt 150 ml_n/min. Zur Absperrung sind Magnetventile hinter den Massendurchflussreglern angebracht.

Die sich anschließende Reaktionszone mit den Reaktoren kann bis 400 °C beheizt werden. Die Reaktoren sind mit Messingschalen in einem beheizten Kupferblock eingelassen. Durch eine enge Passform der Reaktorschalen, der sehr guten Wärmeleitung des Kupfers und Messings sowie des kleinen Reaktorausendurchmessers von 6 mm ist das Temperaturprofil im Reaktor sehr gleichmäßig. Zur Kontrolle sind Thermoelemente in jedem Reaktor oberhalb der Schüttung eingebaut. Die Gesamtlänge der Reaktoren beträgt 21 cm, bei einer Höhe der Katalysatorschüttung zwischen 1–4 cm. Der Durchmesser der Schüttungspartikel beträgt 250–500 µm. Um die Blindaktivität der Reaktoren auszuschließen, wurden diese von der Firma *Restek* sulfinert® beschichtet.

Der Ein- und Ausbau der Reaktoren erfolgt über VCR-Verbindungen oben und unten an den Reaktoren. Um die Katalysatorschüttung in den Reaktoren vor einem Verrutschen durch Druckstöße zu schützen, wird sie durch eine Stützschiicht aus feinfaseriger Quarzwolle sowie einem darunterliegenden Glasstab geschützt. Das Produktgas aus den Reaktoren wird im Anschluss an die Reaktoren zusammen- und als Abgas abgeführt.

Rückschlagventile hinter den Reaktoren verhindern den Rückfluss von Produktgas aus den anderen Reaktoren. Der Druck in den Reaktoren wird durch eine automatisierte Druckhaltung nach den Reaktoren geregelt. Um eine Kondensation der Produktgase zu verhindern, verfügt der Katalysatorversuchsstand über insgesamt sechs beheizbare Zonen:

1. vor den Reaktoreingängen (TIC01, bis maximal 200 °C)
2. Reaktoren (TIC02 – TIC04, bis maximal 400 °C)
3. nach den Reaktorausgängen (TIC06, bis maximal 200 °C)
4. Multiportventil (TIC05, bis maximal 200 °C)
5. Eingangsstrom in den Gaschromatographen (TIC08, bis maximal 180 °C)
6. Druckhalteeinrichtung (TIC07, bis maximal 180 °C)

Die Probenahme kann vor und nach den Reaktoren erfolgen. Dazu kann mittels eines Multiportventils der Firma Vici Valco zwischen dem Eduktgas vor den Reaktoren sowie dem Produktgas nach jedem Reaktor gewählt werden. Der ausgewählte Gasstrom wird über einen Druckregler und eine nachgeschaltete Kapillare entspannt und ein Volumenstrom eingestellt. Die Probenahme erfolgt automatisiert über eine Rezeptsteuerung in der Anlagensoftware. Im kontinuierlichen Betrieb werden die acht Reaktoren, das Eduktgas sowie eine Nullpunktmessung mit Stickstoff hintereinander gemessen.

Zur Erfassung der Daten, Steuerung des Versuchsstandes und der Analytik dient ein Computer neben dem Versuchsstand. Durch die Erstellung eines Rezeptes können auch Versuchsabläufe erstellt und automatisiert abgefahren werden.

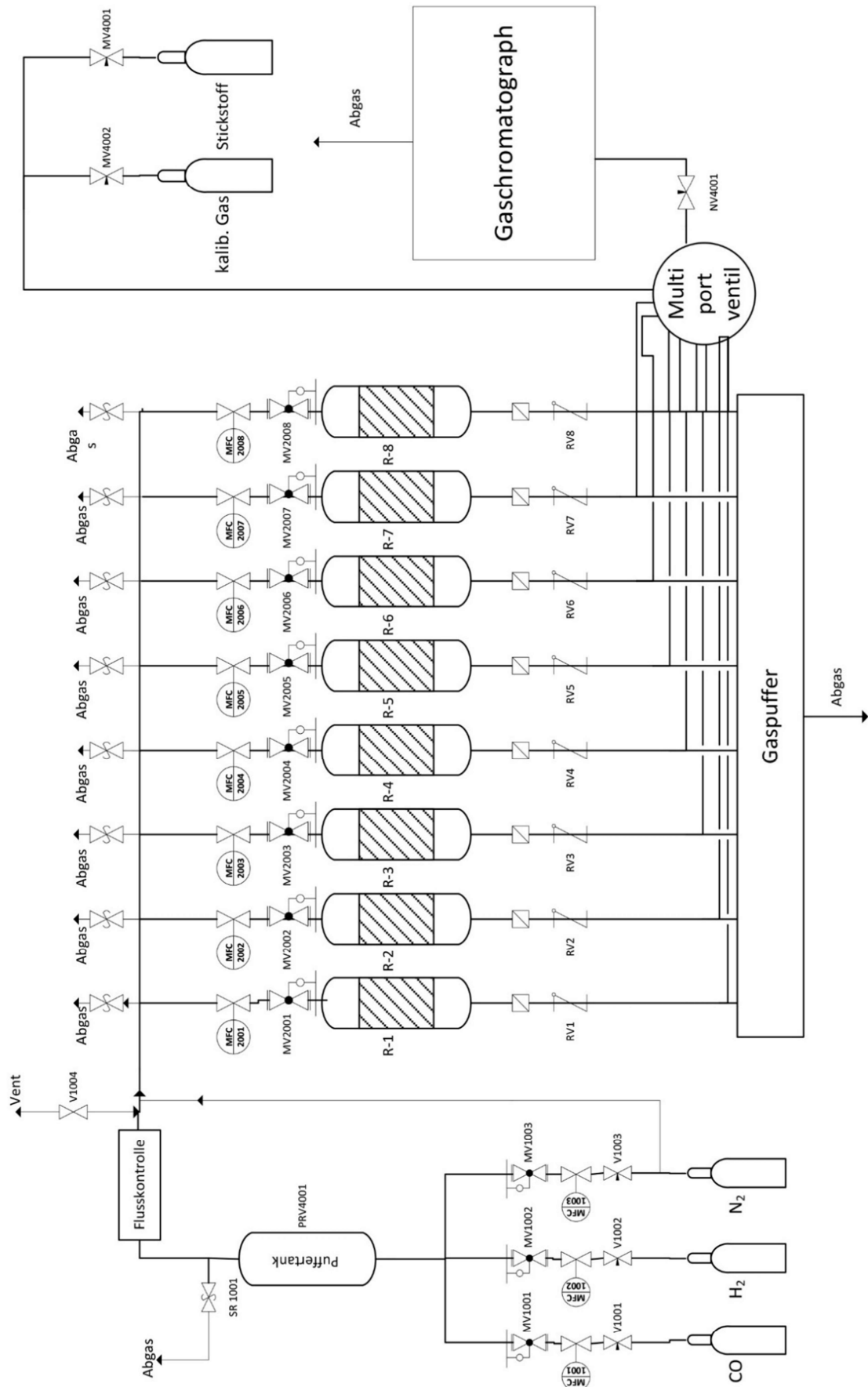


Abbildung 20: Schematisches Fließbild des Versuchstandes 2 (Spider)

3.2. Analytik

Für die Aufnahme der Messwerte wurden verschiedene Analysegeräte genutzt. Am Versuchsstand 1 wurde ein Prozessmassenspektrometer sowie ein elektrochemischer Sauerstoffsensor verwendet. Am Versuchsstand 2 wurde eine Online-Gaschromatograph genutzt. In den folgenden Unterkapiteln werden die technischen Daten dieser Analysegeräte erörtert.

3.2.1. Massenspektrometer

Die Massenspektrometrie am Versuchsstand 1 erfolgt mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers der Firma Ansyco Modell MAX300 LG. Der Gasanalysator und dessen Aufbau ist in Abbildung 21 zu sehen. Das Massenspektrometer ionisiert die Proben mittels Elektronen-Stoß-Ionisierung. Als Elektronenquellen sind zwei Yttrium-Filamente (ein Betriebs- und ein Stand-by-Filament mit automatischer Umschaltung bei Ausfall) verbaut.



Abbildung 21: Massenspektrometer Firma Ansyco Modell MAX300 LG Front mit Probeneingang (links), Rückseite mit Vakuumpumpe (rechts) [Angelehnt an Foto aus der Betriebsanleitung des Quadrupol-Massenspektrometers der Firma Ansyco Modell MAX300 LG]

Der erfasste Massenbereich liegt bei 1–250 amu bei einer Messdauer von ca. 12 Sekunden für 30 Komponenten. Das Massenspektrometer verfügt über folgende zwei Detektoren:

1. Faraday-Detektor; Messbereichsdynamik zwischen 10 ppm–100 %
2. Sekundärelektronenvervielfacher (SEV); Messbereichsdynamik zwischen 10 ppb–100 %

3.2.2. Elektrochemischer Sauerstoffsensor

Zur Messung von Sauerstoffkonzentrationen bis zu 1 Vol.-% wurde ein elektrochemischer Sauerstoffsensor der Firma *Emerson* Model *XEGP* genutzt. Der Sensor besitzt zwei Messbereiche. Messbereich 1 erfasst Sauerstoffkonzentrationen zwischen 0,8–1000 ppm. Messbereich 2 erfasst Sauerstoffkonzentrationen zwischen 1000–10000 ppm. Um den Sensor vor zu hohen Sauerstoffkonzentrationen zu schützen, ist eine externe Spüleinheit mit Stickstoff verbaut. Im Falle einer Sauerstoffgrenzwertüberschreitung schaltet ein Ventil vom angeschlossenen Messgas auf die externe Spüleinheit um und die Messzelle wird mit Stickstoff gespült.

3.2.3. Gaschromatograph

Zur Online-Analyse wurde ein Gaschromatograph der Firma *Shimadzu* Model *GC-2014* genutzt. Zur Auftrennung des Produktspektrums sind insgesamt drei Säulen verbaut, die im Folgenden aufgeführt sind:

1. Porapak QS 80/100 2m, 2 mm ID, Silco General Configuration
2. MoleSieve 13X 80/100 6 ft, 2 mm ID, Stainless
3. Kapillar HP-Plot Q, 20 µm ID, 0,32 mm x 30 m

Die folgende Abbildung 22 zeigt den Aufbau der Säulenschaltung, die zur Trennung des Produktspektrums nötig ist.

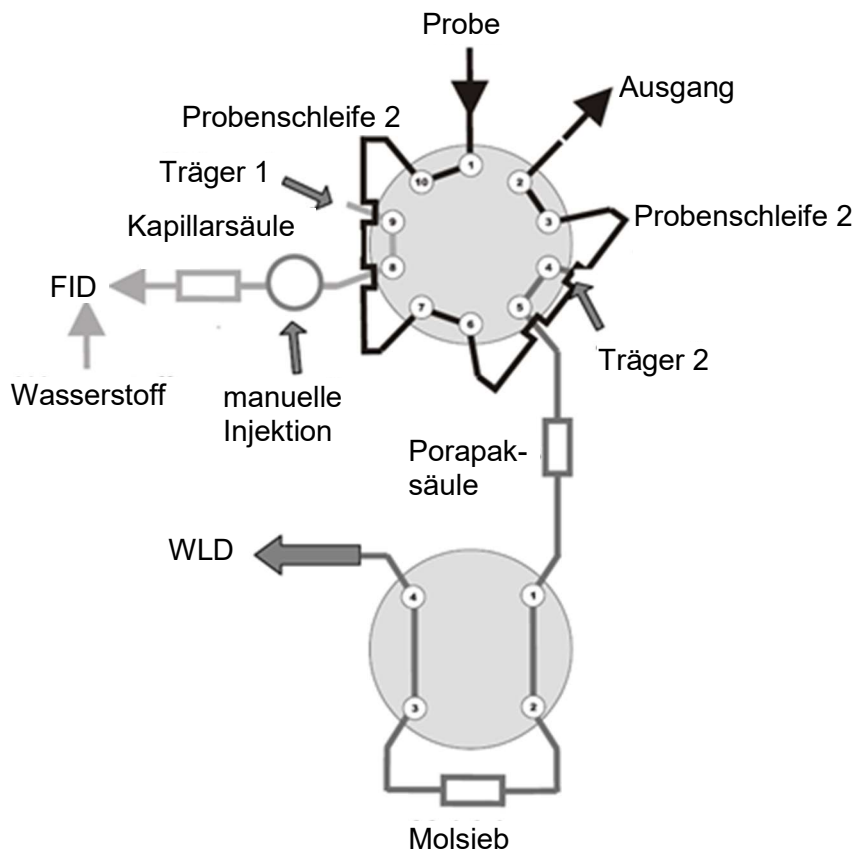


Abbildung 22: Säulenschaltung im Gaschromatograph

Das aufzugebene Probengas durchläuft die Probenschleifen 1 und 2. Der Eingang der Probenschleifen wird beim Start der Messungen geschlossen und das zu messende Gas auf die Säulen geleitet.

Probenschleife 1 speist die Kapillarsäule. Die Kapillarsäule dient der Trennung der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole, bevor sie am Flammenionisationsdetektor erfasst werden. Durch eine manuelle Injektion besteht die Möglichkeit, flüssige Produkte vor der Kapillarsäule zu injizieren. Dieses Verfahren wird vor allem im Rahmen der Kalibrierung von Verbindungen, wie C_2 – C_4 -Alkoholen, genutzt.

Probenschleife 2 speist die Porapaksäule sowie die nachgeschaltete Molsiebsäule. Auf diesem Strang werden die Permanentgase CO_2 , CO und N_2 aufgetrennt. In der Porapaksäule findet eine Vortrennung statt. Kohlenmonoxid und Stickstoff werden von Kohlendioxid getrennt. Kohlenmonoxid und Stickstoff verlassen die Porapaksäule zuerst und gelangen zur Auftrennung auf die Molsiebsäule. Da die Molsiebsäule sehr starke Wechselwirkungen mit Kohlenstoffdioxid eingeht, muss sie durch ein Wegschalten vor dieser Komponente geschützt werden. Während Kohlendioxid die Porapaksäule verlässt, bleibt die Molsiebsäule in dieser Zeit weggeschaltet und Kohlenmonoxid und Stickstoff werden auf ihr gespeichert. Nachdem Kohlenstoffdioxid den Wärmeleitfähigkeitsdetektor erreicht hat,

kann die Molsiebsäule wieder zugeschaltet werden und Kohlenmonoxid und Stickstoff verlassen die Säule zeitlich versetzt.

Für eine Trennung der Produkte in den Säulen ist zudem ein Temperaturprogramm nötig. Je nach stofflichen Eigenschaften der einzelnen Komponente wird dieses stärker oder weniger stark durch die Säule zurückgehalten. Um die Trennung der Stoffe bestmöglich und zugleich in einem kurzen Zeitfenster zu vollziehen, wird die Temperatur der Säulen im Verlauf des Trennprozesses geändert. Abbildung 23 zeigt dazu den Temperaturverlauf im Ofen des Gaschromatographen während einer Messung.

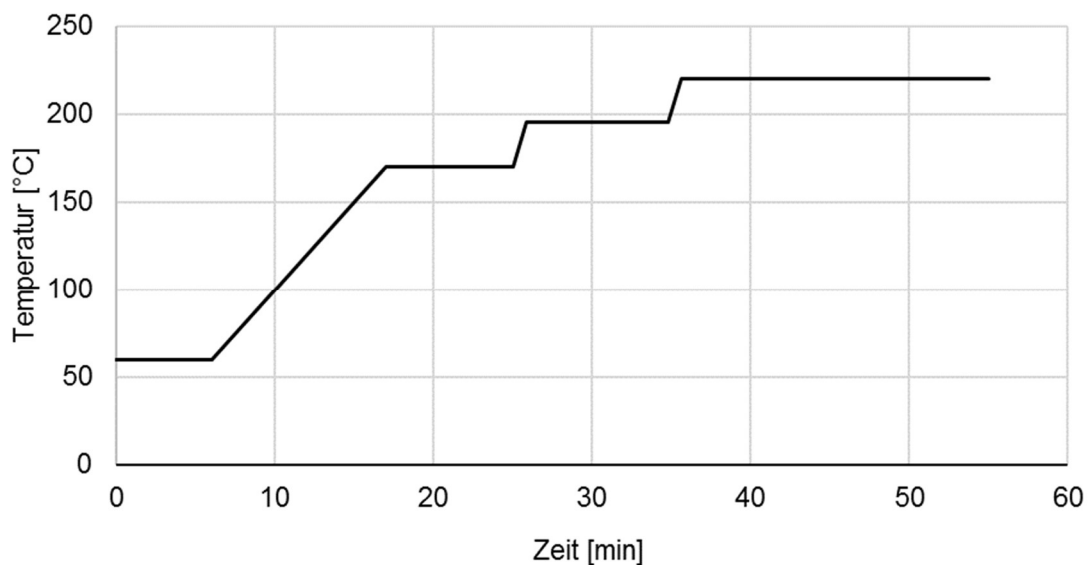


Abbildung 23: Temperaturverlauf innerhalb des GC-Ofens während einer Messung

3.3. Kalibrierung

3.3.1. Massenspektrometer

Zur quantitativen Bestimmung der Probenkonzentrationen muss das Massenspektrometer kalibriert werden. Im Rahmen der Kalibrierung des Massenspektrometers sind verschiedene Schritte nötig:

1. Einstellen der Form und Positionen der einzelnen Massenpeaks
2. Berechnung des Multiplier Gain (Verhältnis der Vervielfachung zwischen SEV (Sekundärelektronenvervielfacher) und Faraday)
3. Bestimmung des Nullpunktspektrums
4. Erstellen einer Kalibriermatrix für die zu messenden Komponenten

Im ersten Schritt wird über die Einstellung der Spannungen an Ionenkammer, Extraktor und Linsen die Form der Peaks optimiert. Die ideale Form eines Massenpeaks entspricht

der einer Gaußschen Normalverteilung. Im Anschluss daran wird die Position der Peaks so angepasst, dass das Maximum des Peaks auf der dazugehörigen Masse liegt.

Im zweiten Schritt wird das Verhältnis der Vervielfachung zwischen SEV und Faraday-Detektor bestimmt. Im Massenspektrometer werden niedrige Konzentrationen mit dem SEV (bis ~200 ppm) und höhere Konzentrationen mit dem Faraday erfasst. Bei Überschreiten der Konzentrationsgrenze schaltet das Massenspektrometer automatisch auf den dafür vorgesehenen Detektor. Da die gemessene Spannung (Intensität) bei konstanter Konzentration eines aufgegebenen Stoffes beim SEV deutlich größer ist, muss diese mittels eines Faktors (Multiplier Gain) an die durch den Faraday-Detektor gemessene Intensität angeglichen werden. Die Abhängigkeit der beiden Spannungen ist linear. Um den Faktor zu bestimmen, wird die Intensität einer Komponente im Umschaltbereich sowohl mit dem SEV als auch mit dem Faraday gemessen und die Intensitäten dividiert. Der Quotientenwert ist der zu berechnende Faktor.

Im dritten Schritt muss ein Nullpunktspektrum ermittelt werden. Da in der Messkammer eines Massenspektrometers kein absolutes Vakuum vorliegt (minimale Leckagen), muss das unter diesen Bedingungen gemessene Spektrum als Nullspektrum festgelegt und vom Messspektrum abgezogen werden. In der praktischen Anwendung wird dann ein Gas aufgegeben, dessen zugehörige Massen im späteren Messbetrieb nicht betrachtet werden. Im Falle der vorliegenden Untersuchungen wurde Helium als Messgas zur Bestimmung des Nullspektrums genutzt.

Im vierten Schritt muss eine Fragment-Matrix für die Kalibrierung erstellt werden. Jede gemessene Komponente besitzt unterschiedliche Massenfragmente. Diese Massenfragmente sind bekannt und können unter anderem beim National Institute of Standards and Technology (NIST) abgerufen werden. In der Regel werden Komponenten anhand ihres größten Fragmentes quantifiziert. Es kann jedoch sein, dass sich auf dieser Masse auch ein Fragment einer anderen Komponente befindet. In diesem Fall muss der Einfluss berücksichtigt werden. Liegt auf dem Hauptfragment einer Komponente, die im Probegas niedrig konzentriert vorliegt, ein Fragment einer Komponente, die hoch konzentriert vorliegt, führt dies in der Regel zu einer starken Verfälschung des Messwertes der niedrig konzentrierten Komponente. Um dies zu berücksichtigen, muss eine Fragmentmatrix erstellt werden, in der die Massen festgelegt sind, anhand derer die zu messenden Komponenten quantifiziert werden. Bei Komponenten, die von der beschriebenen Problematik betroffen sind, gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Man misst nicht das Hauptfragment der Komponente, sondern ein kleineres Fragment. Voraussetzung dafür ist eine ausreichende Intensität des Signals auf dieser

Masse. Außerdem muss auch hier beachtet werden, dass kein Fragment einer anderen Komponente einen Einfluss auf die neu gewählte Masse besitzt und so die Messwerte verfälscht.

2. Man bestimmt den Anteil des einflussnehmenden Fragmentes von der Hauptmasse der dazugehörigen Komponente. Der Anteil dieses Fragmentes wird in der Berechnung nun subtrahiert und der Einfluss auf die betroffenen Fragmentmasse minimiert.

Die für die Kalibrierung des Massenspektrometers genutzten Gase wurden über die MasSENDURCHFLUSSREGLER des Versuchstandes 1 gemischt. Die Art, Reinheit sowie der Hersteller der für die Kalibrierung verwendeten Gase sind in Tabelle 4 aufgeführt. Das im Rahmen der Versuche und der Kalibrierung genutzte VE-Wasser wurde durch eine Reinstwasseranlage der Firma *Millipore* Modell Milli-Q Gradient aufgereinigt.

Tabelle 4: Verwendete Gase zur Kalibrierung und Versuchsdurchführung am Versuchsstand 1

Gas	Reinheit	Firma
N ₂	5.0 (99,999 Vol.-%)	Linde
CO	4.7 (99,997 Vol.-%)	Linde
H ₂	5.0 (99,999 Vol.-%)	Linde
CO ₂	4.8 (99,998 Vol.-%)	Westfalen
CH ₄	4.5 (99,995 Vol.-%)	Westfalen
Ar	5.0 (99,999 Vol.-%)	Westfalen
Ar/ 6000 ppm H ₂ S	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%)	Linde
Ar/ 1,3 Vol.-% H ₂ S	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%)	Air Products
Ar/ 20 Vol.-% O ₂	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%)	Linde

3.3.2. Elektrochemischer Sauerstoffsensor

Zur quantitativen Bestimmung der Sauerstoffkonzentrationen muss der elektrochemische Sauerstoffsensor kalibriert werden. Die Nullpunktkalibrierung des elektrochemischen Sensors wurde vor der Auslieferung durchgeführt und wurde während der Untersuchungen nicht verändert. Die Kalibrierung einer Sauerstoffkonzentration im oberen Messbereich wurde mit einer Prüfgasflasche durchgeführt, die 8030 ppm Sauerstoff in Argon enthielt. Um im Fall der Kalibrierung Lecks zur Umgebung so gering wie möglich zu halten, betrug der Leitungsweg zwischen Prüfgasflasche und dem Sensor weniger als 2 Meter und wurde in Edelstahl ausgeführt. Der Sensor wird im Rahmen der Sauerstoffkalibrierung mit dem Prüfgas beaufschlagt, bis sich ein konstanter Messwert einstellt. Die Messwertschwankung beträgt zum Zeitpunkt der Kalibrierung unter 1 %. Aufgrund der Abnutzung der Messzelle wurde die Kalibrierung im Versuchsbetrieb täglich überprüft und ggf. erneuert.

3.3.3. Gaschromatograph

Zur quantitativen Bestimmung der Probenkonzentrationen am Gaschromatographen müssen die entsprechenden Verbindungen kalibriert werden. Die Kalibrierung ordnet der gemessenen Fläche unter der Kurve (Peak) innerhalb des Chromatogramms eine passende Konzentration zu. Zwischen der gemessenen Fläche und der Konzentration eines Stoffes besteht ein linearer Zusammenhang. Der Kalibrierungsfaktor stellt diesen Zusammenhang als Quotienten aus der kalibrierten Konzentration und der zugehörigen gemessenen Peakfläche dar. Zur Berechnung dieses Verhältnisses wurde die Ausgleichsrechnung der linearen Regression verwendet.

Da nicht alle Stoffe bei Raumtemperatur im gasförmigen Zustand vorhanden sind, wie z.B. C_{2+} Alkohole, werden diese nicht gasförmig, sondern flüssig über einen Injektor aufgegeben. Zu beachten ist, dass die Flächen der Flüssigkalibrierung rechnerisch korrigiert werden müssen, da die Konzentration der flüssigen Proben nicht der Konzentration in der Gasphase nach der Verdampfung im Liner des Gaschromatographen entsprechen.

Die Art, Konzentration, Reinheit sowie der Hersteller der für die Kalibrierung verwendeten Gase sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Reinheit der für die Flüssigkalibrierung genutzten Prüfstoffe Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und 1-Butanol entsprachen dem analytischen Standard von einer Reinheit >99,9 Gew.-%. Die aufgeführten Reingase N_2 , CO und H_2 wurden für die Durchführung der Versuche genutzt.

Tabelle 5: Verwendete Gase zur Kalibrierung und Versuchsdurchführung am Versuchsstand 2

Gas	Reinheit	Firma
N ₂	5.0 (99,999 Vol.-%)	Linde
CO	4.7 (99,997 Vol.-%)	Linde
H ₂	5.0 (99,999 Vol.-%)	Linde
0,199 Vol.-% CH ₄ 0,207 Vol.-% C ₂ H ₆ 0,204 Vol.-% C ₃ H ₈ 0,207 Vol.-% C ₄ H ₁₀ 0,199 Vol.-% C ₆ H ₁₂ in He	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%)	Linde
0,203 Vol.-% C ₂ H ₄ 0,207 Vol.-% C ₃ H ₆ 0,208 Vol.-% C ₄ H ₈ 0,2 Vol.-% C ₆ H ₁₀ in He	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±5%) -	Linde
0,192 Vol.-% C ₄ H ₆ 0,197 Vol.-% C ₄ H ₁₀ O 0,197 Vol.-% C ₂ H ₆ O in He	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%)	Linde
0,2835 Vol.-% CH ₄ O 3,57 Vol.-% CO ₂ 13,4 Vol.-% CO 73,5 Vol.-% H ₂ in N ₂	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±1%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±1%) -	Linde
1 Vol.-% CO ₂ 40,3 Vol.-% CO 39,4 Vol.-% H ₂ in N ₂	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±1%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±1%) -	Linde
0,3 Vol.-% CH ₄ O in Ar	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±5%)	Westfalen
0,3 Vol.-% CH ₄ O in N ₂	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±5%)	Westfalen
1,11 Vol.-% CH ₄ 0,387 Vol.-% C ₂ H ₆ 0,194 Vol.-% C ₃ H ₈ 0,195 Vol.-% C ₄ H ₁₀ 0,197 Vol.-% C ₆ H ₁₂ 0,103 Vol.-% C ₆ H ₁₄ 0,103 Vol.-% C ₆ H ₁₆ in He	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%)	Linde
0,387 Vol.-% C ₂ H ₄ 0,193 Vol.-% C ₃ H ₆ 0,199 Vol.-% C ₄ H ₈ 0,094 Vol.-% C ₆ H ₁₀ 0,1 Vol.-% C ₆ H ₁₂ 0,095 Vol.-% C ₆ H ₁₄ in He	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%)	Linde
0,251 Vol.-% CH ₄ O 0,496 Vol.-% CO ₂ 38,8 Vol.-% CO 39,5 Vol.-% H ₂ 19,8 Vol.-% N ₂ In Ar	Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±2%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±1%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±1%) Prüfgas (Fehler O ₂ = ±1%) -	Linde

3.4. Blindwertbestimmung

Durch Verunreinigungen oder nicht inerte Oberflächen innerhalb der Anlage kann es zu einer Eigenaktivität der Anlage kommen. Für die Auswertung der Versuche ist es wichtig, die chemische Grundaktivität des genutzten Systems ohne Katalysator zu kennen, da diese bei der Berechnung der Aktivität der Katalysatoren einzubeziehen ist. Im Rahmen der Versuche wurden daher Blindmessungen mit α -Aluminiumoxid an den Versuchsständen 1 und 2 durchgeführt.

3.5. Katalytische Sauerstoffentfernung - Versuchsparameter, Katalysatoren und Katalysatorscreening

Die Testung von konventionellen Katalysatoren für neue Anwendungsgebiete stellt die einzige Möglichkeit dar, ihre Eignung für einen neuen Aufgabenbereich festzustellen. In diesem Kapitel werden die untersuchten Katalysatorsysteme sowie die durchgeführten experimentellen Arbeiten aufgeführt.

3.5.1. Katalysatorsysteme

Die untersuchten Katalysatorsysteme wurden seitens der *Clariant AG* zur Verfügung gestellt. Untersucht wurde ein Edelmetallsystem (A) sowie zwei Nicht-Edelmetallsysteme (B & C). Es handelt sich um konventionelle Katalysatoren, die bereits in anderen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Die Katalysatorsysteme sind in Abbildung 24 dargestellt.



Abbildung 24: Katalysator A (links), B (Mitte) und C (rechts) der *Clariant AG*

Bei dem Edelmetallsystem handelt es sich um einen Platin-Katalysator (Katalysator A). Das Platin ist auf Aluminiumoxidkugeln mit einem Durchmesser von ca. 2,5–4 mm aufgebracht.

Bei den Nicht-Edelmetallsystemen handelt es sich zum einen um einen Kobalt-Molybdän-Katalysator (Katalysator B) und zum anderen um einen Nickel-Molybdän-Katalysator (Katalysator C). Der Anteil der aktiven Komponenten im Katalysator B wurde durch ICP-OES

gemessen und liegt bei 3 Gew.-% Co und 6 Gew.-% Mo. Die spezifische Oberfläche betrug 222 m²/g. Katalysator C enthält 3 Gew.-% Ni und 7 Gew.-% Mo. Die spezifische Oberfläche beträgt 230 m²/g. Die Katalysatoren B und C liegen als kurze, strangförmige Extrudate vor. Der Durchmesser liegt bei 2,5 mm. Weitere Information zu den Katalysatoren sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Kennzahlen der verwendeten Katalysatoren A, B und C

	Katalysator A	Katalysator B	Katalysator C
	Pt	Co, Mo	Ni, Mo
Aktive Bestandteile [Gew. %]	-	2,8 (Co) 5,9 (Mo)	2,8 (Ni) 6,9 (Mo)
Support	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Farbe	grau braun	lila	grün
Schmelzpunkt [°C]	nahe 2050 °C	>800 °C	
Schüttdichte [kg/m ³]	560±40	580±13	560±40
S _{BET} [m ² /g]	-	222	230

3.5.2. Experimentelle Arbeiten zur thermokatalytischen Sauerstoffentfernung

Im Rahmen der Untersuchung der drei verschiedenen Katalysatorsysteme seitens der *Clariant AG* wurden über 60 Versuche und Vorbehandlungen von Katalysatoren am Versuchsstand 1 durchgeführt. In diesem Kapitel wird der dazugehörige Versuchsplan dargestellt und erläutert.

Die Testung der Katalysatorsysteme wurde standardmäßig bei einem Gesamtgasvolumenstrom von 1,5 l_n durchgeführt. Die verwendete Masse der Katalysatorschüttung wurde je nach Katalysatorsystem angepasst, sodass in den Experimenten eine Verweilzeit von 10000 h⁻¹ erreicht wurde. Soweit nicht anders angegeben, ist in den Versuchen zur Sauerstoffentfernung im Folgenden eine Verweilzeit von 10000 h⁻¹ anzunehmen. Alle Versuche wurden auf einem Druckniveau von 1 bar (a) ± 0,5 bar durchgeführt. Die Gaszusammensetzung der Hauptgaskomponenten orientiert sich an den Angaben aus der Literatur und soll der des Kokerei-Gases entsprechen. Tabelle 7 zeigt die in den Untersuchungen verwendeten Konzentrationen der Gaskomponenten. Soweit nicht explizit erwähnt, wurden diese Konzentrationen untersucht. Die Zusammensetzung der Minorkomponenten in Kokereigas hängt vor allem von der Zusammensetzung der verwendeten Kohle ab. Die Angaben zum Anteil der Spurenkomponente Schwefelwasserstoff wurde innerhalb des

Projekt-Konsortiums festgelegt. Die Bezeichnung „Standardgaszusammensetzung“ beschreibt im Folgenden die Gaszusammensetzung aus Tabelle 7 exklusive des Schwefelwasserstoffanteils. Als inertes Füllgas wurde Argon verwendet.

Tabelle 7: Verwendete Gaskonzentration der Einzelkomponenten für die Untersuchungen im Rahmen der Sauerstoffentfernung

Komponente	Konzentration [Vol.-%]
H ₂	60
CH ₄	25
CO	5,5
CO ₂	2,5
H ₂ O (Dampf)	5
O ₂	0,8
H ₂ S	Spuren (100 ppm)

Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 dargestellt. Für die Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Testverfahren verwendet. Im Rahmen der ersten Versuche wurden die Katalysatoren in Light-Off-Versuchen getestet. Die Katalysatorschüttung wurde dazu kontinuierlich mit 2 °C/min auf 550 °C erhitzt. Ziel dieser Untersuchungen war es, Erkenntnisse über die Aktivität der Katalysatoren bei verschiedenen Schüttbetttemperaturen, Gaszusammensetzungen oder Verweilzeiten zu erhalten.

In der weiteren Testung wurden die Katalysatoren bei einer konstanten Zieltemperatur unter stationären Bedingungen untersucht (Langzeitversuche). Diese Untersuchungen sollten Erkenntnisse über die Stabilität der katalytischen Performance der Katalysatorsysteme liefern.

Die Testung des Katalysators A erfolgte ohne eine Vorbehandlung des Katalysators. Im Gegensatz zu den Katalysatoren B und C wurde für Katalysator A zunächst der Einfluss der einzelnen Gaskomponenten H₂, CH₄, CO, CO₂ und H₂O auf die Sauerstoffumsetzung untersucht. Der Einfluss von Schwefelwasserstoff auf den Katalysator A wurde im Rahmen der Langzeitversuche betrachtet.

Tabelle 8: Durchgeführte Versuche im Rahmen der katalytischen Sauerstoffentfernung mit Aluminiumoxid und dem Katalysator A

Versuchs-Nr.	Katalysator	Probenmasse [g]	Sulfidierungszeit [h]	Test ^a	Schüttbetttemperatur [°C]	Gaszusammensetzung ^b							
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	O ₂	H ₂ S	Ar
Exp.1	A1	4,7064	-	R	550 °C, 2 °C/min	-	-	-	X ₂₅	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.2, 5	α-Al ₂ O ₃	17,474	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	-	-	-	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.3	α-Al ₂ O ₃	17,474	-	R	550 °C, 2 °C/min	-	-	-	X ₂₅	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.4	α-Al ₂ O ₃	17,474	-	R	550 °C, 2 °C/min	-	X _{5,5}	-	-	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.6, 12, 14, 16,23	A2	4,700	-	R	550 °C, 2 °C/min	-	X _{5,5}	-	-	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.7	A2	4,700	-	R	550 °C, 2 °C/min	-	-	-	X ₂₅	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.8	A2	4,700	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	-	-	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.9	A2	4,700	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	-	X ₂₅	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.10	A2	4,700	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	-	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.11,13, 18, 21	A2	4,700	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	-	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.15	A-2	4,7000	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.17 ^c	A-2	4,7000	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.19, 22 ^d	A-2	4,7000	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.20	A-2	4,7000	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₁₀	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.24	A-2	4,7000	-	L	250 °C/0,1 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.39	A-3	4,6989	-	L	250 °C/0,1 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}

^a R=Temperaturrampentest (dynamisch), L=Langzeittest (stationär) ; ^b Gaszusammensetzung=H₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O in Vol.-%, O₂ und H₂S in ppm, ^c GHSV=7500 h⁻¹, ^d GHSV=5000 h⁻¹

Tabelle 9: Durchgeführte Versuche im Rahmen der katalytischen Sauerstoffentfernung mit den Katalysatoren B und C

Versuchs-Nr.	Katalysator	Probenmasse [g]	Sulfidierungszeit [h]	Test ^a	Schüttbetttemperatur [°C]	Gaszusammensetzung ^b							
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	O ₂	H ₂ S	Ar
Exp.25-28	B-1	5,0400	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	-	X _{Rest}
Exp.29	B-1	5,0400	3	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.30	B-2	5,0435	3,5	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.31	B-2	5,0435	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.32	B-3	5,0512	2,5	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.33	B-4	5,0495	3,5	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.34	B-5	5,0472	12	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.35	C-1	4,7229	3,5	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.36	B-8	5,0592	12	L	250 °C/0,1 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.38	C-3	4,7267	12	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.40	B-10	5,0565	25	L	250 °C/0,1 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.41	C-4	4,7299	25	L	250 °C/0,1 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.42	C-5	4,7251	24	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}
Exp.44	C-7	4,7274	-	R	550 °C, 2 °C/min	X ₆₀	X _{5,5}	X _{2,5}	X ₂₅	X ₅	X ₈₀₀₀	X ₁₀₀	X _{Rest}

^a R=Temperaturrampentest (dynamisch), L=Langzeittest (stationär) ; ^b Gaszusammensetzung=H₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O in Vol.-%, O₂ und H₂S in ppm, ^c GHSV=7500 h⁻¹, ^d GHSV=5000 h⁻¹

Die Katalysatoren B und C wurden in der Regel in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre vorbehandelt. Die Vorbehandlung diente der Ausbildung von Co-, Ni- und Mo-Sulfiden, die als aktive Phase für eine Sauerstoffumwandlung gelten. Die Vorbehandlung erfolgte nach dem folgenden Prinzip:

1. Erhitzen des Katalysators auf 150 °C in einer H₂/Ar Atmosphäre (Verhältnis 1:1) und einer GHSV von ca. 6000 h⁻¹
2. Schrittweise Zudosierung von H₂S (350 ppm) über einen Zeitraum von 30 min nach dem Erreichen von 150 °C Schüttbetttemperatur, anschließendes Halten der Temperatur für 90 min.

3. Erhöhung der Katalysatortemperatur mit 3 °C/min auf 350 °C und Halten dieser Temperatur für 3,5 h (im Folgenden wird diese Zeit als Sulfidierungszeit bezeichnet)
4. Nach dem Erreichen der vorgesehenen Sulfidierungszeit wird der Katalysator unter Inertgas (Ar, N₂) abgekühlt.

Die Sulfidierungszeit wurde in den Experimenten zwischen 3,5 und 48 h variiert. Als Sulfidierungszeit wurde der Zeitraum bezeichnet, bei dem die Probe einer Temperatur von 350 °C ausgesetzt war.

Tabelle 10: Durchgeführte Vorbehandlungen der Katalysatoren B und C (Sulfidierung ohne anschließenden Versuch)

Nr.	Katalysator	Probenmasse [g]	GHSV	Sulfidierungszeit [h]	Gaszusammensetzung ^a		
					H ₂	H ₂ S	Ar
1	B-7	5,0536	6000	3,5	X ₅₀	X ₃₅₀	X ₅₀
2	C-6	4,7218	6000	13	X ₅₀	X ₃₅₀	X ₅₀
3	B-12	6,002	6000	3,5	X ₅₀	X ₃₅₀	X ₅₀
4	B-13	6,0087	6000	12	X ₅₀	X ₃₅₀	X ₅₀
5	B-14	5,9921	6000	24	X ₅₀	X ₃₅₀	X ₅₀
6	B-15	6,0048	6000	48	X ₅₀	X ₃₅₀	X ₅₀
7	B-17	6,091	6000	3,5	X ₅₀	X ₇₀₀	X ₅₀
8	B-18	6,004	6000	12	X ₅₀	X ₇₀₀	X ₅₀
9	B-19	6,0068	6000	12	-	X ₇₀₀	X ₁₀₀
10	B-20	6,0035	6000	3,5	-	X ₇₀₀	X ₁₀₀
11	B-21	6,0077	6000	24	-	X ₇₀₀	X ₁₀₀
12	B-22	6,0071	6000	24	X ₅₀	X ₇₀₀	X ₅₀
13	B-23	5,9998	1500	12	-	X ₂₅₀₀	X ₁₀₀

^aGaszusammensetzung=H₂ und Ar in Vol.-%, H₂S in ppm

Die sulfidierten Katalysatoren sind im Rahmen der Testung mit den synthetischen Gasen Oxidationsmitteln, wie Sauerstoff, und Reduktionsmitteln, wie Wasserstoff, ausgesetzt. Um die Stabilität der gebildeten Sulfide unter diesen Einflussbedingungen zu untersuchen,

wurden die Katalysatoren sulfidiert und die Desorption von Schwefelwasserstoff sowie gebildetem Wasser in einem TPD-Versuch betrachtet (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Parameter der durchgeführten TPD-Versuche

Nr.	Katalysator	Probenmasse [g]	Versuchs-Nr.	Sulfidierungszeit [h]	Test	Schüttbetttemperatur [°C]
1	B-6	5,0506	TPD-1	-	TPD in H ₂	600 °C; 5 °C/min
2	B-9	5,0592	TPD-2	12	TPD in Ar	700 °C; 5 °C/min
3	A-4	4,0715	TPD-3	12	TPD in H ₂	700 °C; 5 °C/min
4	B-11	5,0413	TPD-4	12	TPD 6500 ppm O ₂ in Ar	700 °C; 5 °C/min

3.6. Synthese höherer Alkohole - Versuchparameter, Katalysatoren und Katalysatorscreening

Die Testung von Katalysatorsystemen stellt einen wesentlichen Schritt in der Entwicklung eines neuen katalytischen Verfahrens dar. In diesem Kapitel werden die Versuchparameter und verwendeten Katalysatoren beschrieben, die in der iterativen Entwicklung eines neuen Katalysatorsystems zu Alkoholsynthese untersucht wurden.

Zunächst wird das ursprünglich verwendete Cu-Co/ZnO/Al₂O₃-Katalysatorsystem (Benchmark_1 bzw. BM_1) kurz erläutert. Dieses System stellt den Entwicklungsstand zu Beginn der Untersuchungen dar. Dieses System wurde in einem vorangegangenen Forschungsprojekt bereits umfangreich untersucht und optimiert (BETSY - Bioethanol aus Synthesegas, BMBF-Fördernummer 64.65.69-EN-2004A).

Im Anschluss werden die durchgeführten Schritte zur Entwicklung eines Co-Cu/C-Katalysators beschrieben. Dieses Katalysatorsystem wurde in Zusammenarbeit mit der *Evonik Resource Efficiency GmbH* entwickelt. Die Präparation sowie Charakterisierung erfolgte durch die *Evonik*. Die Testung und Auswertung der durchgeführten Synthesegasversuche erfolgte im nachfolgenden Schritt bei *Fraunhofer UMSICHT* in Oberhausen.

3.6.1. Benchmark-Katalysator Co-Cu/ZnO/Al₂O₃

Vor Beginn des Vorhabens *Carbon2Chem*[®] wurde durch die Projektpartner *Fraunhofer UMSICHT*, dem Lehrstuhl für Technische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum und der *Evonik Resource Efficiency GmbH* ein Co-Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator (Benchmark_1) für die Synthese von C₂+ Alkoholen entwickelt. In den Veröffentlichungen von *J. Anton et al.* sowie *J. Nebel et al.* wurde dieses System sehr ausführlich beschrieben [90–95].

Der Benchmark_1 wurde vor der Synthese mit 20 Vol.-% H₂ in N₂ bei 350 °C drucklos reduziert. Die Synthese der Alkohole erfolgte bei 280 °C und 60 bar (a). Die Synthesegaszusammensetzung betrug H₂/CO/N₂=2/2/1 und die Katalysatorbelastung 200 ml/g_{Kat.}. Umsatz und Selektivität, die mit dem Benchmark_1 bei diesen Bedingungen erreicht wurden, sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Umsatz und Selektivität des Benchmark_1

CO-Umsatz	4,2 %					
Komponente	S _{CO2}	S _{CH4}	S _{MeOH}	S _{EtOH}	S _{HC}	S _{h.Ox}
Selektivität [%]	41,7	7,5	6,5	10,2	13,2	21,0

Das Benchmark_1-System ist durchaus geeignet, höhere Alkohole zu synthetisieren. Ein zentrales Problem des Benchmarks_1 ist jedoch die hohe Selektivität zu CO₂. Die hohe CO₂-Selektivität ist unter anderem auf den hohen Kupferanteil des Systems zurück zu führen, da Kupfer die Wasser-Shift-Reaktion begünstigt. Um die Selektivität zu CO₂ zu senken und gleichzeitig die Produktivität zu höheren Alkoholen zu steigern, wurde daher im Rahmen des Vorhabens *Carbon2Chem*[®] ein neues Katalysatorsystem entwickelt.

Reproduzierbarkeit des Parallelreaktorsystems

Zu Beginn des Vorhabens wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der einzelnen Reaktoren des Spider-Parallelreaktorsystems nachgewiesen. Abbildung 25 zeigt den ermittelten Umsatz aus CO sowie die Selektivität zu den Produkten.

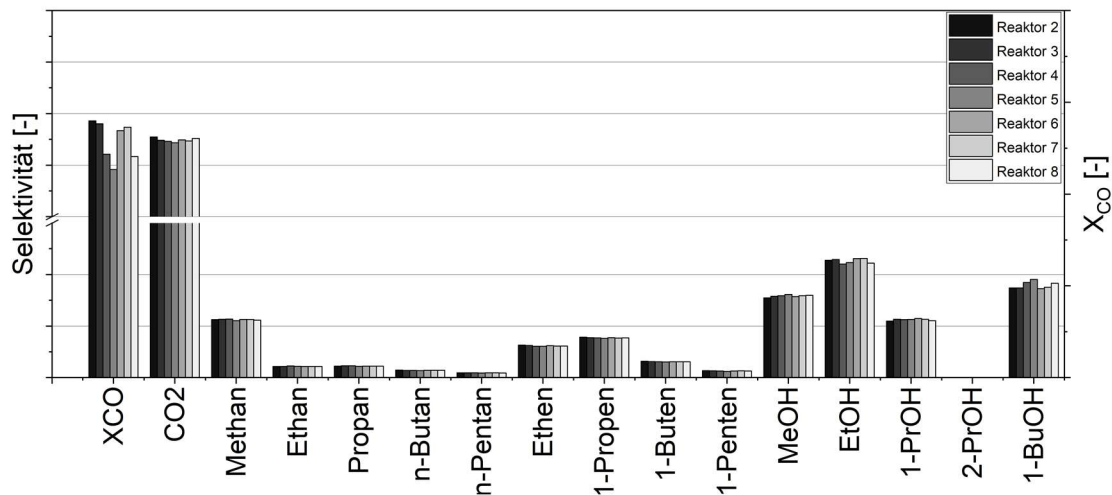


Abbildung 25: Vergleichstest zum Nachweis der Parallelität der Reaktoren des Spider-Versuchssystems

Für den Test befand sich in den Reaktoren 2–8 die gleiche Menge des Katalysators Benchmark_1. Temperatur, Druck und Synthesegasvolumenstrom waren in allen Reaktoren identisch. Reaktor 1 wurde zur Referenz mit einer Schüttung aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ befüllt und diente als Blindvergleich. Da Reaktor 1 aufgrund der Al_2O_3 -Schüttung keinen Umsatz zeigt, ist er in der Abbildung 25 nicht aufgeführt. Der gemessene Umsatz sowie die Selektivität zu den Produkten sind unabhängig vom Reaktor weitgehend identisch. Dies zeigt, dass die Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck etc. in allen Reaktoren mit einer ausreichenden Genauigkeit übereinstimmen.

3.6.2. Entwicklung eines kohlenstoffgeträgerten Co-Cu Katalysatorsystems für die Synthese höherer Alkohole

Das entwickelte Katalysatorsystem wurde auf Grundlage eines kohlenstoffbasierten Trägermaterials durch die *Evonik Resource Efficiency GmbH* hergestellt. Als aktive Materialien wurden Anteile von Kobalt und Kupfer in die Kohlenstoffmatrix eingebracht. Im Rahmen der Präparation wurden folgende Parameter variiert:

- Co-Cu-Verhältnisse,
- Vorbehandlungstemperaturen,
- Vorbehandlungsatmosphären sowie
- Mangananteile.

Insgesamt wurden fünf verschiedene molare Co/Cu-Verhältnisse untersucht. Die Co/Cu-Verhältnisse reichten vom einem reinen Kobalt-Katalysator mit einem entsprechenden

molaren-Verhältnis von (Co/Cu = 1/0), über Mischungen mit Co/Cu = 4/1, 1/1 und 1/4 bis zu einem reinen Kupfer-Katalysator (Co/Cu = 0/1).

Die Katalysatoren wurden nach der Präparation thermisch vorbehandelt. Die Vorbehandlung erfolgte bei 250, 300, 350 oder 400 °C in einer Stickstoff- oder Luft-Atmosphäre. Ein Teil der Katalysatoren wurde mit Mangan dotiert.

Weitere Informationen zum Herstellungsprozess, der Charakterisierung oder weiteren Bestandteilen der Zusammensetzung der kohlenstoffbasierten Katalysatoren wurden seitens der *Evonik Resource Efficiency GmbH* aus Geheimhaltungsgründen nicht bekanntgegeben.

Die Entwicklung und Testung des neuen Katalysatorsystems für höhere Alkohole erfolgte in mehreren Schritten, die im Folgenden als Entwicklungsstufen bezeichnet werden. In den Entwicklungsstufen 1–2 wurde zunächst untersucht, welche Cu/Co-Verhältnisse, in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur und -atmosphäre, das größte Potenzial hinsichtlich der Bildung der Zielprodukte zeigten. In der Entwicklungsstufe 3 wurden die vielversprechendsten Katalysatoren mit unterschiedlichen Mangananteilen dotiert und eine Verweilzeitvariation durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Entwicklungsstufen sowie der zugehörigen Katalysatoren ist im Folgenden aufgeführt.

Entwicklungsstufe 1

Das entwickelte Katalysatorsystem basiert auf einem kohlenstoffbasierten Trägermaterial, in das Kupfer und Kobalt eingebracht ist. In der ersten Entwicklungsstufe wurden fünf verschiedene molare Cu/Co-Verhältnisse untersucht. Die betrachteten Katalysatoren sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die thermische Vorbehandlung der Katalysatoren erfolgte bei 250 bzw. 400 °C und wurde in Luft- oder N₂-Atmosphäre durchgeführt. In Entwicklungsstufe 1 wurden 20 Katalysatoren in vier Versuchskampagnen untersucht. Die Bezeichnung hat mit nachfolgender Zahlenfolge ist historisch bedingt. HAS bzw. has bedeutet höhere Alkohol-Synthese, die dazugehörige Zahlenfolge beschreibt die Nummer der Versuchskampagne. Die Probenbezeichnung wurde durch die *Evonik Resource Efficiency GmbH* festgelegt und dient der eindeutigen Identifizierung der Katalysatoren.

Nachfolgend sind die Reduzierungs- und Synthesebedingungen aufgeführt.

Reduzierung:

- 250 °C mit 2 °C/min
- Atmosphärendruck
- 20 ml_n/min je Reaktor
- 20 / 80 – H₂ / N₂
über 16 Stunden

Synthese:

- 280 °C mit 2 °C/min
- 60 bar
- 40 ml_n/min je Reaktor
- 40 / 40 / 20 – H₂ / CO / N₂ von 0–140 Stunden

Um stabile Messergebnisse zu erreichen, wurden die Katalysatoren über 140 Stunden unter konstanten Synthesebedingungen eingefahren. Druck, Temperatur und Volumenströme waren in den Reaktoren identisch. In einer Versuchskampagne wurden sechs Reaktoren mit jeweils 50 mg Katalysator befüllt. Um die Temperaturverteilung im Katalysatorbett zu verbessern, wurden 50 mg Katalysator mit jeweils 150 mg α -Aluminiumoxid verdünnt. Der siebte Reaktor wurde mit 150 mg α -Aluminiumoxid befüllt und diente als Blindvergleich. Im achten Reaktor befanden sich 200 mg des Benchmarks_1. Die Messergebnisse des Benchmarks_1 dienten zur Kontrolle des Versuchs, indem sie als Standard in jeder Versuchsreihe mit gemessen wurden. Da dieses System bereits weitgehend untersucht wurde, liegen viele Messdaten über das Reaktionsverhalten vor. Zudem konnte durch identische Messergebnisse des Benchmarks_1 in unterschiedlichen Versuchskampagnen gezeigt werden, dass nicht nur die Ergebnisse der Katalysatoren innerhalb eines Versuches vergleichbar sind, sondern auch die Ergebnisse unterschiedlicher Versuchskampagnen. Der Benchmark_1 diente somit als Referenzkatalysator.

Tabelle 13: Übersicht der Katalysatoren der Entwicklungsstufe 1; Cu/Co-Verhältnis = 1/0, 4/1, 1/1, 1/4 und 0/1; keine Dotierung; Temperatur der thermischen Vorbehandlung 250 °C & 400 °C unter Luft & N₂; 50 mg Katalysator verdünnt mit 150 mg α -Aluminiumoxid

Molverhältnis Co/Cu	Ternäre Dotierung	Probenbezeichnung	Vorbehandlung	Versuch
1/0	Keine Dotierung	E-Kat_12_P02	400 °C Luft	has_14
		E-Kat_12_P03	400 °C N ₂	has_14
		E-Kat_12_P04	250 °C Luft	has_14
		E-Kat_12_P05	250 °C N ₂	has_14
4/1		E-Kat_15_P01	400 °C Luft	has_14
		E-Kat_15_P02	400 °C N ₂	has_14
		E-Kat_15_P03	250 °C Luft	has_15
		E-Kat_15_P04	250 °C N ₂	has_15
1/1		E-Kat_16_P01	400 °C Luft	has_12
		E-Kat_16_P02	400 °C N ₂	has_12
		E-Kat_16_P03	250 °C Luft	has_12
		E-Kat_16_P04	250 °C N ₂	has_12
1/4		E-Kat_19_P01	400 °C Luft	has_15
		E-Kat_19_P02	400 °C N ₂	has_15
		E-Kat_19_P03	250 °C Luft	has_15
		E-Kat_19_P04	250 °C N ₂	has_15
0/1		E-Kat_20_P01	400 °C Luft	has_13
		E-Kat_20_P02	400 °C N ₂	has_13
		E-Kat_20_P03	250 °C Luft	has_13
		E-Kat_20_P04	250 °C N ₂	has_13

Entwicklungsstufe 2

Vor Beginn der Untersuchungen in der Entwicklungsstufe 2 wurde die Säulenschaltung des Gaschromatographen verändert. Durch die Nutzung einer neuen Kapillarsäule war es nun möglich, Alkane und Alkene voneinander zu trennen und einzeln zu quantifizieren. Näheres zu den verwendeten Säulen ist im Kapitel 3.2.3 zu finden.

In der Entwicklungsstufe 1 zeigte sich, dass die Temperatur der thermischen Vorbehandlung einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität sowie die Umsätze der Katalysatoren besitzt. Um dies genauer zu untersuchen, wurden neue Katalysatoren hergestellt, die bei 300 °C bzw. 350 °C thermisch vorbehandelt wurden. Diese Temperaturen liegen

zwischen den bisher untersuchten Temperaturen der Vorbehandlung. Die Co/Cu-Verhältnisse waren identisch zur Entwicklungsstufe 1. Der Katalysator mit einem Co/Cu-Verhältnis von 0/1 wurde nicht weiter betrachtet, da dieses System eine zu geringe Aktivität aufwies.

Die in der Entwicklungsstufe 1 in Luft oder N₂ thermisch vorbehandelten Proben zeigten im Rahmen der Testung keine Unterschiede, sodass alle weiteren Katalysatoren in der Entwicklungsstufe 2 und folgend in Luft thermisch vorbehandelt wurden.

In der Entwicklungsstufe 2 wurden acht Katalysatoren in zwei Versuchskampagnen untersucht. Die Reduktions- und Synthesebedingungen entsprechen denen der Entwicklungsstufe 1. Die verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Um stabile Messergebnisse zu erreichen, wurden die Katalysatoren über 140 Stunden unter konstanten Synthesebedingungen eingefahren. Druck, Temperatur und Volumenströme waren in den Reaktoren identisch. Sechs Reaktoren wurden mit jeweils 50 mg Katalysator und 150 mg α -Aluminiumoxid zur Verdünnung befüllt. Die Reaktoren sieben und acht wurden mit 150 mg α -Aluminiumoxid bzw. 200 mg Benchmark_1 befüllt.

Tabelle 14: Übersicht der Katalysatoren der Entwicklungsstufe 2; Cu/Co-Verhältnis = 1/0, 4/1, 1/1, 1/4; keine Dotierung; Temperatur der thermischen Vorbehandlung 300 °C & 350 °C in Luft; 50 mg Katalysator verdünnt mit 150 mg α -Aluminiumoxid

Molverhältnis Co/Cu	Ternäre Dotierung mit Mangan	Probenbezeichnung	Vorbehandlung	Versuch
1/0	Keine Dotierung	CPC 9/3097	300 °C Luft	has_19
		CPC 9/3098	350 °C Luft	has_19
1/1		CPC 9/3099	300 °C Luft	has_19
		CPC 9/3100	350 °C Luft	has_19
1/4		CPC 9/3101	300 °C Luft	has_20
		CPC 9/3102	350 °C Luft	has_20
4/1		CPC 9/3103	300 °C Luft	has_20
		CPC 9/3104	350 °C Luft	has_20

Entwicklungsstufe 3

Die Ergebnisse aus Entwicklungsstufe 1 und 2 zeigten, dass die Katalysatoren mit einem Co/Cu-Verhältnis von 1/0 bzw. 4/1 und einer Temperatur von 300 °C bzw. 350 °C während der thermischen Vorbehandlung das größte Potenzial für die Synthese höherer Alkohole besitzen. Diese Katalysatoren wurden daraufhin mit Mangananteilen zwischen 0 und

3 Gew.-% dotiert. In der Entwicklungsstufe 3 wurden zwölf Katalysatoren in drei Versuchskampagnen untersucht. Die Reduktions- und Synthesebedingungen entsprechen denen der Entwicklungsstufe 1 und 2. Die verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Um stabile Messergebnisse zu erreichen, wurden die Katalysatoren über 140 Stunden unter konstanten Synthesebedingungen eingefahren. Druck, Temperatur und Volumenströme waren in den Reaktoren identisch. Sechs Reaktoren wurden mit jeweils 50 mg Katalysator und 150 mg α -Aluminiumoxid zur Verdünnung befüllt. Der Reaktor 7 wurde mit 150 mg α -Aluminiumoxid befüllt. Reaktor 8 wurde mit 50 mg des Katalysators CPC 9/3098, welcher mit 150 mg α -Aluminiumoxid verdünnt wurde, befüllt. Der Katalysator CPC 9/3098 zeigte in Entwicklungsstufe 1 und 2 das größte Potenzial und ersetzt in Entwicklungsstufe 3 den Benchmark_1 als Referenzkatalysator.

Tabelle 15: Übersicht der Katalysatoren der Entwicklungsstufe 3; Cu/Co-Verhältnis = 1/0, 4/1; Mangan Dotierung mit 0–3 Gew.-%; Temperatur der thermischen Vorbehandlung 300 °C & 350 °C in Luft; 50 mg Katalysator verdünnt mit 150 mg α -Aluminiumoxid

Molverhältnis Co/Cu	Ternäre Dotierung mit Mangan	Probenbezeichnung	Vorbehandlung	Versuch
4/1	0,5 Gew.-%	CPC 9/3122	300 °C Luft	has_23
		CPC 9/3123	350 °C Luft	has_24
4/1	1,0 Gew.-%	CPC 9/3124	300 °C Luft	has_25
		CPC 9/3125	350 °C Luft	has_24
4/1	2,0 Gew.-%	CPC 9/3126	300 °C Luft	has_24
		CPC 9/3127	350 °C Luft	has_24
4/1	3,0 Gew.-%	CPC 9/3128	300 °C Luft	has_25
		CPC 9/3129	350 °C Luft	has_25
1/0	1,0 Gew.-%	CPC 9/3130	300 °C Luft	has_25
		CPC 9/3131	350 °C Luft	has_23
1/0	3,0 Gew.-%	CPC 9/3132	300 °C Luft	has_23
		CPC 9/3133	350 °C Luft	has_23

Im Vergleich der dotierten Katalysatoren zeigten diejenigen mit einem Cu/Co-Verhältnis von 1/4 die vielversprechendsten Ergebnisse. Mit sechs dieser dotierten Katalysatoren wurde in einer Versuchskampagne eine Verweilzeitvariation durchgeführt. Als Referenzkatalysator wurden in diesem Versuch 200 mg des Benchmarks_1 genutzt. Die Katalysatoren aus der Verweilzeitvariation sind in Tabelle 16 aufgeführt. Für die Verweilzeitvariation wurde der Fluss in den Reaktoren nach einer Einfahrphase von 140 Stunden in drei

Schritten jeweils halbiert. Beim bisher genutzten Fluss von 40 ml_n/min pro Reaktor wäre der Fluss von 5 ml_n/min in der letzten Stufe der Verweilzeitvariation zu gering, um eine Probenahme unter den technischen Möglichkeiten des Katalysatorversuchsstandes durchzuführen. Um die Katalysatorbelastung im Vergleich zu den Anfangsbedingungen der vorangegangenen Versuche konstant zu halten und den Volumenstrom im Rahmen der Verweilzeitvariation dennoch weit genug reduzieren zu können, wurde die Katalysatormasse sowie der Fluss in sechs Reaktoren von 50 mg auf 100 mg verdoppelt und wurde mit 100 mg α -Aluminiumoxid verdünnt. Die Reaktoren 7 und 8 wurden mit 150 mg α -Aluminiumoxid bzw. 200 mg Benchmark_1 befüllt.

Nachfolgend sind die Reduzierungs- und Synthesebedingungen aufgeführt.

Reduzierung:

- 250 °C mit 2 °C/h
- Atmosphärendruck
- 20 ml_n/min je Reaktor
- 20 / 80 – H₂ / N₂
über 16 Stunden

Synthese:

- 280 °C mit 2 °C/h
- 60 bar
- 80 ml_n/min je Reaktor von 0–140 Stunden
- 40 ml_n/min je Reaktor von 140–160 Stunden
- 20 ml_n/min je Reaktor von 160–230 Stunden
- 10 ml_n/min je Reaktor von 230–290 Stunden
- 40 / 40 / 20 – H₂ / CO / N₂

Tabelle 16: Übersicht der Katalysatoren zur Verweilzeitvariation, Co/Cu-Verhältnis = 4/1 mit Mangan Dotierung, Temperatur der thermischen Vorbehandlung 300 °C & 350 °C unter Luft, 100 mg Katalysator verdünnt mit 100 mg α -Aluminiumoxid

Molverhältnis Co/Cu	Ternäre Dotierung mit Mangan	Probenbezeichnung	Vorbehandlung	Versuch
4/1	1,0 Gew.-%	CPC 9/3124	300 °C Luft	has_26
	1,0 Gew.-%	CPC 9/3125	350 °C Luft	has_26
4/1	2,0 Gew.-%	CPC 9/3126	300 °C Luft	has_26
	2,0 Gew.-%	CPC 9/3127	350 °C Luft	has_26
4/1	3,0 Gew.-%	CPC 9/3128	300 °C Luft	has_26
	3,0 Gew.-%	CPC 9/3129	350 °C Luft	has_26

4. Ergebnisse und Diskussion - Katalytische Sauerstoffentfernung

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen der katalytischen Sauerstoffentfernung dargestellt und diskutiert. Es werden zunächst die Ergebnisse der Platin-, Nickel-Molybdän- und Kobalt-Molybdän-Katalysatoren separat betrachtet. Im Anschluss werden die Katalysatoren hinsichtlich ihrer Performance untereinander verglichen.

Nachfolgend gilt für durchgeführte Versuche, wenn nicht weiter beschrieben:

- GHSV = 10000 h⁻¹
- Druck = 1 bar (a) ± 0,5 bar
- Die Konzentration der einzelnen Gaskomponenten lautet:

60 Vol.-% H₂, 25 Vol.-% CH₄, 5,5 Vol.-% CO, 2,5 Vol.-% CO₂, 5 Vol.-% H₂O, 0,8 Vol.-% O₂ und 100 ppm H₂S (siehe Tabelle 7). Als Füllgas wurde Argon genutzt.
- Die Bezeichnung „Standardgaszusammensetzung“ entspricht der vorhergenannten Gaszusammensetzung ohne Schwefelwasserstoff.
- Die Schüttbetttemperatur (Temperatur_{Schüttung}) entspricht der Temperatur, die axial mittig in der Katalysatorschüttung bestimmt wurde.

4.1. Blindwertbestimmung

Im Rahmen der Blindwertbestimmung wurden Kugeln aus α -Al₂O₃ mit einem Durchmesser von 2,5–3 mm genutzt. Die Gaskomponenten Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid wurden unabhängig voneinander untersucht. Dazu wurde jeweils eine Komponente zusammen mit 8000 ppm Sauerstoff in Argon aufgegeben. Die Temperatur der Katalysatorschüttung wurde mit 2 °C/min auf 550 °C erhöht.

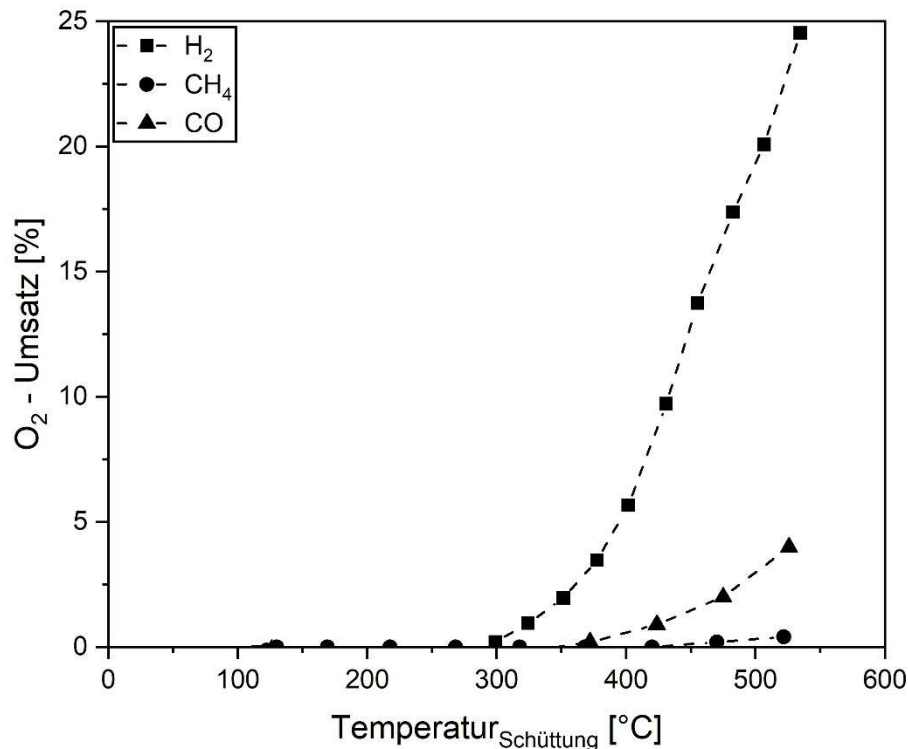


Abbildung 26: Blindwertbestimmung (Sauerstoff-Blindumsatz) mit H₂/O₂-, CH₄/O₂- und CO/O₂-Mischungen an α -Al₂O₃-Kugeln über einen Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

In Abbildung 26 ist der Sauerstoffumsatz über die Temperatur in der Mitte der α -Al₂O₃-Schüttung aufgetragen. Eine Blindaktivität ist ab einer Temperatur von 300 °C festzustellen. Ohne Katalysator ist Wasserstoff die aktivste Komponente. Wasserstoff erreicht bei 550 °C_{Wt} einen Umsatz von ca. 25 %. Dieser liegt deutlich über den Umsätzen, die mit CO (4 %) bzw. CH₄ (>1 %) erreicht werden.

4.2. Testung Katalysator A

Einzelgaskomponenten-Untersuchungen

Um ein Verständnis über das Reaktionsnetzwerk zu erhalten, wurden zunächst Untersuchungen mit Katalysator A und Einzelgasen durchgeführt. Abbildung 27 zeigt anhand der Light-Off-Kurven den Sauerstoffumsatz in Abhängigkeit der Temperatur in der Katalysatorschüttung. Die Gaskomponenten Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid wurden unabhängig voneinander untersucht. Die Konzentration der Einzelkomponenten entspricht der aus der Standardgaszusammensetzung. Es wurde jeweils eine Komponente mit 8000 ppm Sauerstoff in Argon aufgegeben. Die Temperatur wurde mit 2 °C pro Minute von ca. 25 °C Raumtemperatur auf 550 °C erhöht.

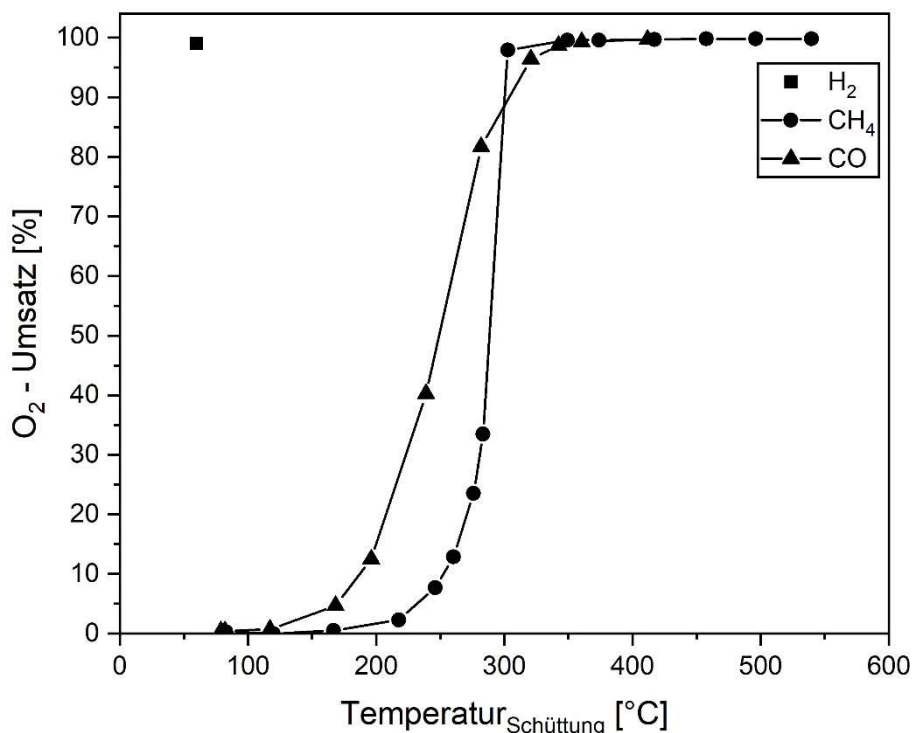


Abbildung 27: Sauerstoffumsatz mit H₂/O₂-, CH₄/O₂- und CO/O₂-Mischungen für Katalysator A in einen Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

Es bestätigt sich der Trend, der in der Bildwertbestimmung zu erkennen war. Wasserstoff ist die aktivste Komponente. Bei ca. 25 °C Raumtemperatur wird bereits ein Umsatz von 100 % erreicht. Durch die exotherme Reaktion betrug die Temperatur in der Schüttung zu diesem Zeitpunkt ca. 80 °C. Eine Light-Off-Kurve für niedrigere Temperaturen konnte nicht erstellt werden, da die Möglichkeit einer Kühlung des Reaktors auf niedrigere Temperaturen technisch nicht gegeben war.

Die Light-Off-Kurven von CO und CH₄ liegen bei höheren Temperaturen im Vergleich zur Messung mit H₂. Die Anspringtemperatur für den Umsatz von CO liegt bei ca. 120 °C und die von CH₄ bei etwa 180 °C. Ein Umsatz von 100 % wird mit CH₄ und CO bei etwa 300 °C bzw. 350 °C erreicht. Die Reaktionsenthalpie der Oxidation von CH₄ liegt 3- bis 4-mal höher als die von H₂ und CO. Die höhere, durch die negativere Reaktionsenthalpie bedingte, gebildete Reaktionswärme bei CH₄ führt daher zu einem steileren Anstieg der Kurve mit zunehmendem Umsatz.

Bei den Untersuchungen am TomCat-Versuchsstand wurden ermittelte Stoffdaten oder Kennzahlen in Bezug gesetzt zur Temperatur in der Katalysatorschüttung. Die Schüttbetttemperatur wurde axial und radial mittig in der Katalysatorschüttung bestimmt. Dazu wurde ein ¼-Zoll-Tauchrohr durch die Schüttung geführt und ein Thermoelement im Tauchrohr auf Höhe der Schüttungsmitte platziert. Um nachzuweisen, dass diese Temperatur in di-

rektem Bezug zu den oben genannten Daten gesetzt werden kann, wurde der Sauerstoffumsatz in einem Light-Off-Versuch während der Aufheizphase sowie während des Abkühlens aufgezeichnet. Das verwendete Gasgemisch bestand aus 5,5 Vol.-% CO mit 8000 ppm O₂ in Argon. Die Ergebnisse sind in den Graphen von Abbildung 28 gezeigt.

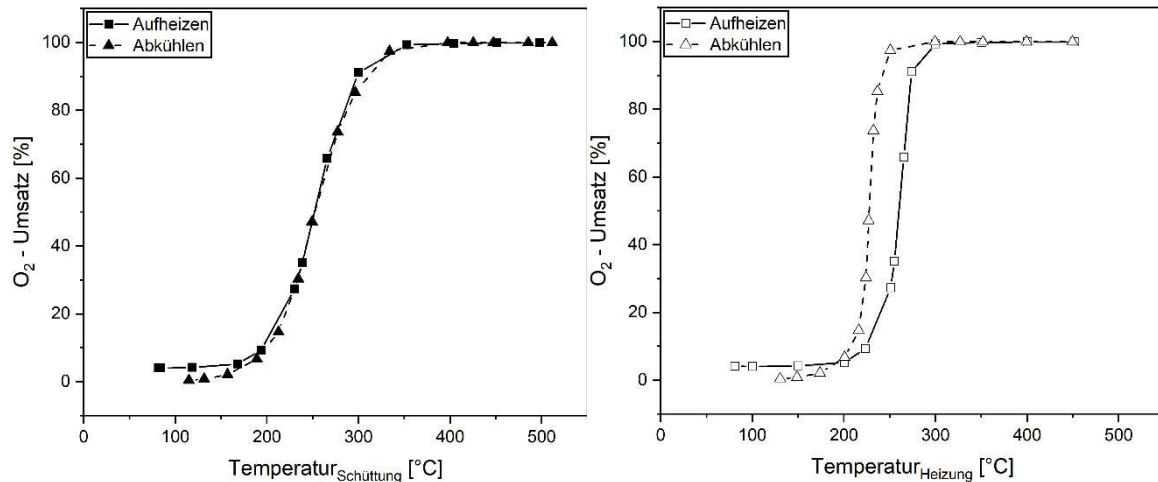


Abbildung 28: Hysterese Versuche zum Sauerstoffumsatz mit einer CO/O₂-Mischung in Abhängigkeit der Schüttbetttemperatur (links) und der Temperatur der Reaktorheizung (rechts). Die Temperatur wurde von 50–550 °C mit einer Temperaturrampe von 2 °C/min erhöht.

Im linken Graphen wurde der O₂-Umsatz in Abhängigkeit der Schüttbetttemperatur aufgezeichnet und im rechten Graphen in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktorheizungszone um das Katalysatorbett. Es zeigt sich, dass die Verläufe der Kurven des Sauerstoffumsatzes während des Aufheizens bzw. Abkühlens übereinstimmen, wenn dieser über die Schüttbetttemperatur aufgetragen wird. Die gemessene Schüttbetttemperatur steht somit in direktem Bezug zum Umsatz. Dies ist nicht der Fall, wenn die Temperatur mit der Reaktorheizungszone in Bezug gesetzt wird. Der Grund dafür ist ein Unterschied zwischen der Temperatur der Reaktorheizung und der Schüttung. Verursacht wird dies zum einen durch den Einfluss der Wärmeleitung von der Heizung zur Katalysatorschüttung. Zum anderen beeinflusst die Reaktion die Temperatur unmittelbar in der Katalysatorschüttung. Eine Oxidationsreaktion, wie sie im Fall der Sauerstoffumwandlung vorliegt, erhöht die Temperatur der Katalysatorschüttung. Aus diesem Grund wurde für alle Untersuchungen am TomCat-Versuchstand die Temperatur in der Mitte der Katalysatorschüttung als Bezugsgröße gewählt.

Mehrkomponenten-Untersuchungen

Im Folgenden wurde die Anzahl der Komponenten im Feedgas schrittweise erhöht. Zunächst wurde eine Gasmischung bestehend aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Sauer-

stoff untersucht. Die Konzentration der einzelnen Gaskomponenten orientiert sich an denen aus der Standardgaszusammensetzung. Abbildung 29 zeigt den Sauerstoffumsatz der Einzelgase H_2 , CH_4 und CO zusammen mit einer Mischung aus CO und H_2 in Abhängigkeit von der Schüttbetttemperatur. Die Light-Off-Kurve der CO/H_2 -Mischung liegt zwischen denen von reinem H_2 und CO . Die Anspringtemperatur liegt bei $100\text{ }^\circ\text{C}$. Ein Umsatz von 100% wird bei etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht.

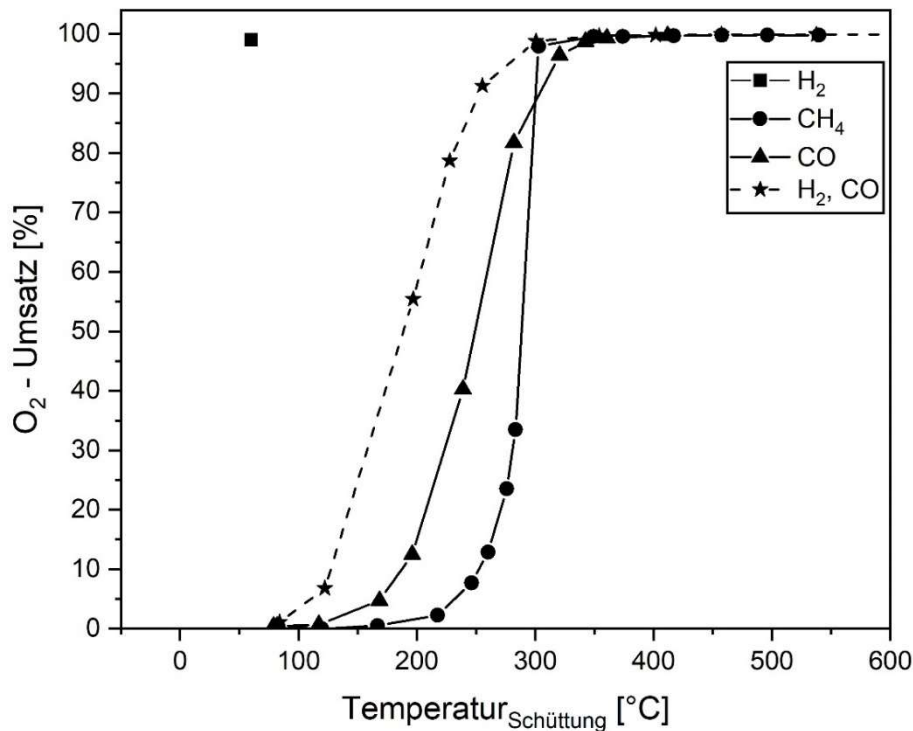


Abbildung 29: Einfluss von H_2/O_2 -, CH_4/O_2 -, CO/O_2 - und $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ -Mischungen auf den Sauerstoffumsatz am Katalysator A in einem Temperaturbereich von $50\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Temperaturrampe von $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Die Steigung der Light-Off-Kurve der Mischung aus H_2 und CO verläuft ähnlich der von reinem CO . Aus der Verschiebung der Light-Off-Kurve eines CO/H_2 -Gemisches zu höheren Temperaturen im Vergleich zu reinem Wasserstoff kann geschlussfolgert werden, dass CO eine reaktionshemmende Wirkung in Bezug auf die Wasserstoffoxidation besitzt. Anzunehmen ist, dass eine reversible Adsorption von CO an der Platinoberfläche des Katalysators vorliegt. Die Intensität der CO -Adsorption nimmt mit zunehmender Temperatur und abnehmendem CO -Partialdruck ab. Ein Anstieg der Temperatur führt zu einer Desorption von CO von der Katalysatoroberfläche. Die analoge Steigung der Light-Off-Kurve von CO im Vergleich zur CO/H_2 -Mischung bestätigt die Annahme, dass CO die reaktionsbestimmende Komponente zu sein scheint. Die Anspringtemperatur von reinem CO liegt rund $50\text{ }^\circ\text{C}$ höher als die der Mischung. Dies lässt sich wie folgt erklären: CO desorbiert ab einer Temperatur von ca. $90\text{ }^\circ\text{C}_{\text{Schütt}}$ von der Platinoberfläche des Katalysators und gibt

dabei die zuvor blockierten aktiven Zentren für die Wasserstoffadsorption frei. Die stattfindende Wasserstoffoxidation stellt zusätzliche Reaktionswärme bereit, welche die CO-Desorption weiter vorantreibt. Wie leicht CO von der Platinoberfläche desorbiert, ist abhängig von der Oberflächenstruktur. Zunächst desorbiert schwach gebundenes CO von Terrassenoberflächen. Erst bei höherem Energieeintrag, sprich höheren Temperaturen, desorbiert CO dann von Stufen- und Kantenatomen [40]. Dies erklärt, warum die Reaktion von Wasserstoff nicht zu einem steileren Anstieg der Light-Off-Kurve des Gemisches im Vergleich zu reinem CO führt.

In einem nächsten Schritt wurde die Gasmatrix um CO_2 erweitert und verschiedene Mischungen aus Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erstellt. Die Sauerstoffkonzentration betrug in jedem Gemisch 8000 ppm.

Abbildung 30 zeigt den Sauerstoffumsatz dieser Mischungen in Abhängigkeit der Schüttbetttemperatur.

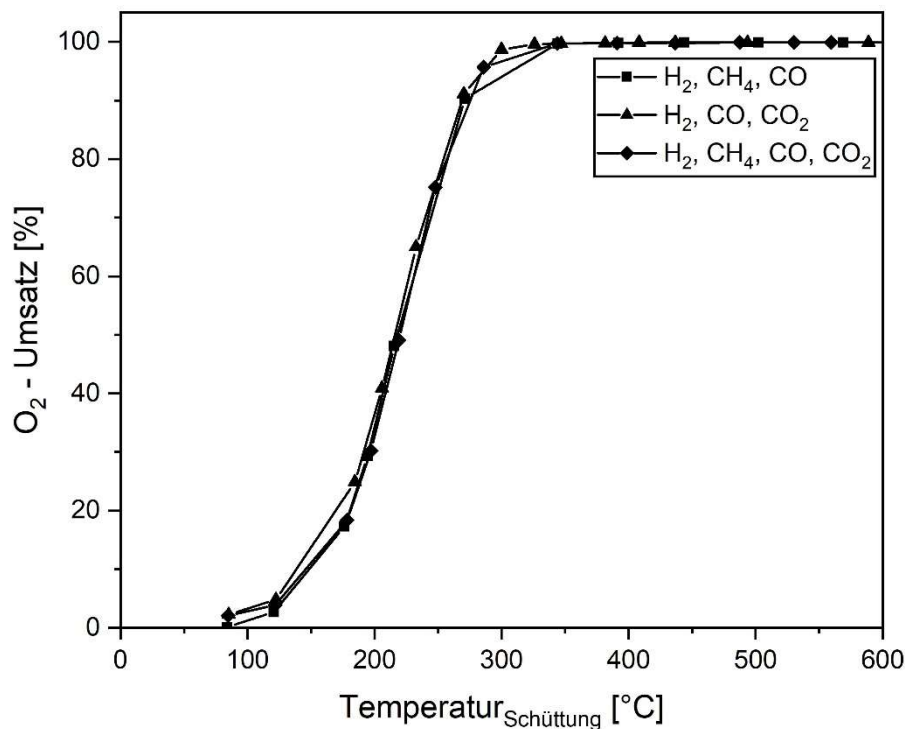


Abbildung 30: Einfluss von CH_4 und/oder CO_2 mit H_2/O_2 - bzw. $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ -Mischungen auf den Sauerstoffumsatz am Katalysator A in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

Es ist zu erkennen, dass eine Erweiterung der Gasmatrix um Kohlendioxid und/oder Methan zu keiner nennenswerten Änderung der Verläufe der Light-Off-Kurven führt. Es ist daher anzunehmen, dass Methan und Kohlendioxid bei den vorliegenden Bedingungen keinen ausschlaggebenden Einfluss auf den Sauerstoffumsatz besitzen und keine konkurrierende Adsorption dieser Komponenten auf der Platinoberfläche erfolgt.

Um einen Einblick in das Reaktionsnetzwerk zu erlangen, wurde die Veränderung der Konzentration der Einsatzstoffe über die Temperatur aufgezeichnet. Die Gaszusammensetzung entspricht der Standardgaszusammensetzung ohne Wasser. In Abbildung 31 ist der Sauerstoffumsatz (links) sowie die Änderung der Konzentrationen aller Einzelkomponenten relativ zum jeweiligen Ausgangswert (rechts) über die Schüttbetttemperatur aufgetragen. Die Abbildung lässt sich anhand der vorliegenden Reaktionen in drei Bereiche aufteilen.

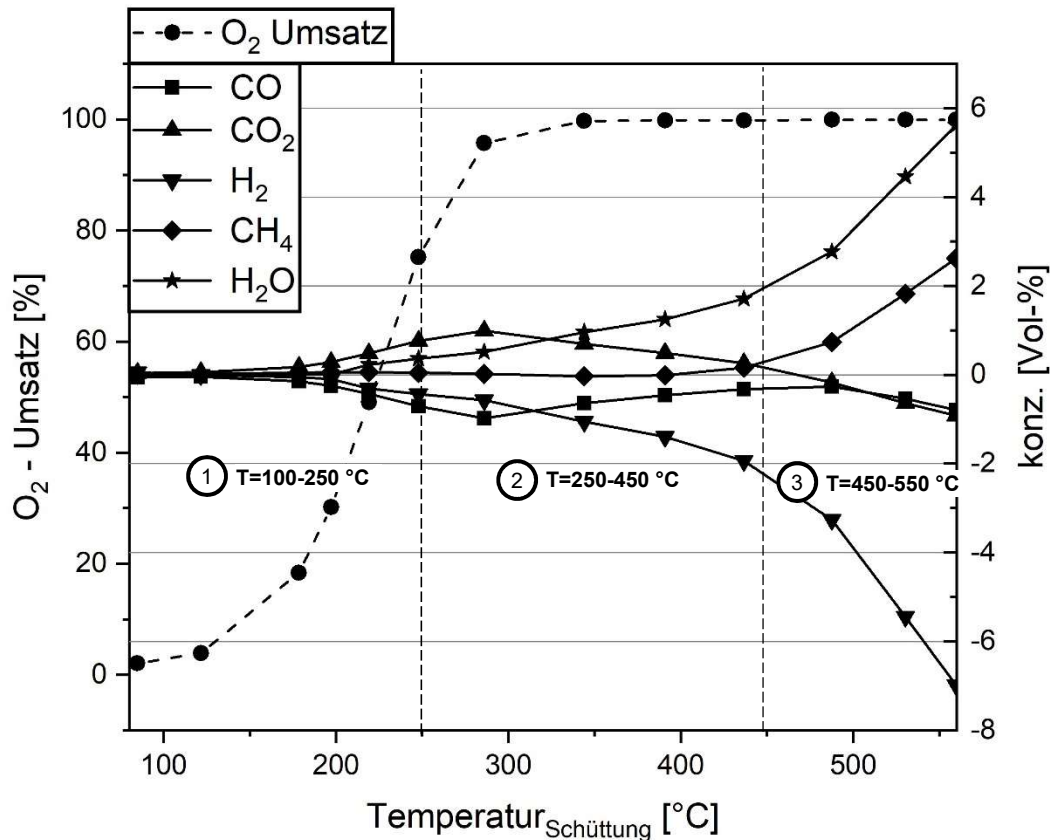
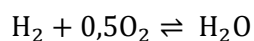


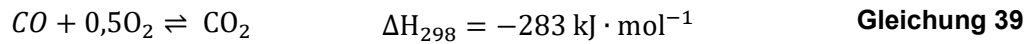
Abbildung 31: Änderung der Standardgaszusammensetzung nach dem Katalysator A in Abhängigkeit der Schüttbetttemperatur

Bereich 1 beschreibt ein Temperaturfenster bis 250 °C. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration von CO und H₂ ab einer Temperatur von 150 °C abnehmen. Gleichzeitig steigt der Anteil an CO₂ und Wasser. Die simultane Bildung beider Produkte lässt auf eine parallel ablaufende Wasserstoff- und Kohlenmonoxidoxidation schließen. Sowohl die Oxidation von Wasserstoff- als auch Kohlenmonoxid finden nach dem *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* an der Katalysatoroberfläche statt [96]. Der größere Verbrauch an CO und die größere Menge gebildeten CO₂ bestätigen die Annahme, dass adsorbiertes CO den reaktiveren Wasserstoff verdrängt und bevorzugt an der Platinoberfläche umgesetzt wird.

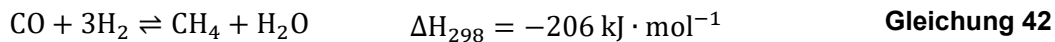
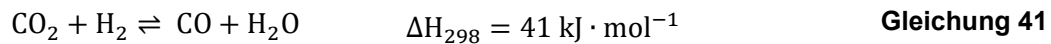
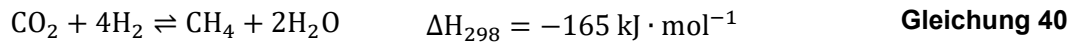


$$\Delta H_{298} = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gleichung 38



Bereich 2 beschreibt den Temperaturbereich von 250–450 °C. Aufgrund des großen Wasserstoffüberschusses beginnen bei erhöhter Temperatur die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion, die umgekehrte Dampfreformierung und die Methanreformierung. Die Sauerstoffumsetzung ist bis zu einer Temperatur von 300 °C annähernd vollständig.



Bereich 3 zeigt den Temperaturbereich von 450–550 °C. Der Trend aus Bereich 2 setzt sich in Bereich 3 fort. Insbesondere die Verhältnisse der Wasser- und Methankonzentration zu der Wasserstoffkonzentration zeigen, dass die Dampfreformierung und die Methanreformierung die dominierenden Reaktionen zu sein scheinen.

Eine genaue Eingrenzung der Temperaturbereiche sowie das Ausmaß der Reaktionen kann anhand der Messergebnisse nicht getroffen werden, da sich die Reaktionen teilweise gegenseitig beeinflussen.

Einfluss von Wasser

Der Einfluss von Wasser wird in vielen katalytischen Reaktionen betrachtet, da es häufig einen großen Einfluss auf die katalytische Performance besitzt [97]. In Koksofengas liegt Wasser mit ca. 5 Vol.-% vor und zählt damit zu den Hauptkomponenten. Im Folgenden wurde der Einfluss unterschiedlicher Wasserkonzentrationen auf den Platinkatalysator untersucht. Der Wasseranteil wurde zwischen 0 und 10 Vol.-% variiert. Der Anteil der verbleibenden Gaszusammensetzung orientiert sich an der Standardgaszusammensetzung. Abbildung 32 zeigt den Sauerstoffumsatz im Rahmen unterschiedlicher Light-Off-Versuche mit 0,5 und 10 Vol.-% Wasser im Feedgas.

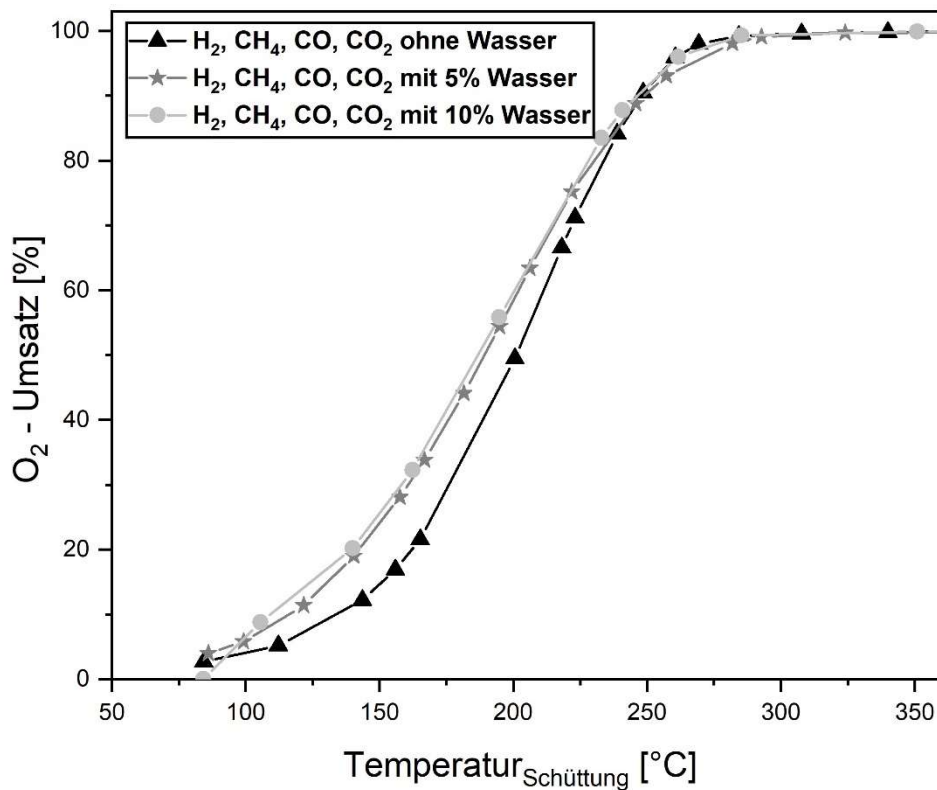


Abbildung 32: Einflusss von 0, 5 und 10 Vol.-% Wasserdampf im Gasstrom auf Sauerstoffumsatz für Katalysator A in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

Es ist zu erkennen, dass ein Anstieg der Wasserkonzentration von 0 auf 5 Vol.-% zu einem Anstieg des Sauerstoffumsatzes führt. Dieser Anstieg ist insbesondere bis zu einem Umsatz von ca. 80 % festzustellen. Eine Erhöhung der Wasserkonzentration im Feedgas auf 10 Vol.-% führt zu keiner weiteren Steigerung des Umsatzes. Die Umsatzkurve von 5 und 10 Vol.-% Wasser liegen nah beieinander. Ein Abklingen des Umsatzes ist nicht zu erkennen.

In der Literatur wird häufig eine reaktionshemmende Wirkung beobachtet, sobald Wasser im System vorhanden ist. Für Edelmetallsysteme wurde berichtet, dass Wasser die Oxidationsreaktion unterdrückt und somit die Aktivität herabsetzt [25]. Nach *Nibbelke et al.* wird die Oxidation von Kohlenmonoxid verstärkt, sobald Wasser im System ist [98]. Dies wurde für Systeme untersucht, in denen der Partialdruck des Wassers unterhalb von 1 kPa lag. Ursächlich dafür ist, dass Wasser die Bildung und Stabilisierung von OH-Spezies an der Oberfläche durch Wasserstoffbrückenbindungen verstärkt. Insbesondere in wasserstoffreichen Gasgemischen reagieren OH-Gruppen bevorzugt mit Kohlenmonoxid. Die Anwesenheit von Wasser fördert somit die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid an Edelmetallkatalysatoren, was auch durch die vorliegende Messreihe bestätigt werden konnte.

Verweilzeitvariation

Eine Möglichkeit, den Umsatz in einer späteren technischen Anwendung zu beeinflussen, ist die Änderung der Raumgeschwindigkeit (GHSV). Hierfür wurde die Raumgeschwindigkeit im Rahmen der Untersuchungen zwischen 5000 h^{-1} und 10000 h^{-1} variiert. Der Gasvolumenstrom wurde dazu schrittweise reduziert, während die Katalysatormasse unverändert blieb.

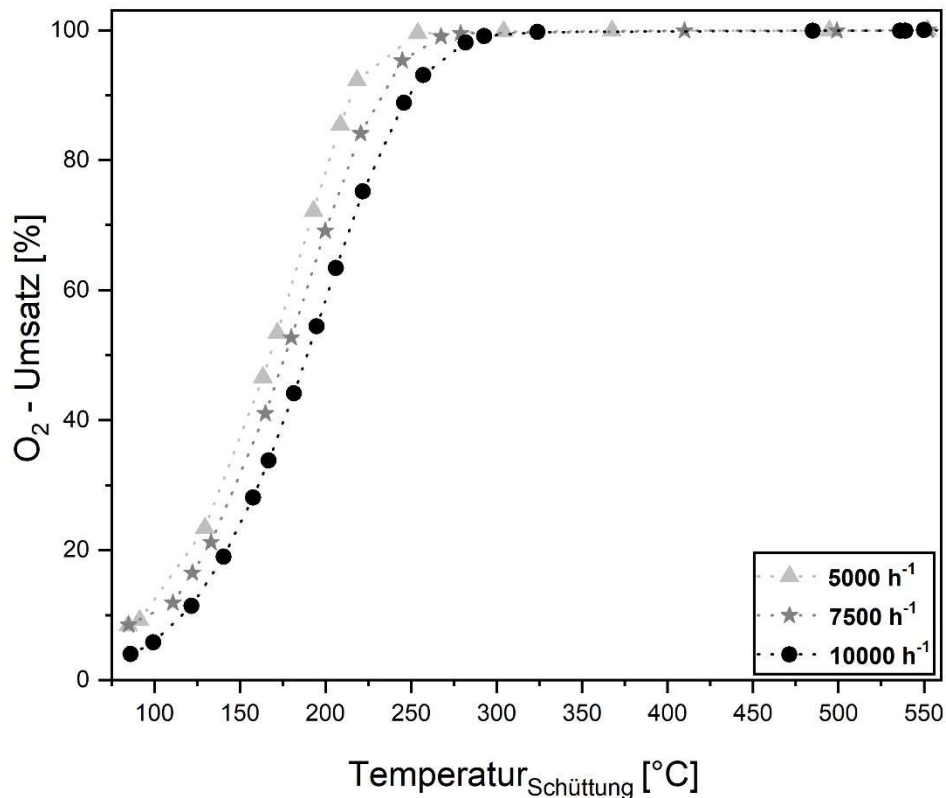


Abbildung 33: Einfluss der GHSV auf Sauerstoffumsatz für Katalysator A in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

Abbildung 33 zeigt den Sauerstoffumsatz bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten (GHSV) in Abhängigkeit von der Temperatur in der Mitte der Katalysatorschüttung. Die Gaszusammensetzung entspricht der Standardgaszusammensetzung. Bei einem Sauerstoffumsatz von 50 % führte eine Halbierung der Raumgeschwindigkeit, in den durchgeführten Versuchen, zu einer Reduzierung der benötigten Katalysatortemperatur in der Mitte der Schüttung um 20 °C. In der späteren technischen Anwendung ist dies von Vorteil, da eine niedrigere GHSV zu erwarten ist ($1500\text{--}3000 \text{ h}^{-1}$). Durch eine niedrigere Prozesstemperatur können nicht nur die Betriebskosten, durch einen geringeren Energiebedarf gesenkt werden, sondern auch die Investitionskosten, welche für Prozesse mit höherer Betriebstemperatur in der Regel ansteigen.

Deaktivierung und Regenerierung in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff

Schwefelhaltige Verbindungen, wie H_2S und COS , führen in vielen katalytischen Prozessen zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität des Katalysatorsystems. In Kokereigas stellt Schwefelwasserstoff den größten Anteil der schwefelhaltigen Verbindungen. Aus diesem Grund wurde stellvertretend für die Summe der vorhandenen Schwefelverbindungen der Einfluss von Schwefelwasserstoff auf den Sauerstoffumsatz an einem Platinkatalysator untersucht. In Abbildung 34 sind die Temperaturen des Reaktorofens sowie der Mitte der Katalysatorschüttung (linke Achse) und der Sauerstoffumsatz (rechte Achse) über der Versuchszeit aufgetragen.

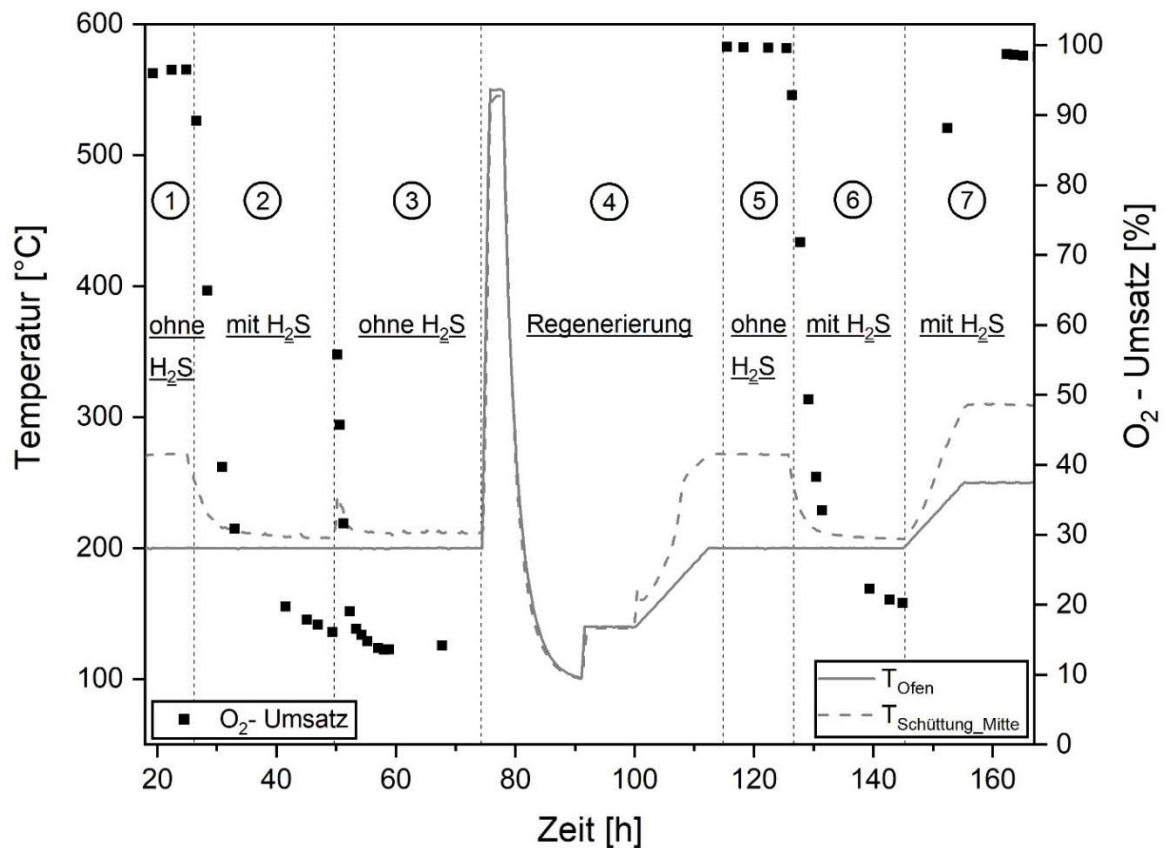


Abbildung 34: Einfluss von H_2S auf den Sauerstoffumsatz unter stationären Bedingungen sowie der Nachweis zur Regenerierung des Katalysators A

Der elektrochemische Sauerstoffsensord wurde während des Versuchs gezielt zugeschaltet, um die Abnutzung der Messzelle zu reduzieren. Der aus der punktuell gemessenen Sauerstoffkonzentration resultierende Umsatz ist entsprechend aufgetragen. Da während der bisherigen Versuche keine Deaktivierung des Platinkatalysators festgestellt wurde, wurde die gleiche Probe des Platinkatalysators für die Untersuchung des Einflusses von Schwefelwasserstoff genutzt.

Der Einfluss von Schwefelwasserstoff wurde unter stationären Bedingungen bei einer Reaktorofentemperatur von 200 °C und einem Eduktgas bestehend aus 60 Vol.-% H₂, 25 Vol.-% CH₄, 5,5 Vol.-% CO, 2,5 Vol.-% CO₂, 5 Vol.-% H₂O, 0,8 Vol.-% O₂ ohne bzw. mit 100 ppm Schwefelwasserstoff untersucht. Um ein Überspringen der Katalysatortemperatur beim Anfahrprozess zu verhindern, wurde die Reaktorofentemperatur nach dem Erreichen einer Temperatur von 140 °C im letzten Anfahrschritt vorsichtig mit 0,08 °C/min auf 200 °C erhöht. Die ersten 20 Stunden, in denen die Temperatur schrittweise erhöht wurde, ist für die Ergebnisbetrachtung nicht weiter relevant und ist in Abbildung 34 ausgeblendet. Nach dem ersten Messzyklus (Zeitabschnitt 1–3) wurde der Platinkatalysator regeneriert (Zeitabschnitt 4) und durchlief den ersten Versuchszyklus (Zeitabschnitt 5–6) erneut. Zum Ende des Versuches wurde die Reaktorofentemperatur auf 250 °C erhöht, um den erzielten Umsatz während der Zugabe von Schwefelwasserstoff zu steigern (Zeitabschnitt 7). Der Versuchsablauf gliedert sich somit in die nachfolgend beschriebenen sieben Zeitabschnitte:

1. Aufheizen auf eine Reaktorofentemperatur von 200 °C mit 0,08 °C/min mit anschließendem Halten der Ofentemperatur
2. Zudosierung von 100 ppm Schwefelwasserstoff bei konstanter Ofentemperatur von 200 °C
3. Stoppen der Dosierung von Schwefelwasserstoff bei konstanter Ofentemperatur von 200 °C
4. Regenerierung des Platinkatalysators für 2 Stunden bei 550 °C (60 Vol.-% H₂, 5 Vol.-% H₂O, Rest Argon) mit anschließendem Abkühlen auf 140 °C
5. Aufheizen auf eine Reaktorofentemperatur von 200 °C mit 0,08 °C/min mit anschließendem Halten der Ofentemperatur
6. Zudosierung von 100 ppm Schwefelwasserstoff bei konstanter Ofentemperatur von 200 °C
7. Aufheizen auf eine Reaktorofentemperatur von 250 °C mit 0,08 °C/min mit anschließendem Halten der Ofentemperatur unter stetiger H₂S-Zugabe

Im ersten Abschnitt ist zu sehen, dass der Katalysator nach dem Anfahrprozess über mehrere Stunden einen Umsatz von ca. 95 % erreicht. Die Temperatur in der Schüttung liegt, bedingt durch die exotherme Reaktion, ungefähr 70 °C über der Ofentemperatur. Bei dem verwendeten Reaktorofen handelt es sich um einen elektrisch beheizten Klappofen mit drei separaten Zonen. Die entstehende exotherme Wärme kann durch die isolierte Ofenwand nicht entweichen. Der Reaktor kann daher annähernd als adiabat angenommen werden.

Nach dem Beginn der Zudosierung von 100 ppm Schwefelwasserstoff in den Gasstrom (Zeitabschnitt 2) ist eine deutliche Abnahme des Umsatzes auf ca. 15 % zu erkennen. Der starken Verringerung des Sauerstoffumsatzes folgte eine Abnahme der exotherm bedingten Temperaturerhöhung in der Katalysatorschüttung. Grund für die Desaktivierung ist eine Vergiftung des Katalysators mit Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff reagiert an der Platinoberfläche unter Freisetzung von Wasser und elementarem Schwefel. Dieser Schwefel adsorbiert an der Platinoberfläche und verringert die Umsetzung von Sauerstoff durch die Blockierung aktiver Pt-Spezies [99, 100].

Im Zeitabschnitt drei wurde daraufhin die Schwefelwasserstoffzufuhr wieder unterbrochen. Der Umsatz blieb durch diesen Schritt unverändert niedrig, was auf eine nachhaltige Desaktivierung des Katalysators durch adsorbierten Schwefel auf der Platinoberfläche hindeutet.

Um zu untersuchen, ob eine irreversible Schädigung des Katalysators vorliegt, wurde der Versuch einer Regenerierung des Platinkatalysators unternommen. Der Katalysator wurde dazu mit 60 Vol.-% H_2 , 5 Vol.-% H_2O in Argon auf eine Temperatur von 550 °C aufgeheizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Der auf der Katalysatoroberfläche befindliche Schwefel sollte bei der hohen Temperatur mit dem Wasserstoff reagieren und als Folge der Hydrierreaktion als Schwefelwasserstoff desorbieren.

Nach Durchführung der Regeneration wurde der Reaktorofen auf 140 °C abgekühlt und die Prozessabfolge aus dem Zeitbereich eins und zwei wiederholt. Der erreichte Sauerstoffumsatz ohne Schwefelwasserstoffzufuhr im Zeitabschnitt fünf entspricht in etwa dem im Zeitbereich 1. Eine vollständige Regenerierung des Katalysators ist nach den erlangten Erkenntnissen somit möglich.

Die erneute Zufuhr von 100 ppm Schwefelwasserstoff im Zeitabschnitt 6 zeigt eine vergleichbare Desaktivierung des Katalysators, wie sie im Zeitbereich 2 stattgefunden hat. Um zu untersuchen, ob dennoch eine ausreichende Sauerstoffumsetzung bei moderaten Temperaturen möglich ist, wurde die Ofentemperatur in Zeitabschnitt 7 mit 0,08 °C/min auf 250 °C erhöht. Es zeigte sich, dass bei dieser Temperatur ein vergleichbar hoher Umsatz, wie in den Zeitbereichen 1 und 5, erreicht werden konnte. Ursächlich für den Anstieg des Umsatzes in Zeitabschnitt 7 im Vergleich zu den Zeitabschnitten 2 und 6 ist die Erhöhung der Ofentemperatur von 200 °C auf 250 °C. Eine erhöhte Temperatur kann zwei unterschiedliche Folgen auf den reaktionshemmenden Einfluss von H_2S nach sich ziehen. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass der adsorbierte Schwefel durch eine Wasserstoffreduktion zu H_2S reduziert wird und von der Katalysatoroberfläche desorbiert. Wahrscheinlicher ist, dass adsorbierter Schwefel bei einer erhöhten Temperatur in Anwesenheit

des Sauerstoffes an der Katalysatoroberfläche zu SO_2 oxidiert. Beide Thesen führen zu einer Abnahme des Schwefelanteils auf der Katalysatoroberfläche und einer damit verbundenen Erhöhung des Umsatzes durch die reaktiven Edukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Die bisherigen Untersuchungen des Katalysators A haben somit gezeigt, dass eine quasi vollständige Umsetzung von 8000 ppm Sauerstoff bei einer Schüttbetttemperatur von etwa 300 °C in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff durchführbar ist. Zudem konnte die Regenerierbarkeit des Katalysators A in Bezug auf Schwefel nachgewiesen werden. Der Katalysator A bestätigt somit den erwarteten Anspruch als Benchmark-System zur katalytischen Sauerstoffumsetzung.

4.3. Sulfidierung der Nicht-Edelmetallkatalysatoren B und C

Als Alternative zu dem betrachteten Edelmetallsystem (Katalysator A) wurden die sulfidischen Nicht-Edelmetallkatalysatoren B und C untersucht. Sulfidische Systeme zeigen nach Angaben der Literatur eine hohe Affinität zu Sauerstoff [48, 49] und sind gleichzeitig kostengünstiger als Edelmetallsysteme, weshalb sie als potenzielle Katalysatorsysteme für die Umsetzung von Sauerstoff in Betracht kommen.

Die in diesen Untersuchungen betrachteten Katalysatoren B und C wurden seitens der *Clariant AG* in oxidischer Form zur Verfügung gestellt. Um die katalytische Aktivität der Katalysatoren A und B zu erhöhen werden diese vor dem Einsatz in eine sulfidische Phase überführt. Die dazu nötige Vorbehandlung der Katalysatoren erfolgte In-Situ in einer schwefelhaltigen Atmosphäre.

Bekannt ist ein solches Verfahren bereits aus der Hydrodesulfurierung (kurz HDS). In der Literatur wird beschrieben, dass HDS-Katalysatoren durch eine Schwefelvorbehandlung in eine stabile sulfidische Form überführt werden, bevor sie bei hohen Temperaturen und Drücken in wasserstoffreichen Gasströmen zum Einsatz kommen [42, 44, 47, 101–103]. Die gebildeten Sulfide gelten als aktive Spezies. Dies gilt insbesondere für gebildete Molybdänsulfide. Die Umwandlung von Oxiden in Sulfide erfolgt in Anwesenheit von H_2S . Die Sulfidierung im Rahmen der Vorbehandlung besitzt somit einen großen Einfluss auf die spätere katalytische Performance.

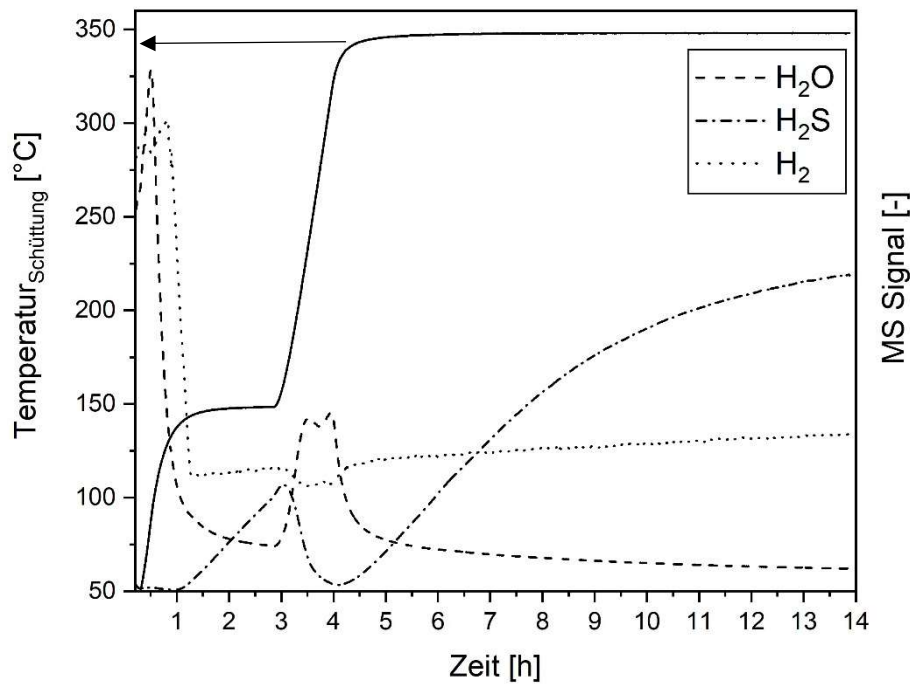


Abbildung 35: MS Signal von H₂O, H₂S und H₂ über die Zeit der Sulfidierung von Katalysator B

In Abbildung 35 ist die Sulfidierung des Katalysators B dargestellt. Auf der linken Y-Achse ist die Temperatur der Schüttung und auf der rechten Y-Achse das MS-Messsignal der Komponenten H₂, H₂O und H₂S am Reaktorausgang über die Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Steigung des Messsignals von Schwefelwasserstoff bei 350 °C mit zunehmender Vorbehandlungszeit abnimmt und sich einem konstanten Wert annähert. Ein unveränderter Wert der H₂S-Konzentration ist dann gegeben, wenn die Umwandlung in der Oberflächenspezies in Sulfide unter gegebenen Bedingungen abgeschlossen ist. Es ist anzunehmen, dass eine längere Sulfidierungszeit bei einem stabilen Schwefelwasserstoffsignal am Reaktorausgang unter den gegebenen Randbedingungen voraussichtlich zu keiner weiteren Erhöhung des Schwefelanteils im Katalysatorsystem führt.

Abbildung 36 zeigt einen Ausschnitt der ersten fünf Stunden der Sulfidierung aus Abbildung 35. Grundsätzlich beginnt die Adsorption von H₂S bereits bei Raumtemperatur [44]. Die Bildung sulfidischer Phasen hängt jedoch maßgeblich von der Temperatur ab.

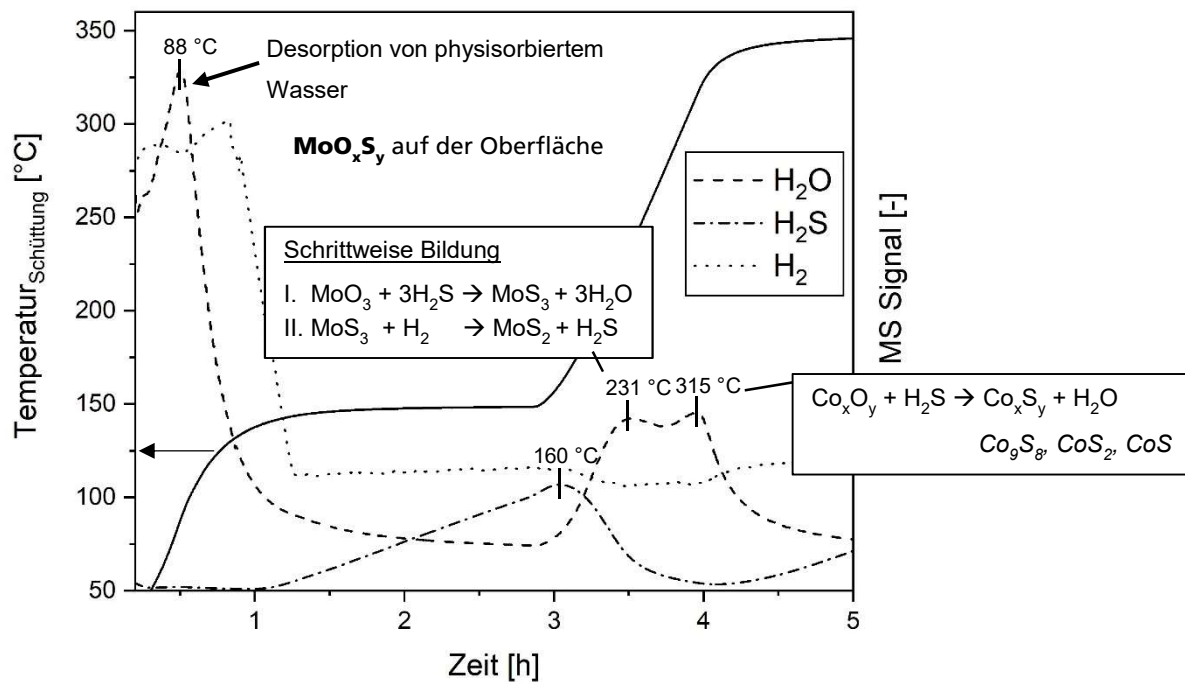


Abbildung 36: Darstellung der ersten fünf Stunden der Sulfidierung von Katalysator B und der beginnenden Ausbildung einer sulfidischen Phase

In einem ersten Schritt wird die Temperatur der Katalysatorschüttung auf 150 °C erhöht. Bei ca. 90 °C beginnt physisorbiertes Wasser von der Oberfläche des Katalysators zu desorbieren. Nach Erreichen einer Temperatur von 150 °C wird H_2S zugegeben. Es ist zu beobachten, dass der Schwefelwasserstoffanteil am Ausgang vom Reaktor nur langsam ansteigt. Zu Beginn der Sulfidierung liegt der größte Konzentrationsgradient zwischen dem Schwefelwasserstoffanteil auf der Katalysatoroberfläche und dem im Gasstrom vor. Der überwiegende Anteil des im Gasstrom vorhandenen Schwefelwasserstoffs adsorbiert daher an der Katalysatoroberfläche und verlässt den Reaktor nicht. Wasser wird zu diesem Zeitpunkt nicht freigesetzt. Eine Umwandlung von Metalloxiden zu Metallsulfiden ist zu diesem Zeitpunkt daher nicht nachweisbar.

Nach Beginn der Temperaturerhöhung auf einen Wert von 350 °C ist zu erkennen, dass die Schwefelwasserstoffkonzentration am Reaktorausgang abnimmt. Zur gleichen Zeit wird die Freisetzung von Wasser detektiert. Das freigesetzte Wasser in Kombination mit dem Rückgang von H_2S lässt auf die Bildung von Metallsulfiden schließen. Zunächst beginnt die Bildung von Molybdänsulfiden bei 230 °C. *Payen et al.* berichten, dass über das Intermediat MoS_3 schließlich MoS_2 gebildet wird. Ab 300 °C beginnt eine vollständige Sulfidierung zu einer Co_xS_y -Spezies [104].

4.4. Charakterisierung der Nicht-Edelmetallkatalysatoren B und C

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Charakterisierungsverfahren dargestellt. Charakterisiert wurden ausschließlich die Nicht-Edelmetallkatalysatoren B und C. In der Literatur ist eine Verwendung sulfidischer Katalysatorsysteme unter vergleichbaren Bedingungen nicht weitergehend beschrieben. In dieser Arbeit wurden daher Untersuchungen zur Struktur der Nicht-Edelmetallkatalysatoren durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, nähere Erkenntnisse über die Oberfläche sowie die Anzahl vorhandener aktiver sulfidischer Zentren frischer, sulfidierter und getesteter Nicht-Edelmetallkatalysatoren zu erlangen.

Eine tiefergehende strukturelle Betrachtung des Edelmetallkatalysators A war im Rahmen dieser Untersuchungen nicht erforderlich. Vergleichbare Edelmetallkatalysatorsysteme sind in der Literatur bereits weitreichend beschrieben. Zudem ergaben die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen in dieser Arbeit keinen Anlass, eine tiefergehende strukturelle Analyse des Edelmetallkatalysators durchzuführen.

XRD

Mittels Röntgenbeugung wurden sowohl frische, sulfidierte als auch getestete Katalysatoren untersucht. Offensichtlich zeigen alle Proben ähnliche Charakteristika der Beugungspeaks von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. In Übereinstimmung mit den EDX-Ergebnissen wurde festgestellt, dass γ -Aluminiumoxid, welches als Trägermaterial dient, die dominierende Phase aller Proben darstellt. Trotzdem wurden charakteristische Beugungspeaks von MoS_2 bei $2\theta = 14,1^\circ$, $33,1^\circ$ und $58,5^\circ$ in den Mustern des sulfidierten Katalysators erwartet. In Gegenwart von Metallsulfiden bildet das MoS_2 an der Oberfläche eine amorphe Phase bestehend aus kleinen Kristalliten. Aufgrund der geringen Anteile von Co, Ni und Mo auf der Oberfläche konnte der Nachweis der zu erwartenden sulfidischen Phasen jedoch nicht mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen erbracht werden.

Elementaranalyse

Mittels Elementaranalyse wurde der Schwefelanteil in den Katalysatorproben bestimmt. Untersucht wurden frische, vorbehandelte und getestete Katalysatoren. Die ermittelten Schwefelanteile sollen dem Nachweis vorhandener aktiver sulfidischen Verbindungen auf den Katalysatoren B und C dienen. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Charakterisierungen erwies sich die Elementaranalyse als geeignetes Verfahren, um den Schwefelgehalt in den Katalysatoren zu bestimmen. Durchgeführte alternative Verfahren,

wie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zeigten, dass die vorhandenen Schwefelanteile im Rahmen dieser Verfahren für die Katalysatoren B und C unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

Zunächst wurde der Schwefelanteil nach der Sulfidierung für die Katalysatoren B und C bestimmt. Abbildung 37 zeigt den Schwefelanteil der Katalysatoren B und C in Abhängigkeit der Sulfidierungszeit. Die GHSV während der Sulfidierung betrug 6000 h^{-1} . Das Ar/H₂-Verhältnis während der Sulfidierung betrug 1:1 und die H₂S-Konzentration lag bei 350 ppm.

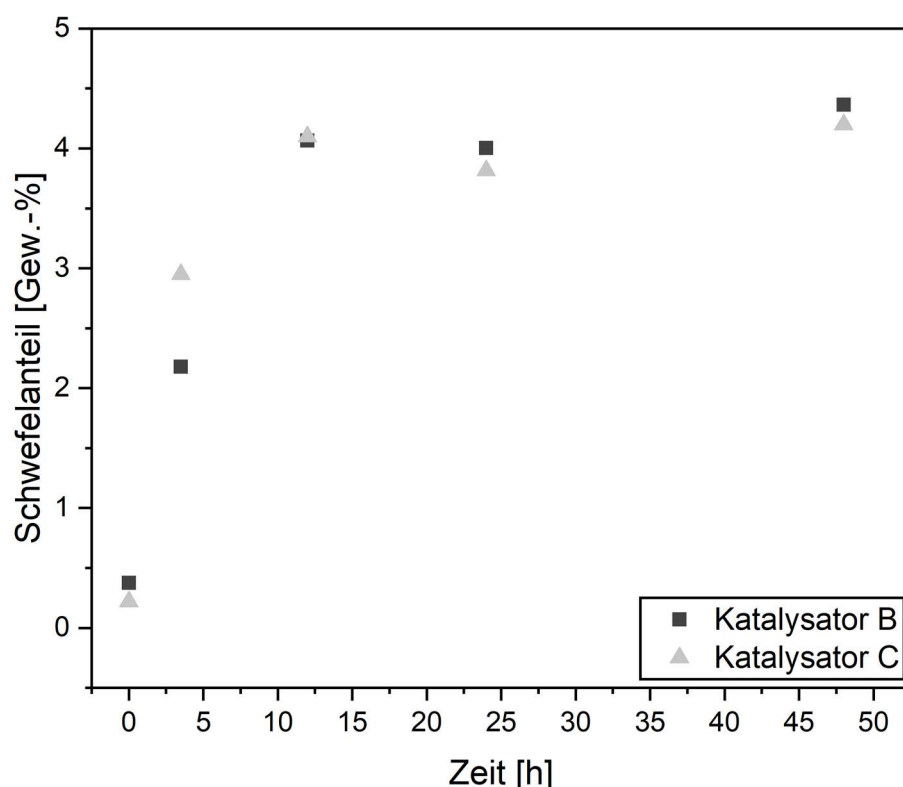


Abbildung 37: Vergleich des Schwefelanteils von Katalysator B und C in Abhängigkeit der Sulfidierungszeit und der Gaszusammensetzung während der Sulfidierung, Ar/H₂=1:1; 350 ppm H₂S

Es ist zu erkennen, dass auch in unbenutzten, frischen Proben geringe Anteile an Schwefel nachweisbar sind. Ein möglicher Grund kann die Nutzung von Sulfat-Lösungen während der Herstellung sein [105, 106]. Im weiteren Verlauf zeigt sich, dass beide Katalysatoren nach einer Sulfidierungszeit von zwölf Stunden einen maximalen Schwefelanteil von ca. 4 Gew.-% erreichen. Eine Sulfidierung, die länger als zwölf Stunden andauert, zeigt bei den untersuchten Bedingungen keinen weiteren Einfluss auf die Schwefelanteile der Katalysatoren.

Im Weiteren wurde betrachtet, welchen Einfluss die Zusammensetzung der Atmosphäre während der Sulfidierung auf den Schwefelanteil besitzt. In Abbildung 37 konnte gezeigt

werden, dass der maximale Schwefelanteil bei identischer Atmosphäre für die Katalysatoren B und C vergleichbar ist. Der Einfluss der Atmosphäre wurde im Folgenden daher ausschließlich für den Katalysator B betrachtet. In Abbildung 38 ist der Schwefelanteil des Katalysators B in Abhängigkeit der Sulfidierungszeit und der verwendeten Gaszusammensetzung dargestellt. Die GHSV während der Sulfidierung betrug 6000 h^{-1} . Das Ar/H_2 -Verhältnis während der Sulfidierung betrug 1:1 bzw. 1:0 bei einer H_2S -Konzentration von 350 ppm. In der wasserstofffreien Atmosphäre wurde zudem der Einfluss einer H_2S -Konzentration von 700 ppm untersucht.

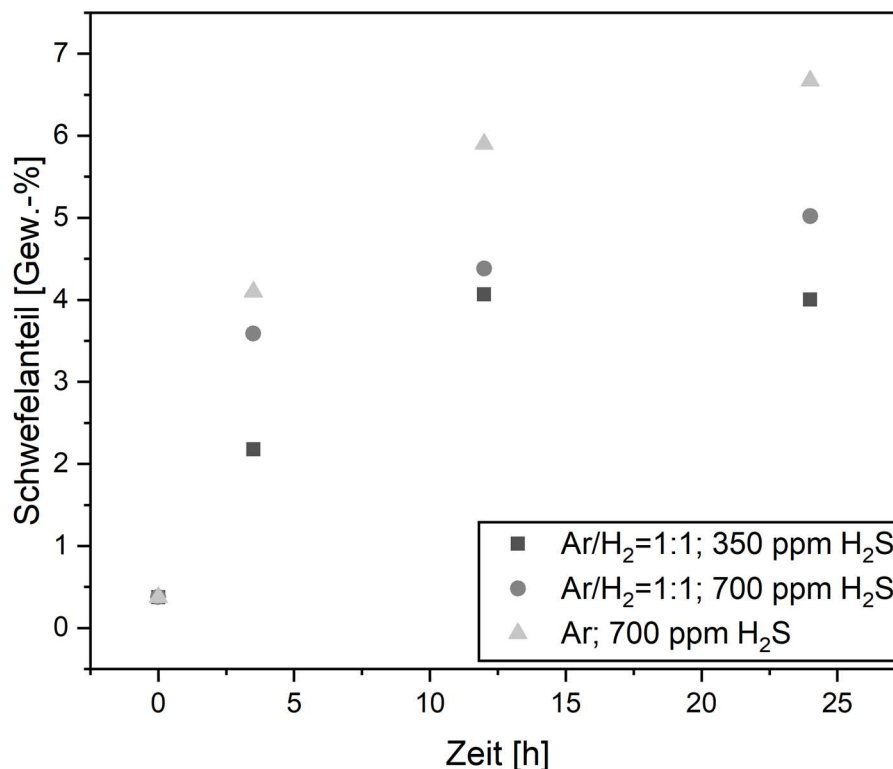


Abbildung 38: Einfluss der Gaszusammensetzung sowie der Sulfidierungszeit auf den Schwefelanteil von Katalysator B nach der Sulfidierung

Es ist festzustellen, dass der Schwefelanteil der Katalysatorproben mit zunehmender Sulfidierungszeit steigt und sich scheinbar einem Maximum (Sättigungsanteil) annähert. Der Zeitraum, bis sich ein solches Maximum einstellt, sowie die Höhe des Schwefelanteils unterscheiden sich je nach verwendeter Gaszusammensetzung. Je höher der Schwefelwasserstoffanteil im Gasstrom ist, desto schneller wird ein Maximum des Schwefelanteils erreicht. Der erreichte Schwefelanteil auf dem Katalysator verändert sich nur geringfügig in Abhängigkeit der Schwefelwasserstoffkonzentration im Gasstrom während der Vorbehandlung. Die mögliche Anzahl der gebildeten sulfidischen Zentren ist somit nicht von dem Schwefelanteil im Gasstrom abhängig, jedoch nimmt die Zeit bis zum Erreichen des maximalen Schwefelanteils mit abnehmender Schwefelwasserstoffkonzentration im Gasstrom zu.

Allerdings ist der Schwefelanteil nach der Sulfidierung signifikant größer, wenn auf Wasserstoff als Reduktionsmittel verzichtet wird. Wasserstoff besitzt das Potenzial, die Metalloxide zu reduzieren. In der Konsequenz könnten reduzierte Metallspezies eine geringere Neigung aufweisen, zu Sulfiden umgewandelt zu werden, als Oxide. Wasserstoff und Schwefelwasserstoff treten somit in direkte Konkurrenz zueinander um vorhandene Metallspezies [47]. Gestützt wird diese These zudem durch Untersuchungsergebnisse an Katalysatoren, die vor der Sulfidierung in Wasserstoff reduziert wurden. Diese Katalysatoren weisen einen deutlich verringerten Sauerstoffumsatz auf im Vergleich zu Katalysatoren, die vor der Sulfidierung nicht reduziert wurden. Eine weitere Ursache könnte ein geringeres Schwefel/Metall-Verhältnis sein. Nach *Payen et al.* wird MoS_3 in Anwesenheit von Wasserstoff unter Freisetzung von Schwefelwasserstoff zu MoS_2 reduziert [104].

Kobalt-, Nickel- und Molybdänsulfide sind grundsätzlich auch bei hohen Temperaturen ($T_{R,\max}$ 550 °C) stabile Verbindungen. Trotzdem ist festzustellen, dass die getesteten Katalysatoren rund 50 % ihres ursprünglichen Schwefelanteils verlieren. Tabelle 17 zeigt die Schwefelanteile der frischen, sulfidierten und getesteten Katalysatoren B und C im Vergleich. Bei Katalysator B und C ist zu erkennen, dass der Schwefelanteil unabhängig von der Sulfidierungszeit um etwa die Hälfte abnimmt. Eine Ursache kann die Oxidation von Schwefel aus der Kristallstruktur sein [49]. MoS_2 würde in diesem Fall zu MoO_2 bzw. MoS_3 zu MoO_3 oxidiert werden.

Tabelle 17: Vergleich der Schwefelanteile von frischen, sulfidierten und getesteten Katalysatoren B und C

Katalysator B			Katalysator C		
	Sulfidierungszeit	Schwefelanteil		Sulfidierungszeit	Schwefelanteil
	[h]	[Gew.-%]		[h]	[Gew.-%]
frisch	0	0,3	frisch	0	0,2
sulfidiert		2,2	sulfidiert		3,0
sulfidiert und getestet	3,5	1,3	sulfidiert und getestet	3,5	1,8
sulfidiert		4,0	sulfidiert		4,1
sulfidiert und getestet	12	1,8	sulfidiert und getestet	12	2,1

Einen guten Hinweis bezüglich des Abbaus sulfidischer Zentren geben die Ergebnisse der Elementaranalyse von sulfidierten Katalysatoren aus TPD-Versuchen. Tabelle 18 zeigt die

Schwefelanteile des Katalysators B zum Zeitpunkt nach der Sulfidierung bzw. nach unterschiedlichen TPD-Messungen. Im Rahmen der TPD-Messungen wurde die Temperatur der sulfidierten Katalysatoren (Katalysator B) mit 5 °C/min von 25 °C auf 700 °C erhöht.

Eine TPD-Messung in Argon führt zu keiner signifikanten Abnahme des Schwefelanteils. Anders ist dies bei den TPD-Messungen in Wasserstoff bzw. Sauerstoff (0,65 Vol.-% O₂ in Ar). Eine TPD-Messung mit hohem Wasserstoffanteil führt zu einem verringerten Schwefelanteil in der Probe von fast 50 %. Den deutlichsten Einfluss zeigt eine TPD-Messung mit einem Sauerstoffanteil von 0,65 Vol.-%. Der Schwefelanteil nach der TPD-Messung in Anwesenheit von Sauerstoff entspricht ungefähr dem eines frischen Katalysators. Dieses Ergebnis zeigt, dass selbst geringe Sauerstoffanteile dazu führen, dass Sulfide in signifikantem Maße abgebaut werden können.

Tabelle 18: Schwefelanteile des sulfidierten Katalysators B nach TPD-Messungen

Katalysatorprobe	Testbedingung	Schwefelanteil [Gew.-%]
B-13	S ₁₂	4,0
B-6	S ₁₂ +TPD (H ₂)	2,4
B-9	S ₁₂ +TPD (Ar)	3,2
B-11	S ₁₂ +TPD (6500 ppm O ₂ in Ar)	0,4

S_n=Sulfidierung; n=Sulfidierungszeit, TPD=Temperatur-programmierte Desorption (X=Atmosphäre)

Temperaturprogrammierte Reduktion - TPR

Abbildung 39 zeigt die TPR-Profile der frischen Katalysatoren B und C, die nicht mit Schwefelwasserstoff vorbehandelt wurden. Im Diagramm ist die Proben temperatur auf der X-Achse und das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (TCD-Signal) auf der Y-Achse aufgetragen. Die TPR-Messung wurde durchgeführt, um die Reduktionstemperatur nicht sulfidierter Katalysatorproben in Anwesenheit von Wasserstoff zu ermitteln.

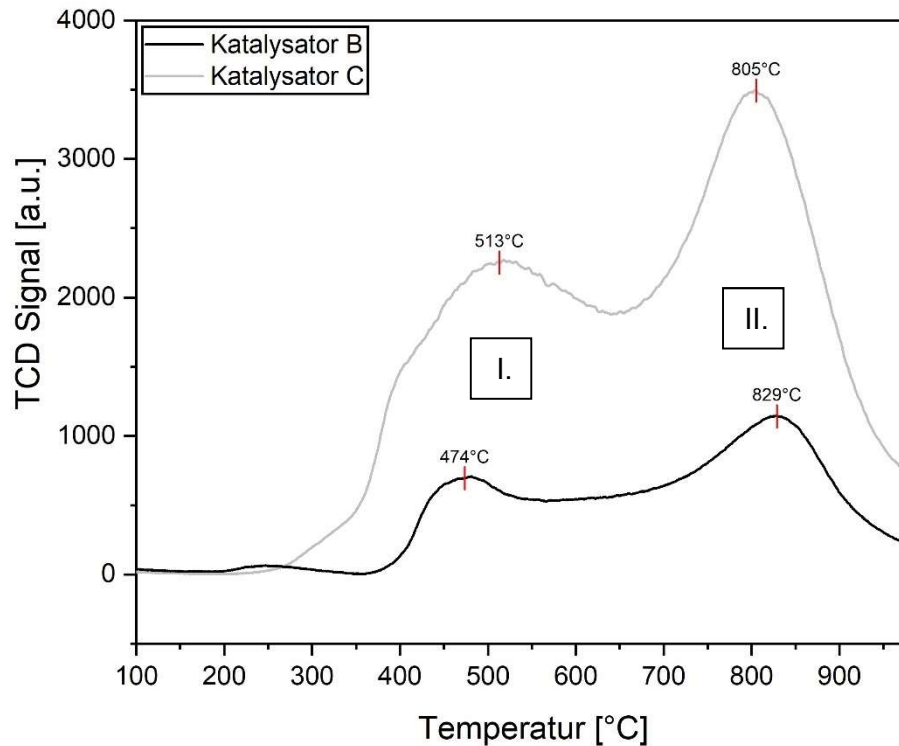
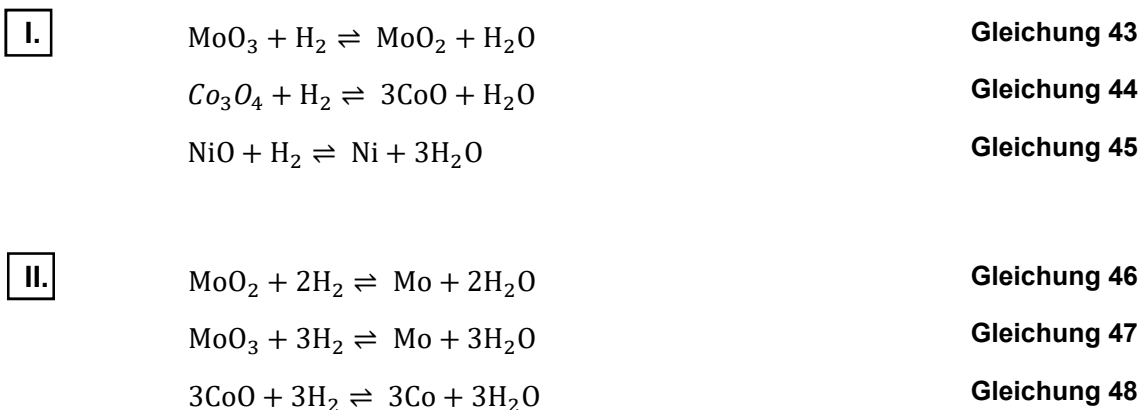


Abbildung 39: TPR-Messung der Katalysatoren B und C zur Ermittlung der Reduktionstemperatur



Beide Profile zeigen zwei charakteristische Reduktionspeaks dispergierter MoO_3 -Spezies [103]. Der breitere Niedertemperaturpeak entspricht der ersten Stufe der Umsetzung von Molybdäntrioxid zu Molybdändioxid ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$). Der Hochtemperaturpeak steht in Bezug zum zweiten Reduktionsschritt von Molybdändioxid zu elementarem Molybdän ($\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$).

Außerdem wird angenommen, dass der Niedertemperaturpeak von Katalysator C bei 513 °C mit der Reduktion von Nickeloxid ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$) einhergeht.

Bei Katalysator B ist von Reduktion in zwei Schritten auszugehen. Zunächst wird bei der niedrigeren Temperatur Co_3O_4 zu CoO reduziert. Das CoO reduziert bei höheren Temperaturen zu elementarem Kobalt ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$) [107].

Der breite Niedertemperaturpeak enthält überlappende Peaks für Mo- und Metallreduktionen. Aufgrund der hohen Temperatur und der geringen Beladung von Co auf Aluminiumoxid könnte der letzte breite Hochtemperaturpeak die Reduktion von Co^{2+} zu einem CoAl_2O_4 -Spinell beinhalten [108]. Die vorliegenden Metalloxide sind im Allgemeinen im Hochtemperaturbereich zwischen 470 und 830 °C reduzierbar.

Temperaturprogrammierte Desorption - TPD

Die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) wurde an sulfidierten Katalysatoren (B) durchgeführt. Es wurde jeweils eine Probe in Wasserstoffatmosphäre und eine in einem Argon-Gasstrom bis auf 700 °C erhitzt und H_2S , H_2O und H_2 mit Hilfe des Massenspektrometers vor und nach dem Katalysatorbett bestimmt. Im Anschluss konnte auf Basis der Messdaten die Differenz des Messsignals zwischen Reaktorausgang und Reaktoreingang berechnet werden. Abbildung 40 zeigt die erhaltenen Konzentrationsverläufe der TPD-Messung in einer 60 Vol.-% H_2 und einer reinen Ar-Atmosphäre.

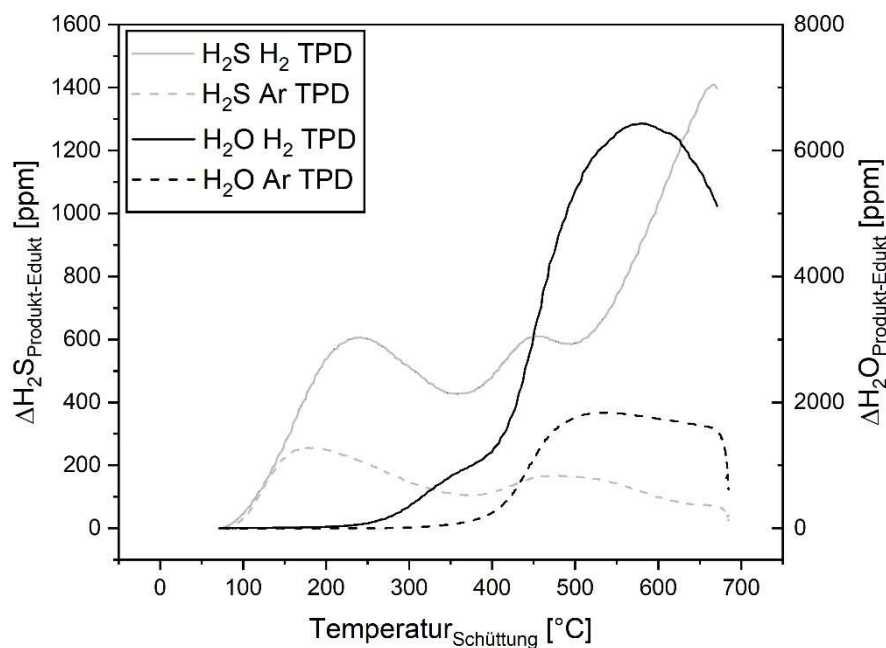


Abbildung 40: Vergleich der ermittelten Konzentration $\Delta\text{H}_2\text{S}_{\text{Produkt-Edukt}}$ und $\Delta\text{H}_2\text{O}_{\text{Produkt-Edukt}}$ für eine TPD-Messung mit 60 Vol.-% H_2 in Argon bzw. reinem Argon unter Verwendung des sulfidierten Katalysators B

Sowohl in der H_2 - als auch in Ar-Atmosphäre, ist ein Anstieg der H_2S Konzentration unterhalb von 300 °C feststellbar. Das Maximum lag bei 180 °C unter Verwendung von Wasserstoff bzw. 230 °C unter Verwendung von Argon. Beide Anstiege sind vermutlich auf die Desorption von physisorbiertem Schwefelwasserstoff zurückzuführen. Eine ausbleibende Änderung der Konzentration von Wasserstoff (hier nicht dargestellt) und Wasser unterstützen diese Annahme.

Der anschließende Anstieg der H_2S -Konzentration bei ca. 450 °C kann durch zwei unterschiedliche Mechanismen begründet sein. Im Rahmen der TPR-Messung konnte ein Reduktionsschritt des Katalysators B bei 470 °C nachgewiesen werden. Im Verlauf der TPD-Messung (Abbildung 41) kann dies durch den Verbrauch von Wasserstoff und die Bildung von Wasser ab einer Temperatur von ca. 400 °C in der TPD-Messung mit einer wasserstoffreichen Atmosphäre nachgewiesen werden. Das gebildete Wasser fördert zudem die Bildung von Oberflächenoxiden unter gleichzeitiger Freisetzung von H_2S .

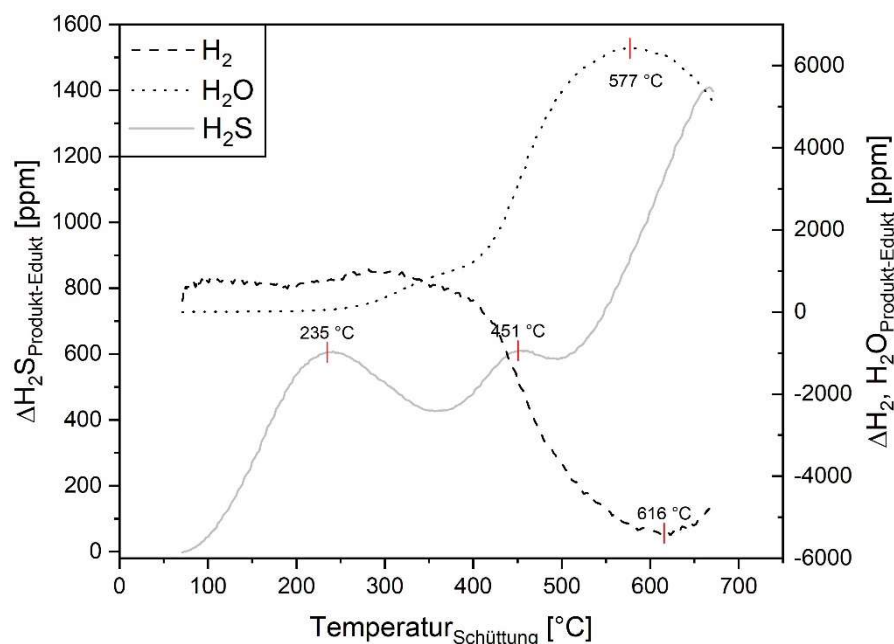


Abbildung 41: Ermittelte Konzentration $\Delta\text{H}_2\text{S}_{\text{Produkt-Edukt}}$, $\Delta\text{H}_2_{\text{Produkt-Edukt}}$ und $\Delta\text{H}_2\text{O}_{\text{Produkt-Edukt}}$ für eine TPD-Messung mit 60 Vol.-% H_2 unter Verwendung des sulfidierten Katalysators B

Des Weiteren kann eine Austauschreaktion an der Oberfläche zur Bildung von Wasser und zur Freisetzung von H_2S führen. Die Oberflächenreaktion ist in Abbildung 42 in Anlehnung an die Erkenntnisse von *Jacobsen et al.* dargestellt [109]. Nach Angaben von *Wang et al.* sind große Teile der Katalysatoroberfläche durch SH- und OH-Gruppen bedeckt [110]. Beide Gruppen stehen in ständiger Wechselwirkung miteinander. Dadurch kann es im gegebenen Temperaturbereich zur Bildung sogenannter S-Leerstellen kommen. Bei der Bildung von S-Leerstellen wird ein Wasserstoffatom von der SH-Gruppe abgespalten und ein Wassermolekül desorbiert. Diese Reaktion ist der Grund, warum auch in Argon-Atmosphäre ein simultaner Anstieg der Schwefelwasserstoff- und der Wasserkonzentration bei ca. 450 °C festzustellen ist.



Abbildung 42: Schema der Leerstellenbildung auf der Katalysatoroberfläche (erstellt nach [109])

Bei einer Temperatur von 580 °C ist der größte H₂S-Peak in der TPD-Messung in Wasserstoffatmosphäre festzustellen. Es ist zu vermuten, dass es in diesem Bereich zu einer direkten Hydrierung der Sulfide mit Wasserstoff aus der Atmosphäre kommt. Zeitgleich werden noch vorhandene Oxide reduziert. Bestätigt wird dies durch den zweiten Reduktionspeak in Abbildung 39 und den Wasserpeak bei 580 °C sowie den negativen Wasserstoffpeak bei 615 °C in Abbildung 41. In der TPD-Messung unter Argon-Atmosphäre fehlt der Wasserstoff im Gasstrom, sodass eine Hydrierung von Oberflächensulfiden mit Wasserstoff aus dem Gasstrom ausbleibt. *Scheffer et al.* betonen, dass die Temperatur der Hydrierung der chemisorbierten S-Spezies von der Metallbeladung und der Kalzinieratemperatur abhängt [111].

BET

Die Porenstruktur der Katalysatoren wurde mittels N₂ Adsorptions- und Desorptionsisothermen bestimmt. Die sich ergebende Oberfläche, das Porenvolumen sowie der Porendurchmesser der frischen Katalysatoren sind in Tabelle 19 angegeben. Die Kapillarkondensation erfolgte bei $p/p_0=0,45-0,95$. Dies deutet auf große zylindrische Poren mit einer engen Porengrößenverteilung hin, die typisch für das regelmäßige mesoporöse Netzwerk sind [112]. Die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen der Katalysatoren B und C sind sehr ähnlich. Der Porendurchmesser des Katalysators B ist geringfügig größer als der von Katalysator C. Ein Vergleich mit geträgerten Katalysatoren aus der Literatur ergab vergleichbare strukturelle Werte. Die Oberfläche von reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegt nach *Berhault et al.* bei etwa 240 m²/g, dies entspricht in etwa der Oberfläche der Katalysatoren B und C [113].

Tabelle 19: Vergleich der BET- und BJH-Ergebnisse der frischen Katalysatoren B und C mit der Literatur

Analysis methods		Pt _{Ref.} [114]	Katalysator B CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	CoMo- Ref.[108]	Katalysator C NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	NiMo _{Ref.} [115]
Mehr- punkt BET	S _{BET} [m ² /g]	175	222	250	230	218
	V _p [cc/g]	0,7	0,62	0,9	0,58	0,3
BJH Desorption	D _p [nm]	8,6	8,7	9	5,1	-

In Tabelle 20 und Tabelle 21 ist der strukturelle Einfluss der Sulfidierung und Testung dargestellt. Durch eine Sulfidierung ist eine deutliche Abnahme der Oberfläche sowie des Porendurchmessers erkennbar. Dieses Phänomen könnte mit dem Vorhandensein größerer MoS₂-Partikel in den Mesoporen zusammenhängen. Es wird berichtet, dass sich die CoMoS-Phasen gleichmäßig in den parallelen Mesoporenkanälen befinden. Darüber hinaus können kleine Metallsulfidcluster in den Mikroporen des Trägermaterials gebildet werden. Die durchgeführte Untersuchung dazu in der Literatur wurde jedoch mit einem auf Zeolithen geträgerten CoMo-Katalysator durchgeführt [116]. Getestete Katalysatoren erreichen eine Oberfläche, die der des frischen Katalysators nahekommt. Die Zunahme der Oberfläche spricht für einen Rückgang der MoS₂-Partikel während der Testung. Der Porendurchmesser nimmt hingegen im Rahmen der Testung ab.

Tabelle 20: BET- und BJH-Ergebnisse des frischen, sulfidierten und getesteten Katalysators B

Analysis methods		Katalysator B	sulfidierter Katalysator	sulfidierter und getesteter Katalysator	deaktivierter Katalysator
Mehr-Punkt BET	S _{BET} [m ² /g]	222	143	162	200
	V _p [cc/g]	0,62	0,4	0,45	0,54
	D _p [nm]	8,7	3,8	3,8	1,9

Tabelle 21: BET- und BJH-Ergebnisse des frischen und getesteten Katalysators C

Analysis methods		Katalysator C	sulfidierter und getesteter Katalysator C
Mehr-Punkt BET	S_{BET} [m^2/g]	230	224
	V_p [cc/g]	0,58	0,61
	D_p [nm]	5,1	2,7

4.5. Testung Katalysator B

Einfluss einer Wasserstoffvorbehandlung auf Aktivität und Sulfidierung

Die ersten Versuche eines Nicht-Edelmetallkatalysators (Katalysator B) erfolgten ohne Vorbehandlung (Sulfidierung) und ohne Schwefelwasserstoff im Prozessgas. Die Konzentrationen der anderen Gaskomponenten entsprachen der Standardzusammensetzung. Es wurden zunächst Light-Off-Versuche durchgeführt. Die Reaktortemperatur wurde in diesem Zusammenhang mit 3 °C/min von 80 °C auf 550 °C erhöht. Abbildung 43 zeigt die Light-Off-Kurven 1–4. Die Bezeichnung entspricht der chronologischen Testreihenfolge. Die Light-Off-Kurven der Versuche 1–5 wurden mit der identischen Katalysatorprobe aufgenommen.

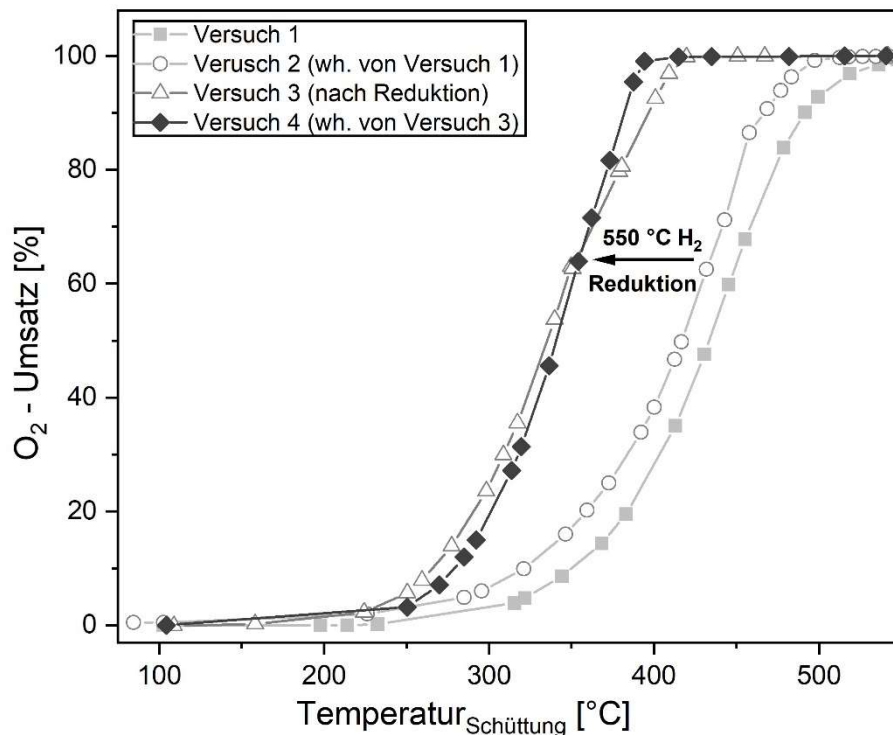


Abbildung 43: Einfluss der H₂-Reduktion auf den Sauerstoffumsatz von Katalysator B in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

Kurve 1 und 2 zeigen, dass eine Wiederholung des Versuchs zu einer Verbesserung des Sauerstoffumsatzes von Katalysator B führte. Es ist zu vermuten, dass dies auf die Reduktion des Katalysators in Anwesenheit von Wasserstoff bei höheren Temperaturen ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) zurückzuführen ist. Eine mögliche Hypothese ist, dass vor allem die reduzierbaren Spezies Co^{5+} und Mo^{6+} betroffen sind [108]. Die aus den Oxiden gebildeten metallischen Spezies scheinen die Aktivität des Katalysators bezüglich der Sauerstoffumsetzung zu erhöhen. Die Reduktion oxidischer Spezies konnte mittels TPR-Messungen bei ungefähr $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ nachgewiesen werden. Um zu überprüfen, ob eine Reduzierung der aktiven Spezies zu einer Erhöhung des Sauerstoffumsatzes führt, wurde der Katalysator in 60 Vol.-% H_2 in Argon bei $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ für zwei Stunden behandelt und erneut getestet (Kurven 3–4). Es zeigte sich, dass nach der Reduktion ein Optimum der Aktivität erreicht wird. Die Kurven 3–4 bestätigten somit die Annahme, dass eine Reduzierung der Oberflächenspezies vorliegt und diese die Sauerstoffumwandlung begünstigt.

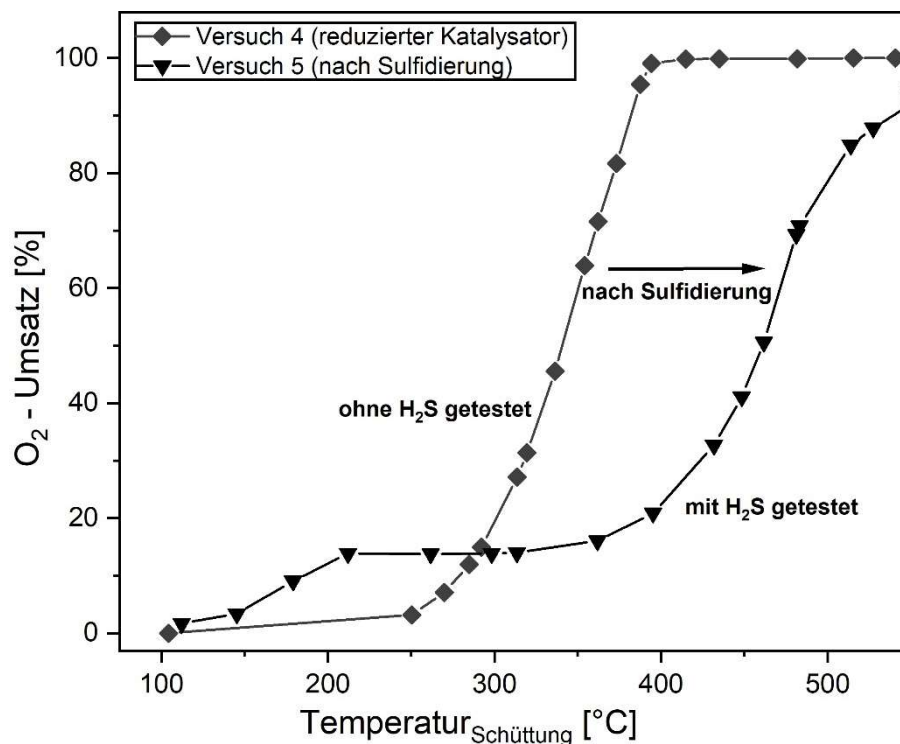


Abbildung 44: Sauerstoffumsatz des reduzierten sowie reduzierten + sulfidierten Katalysators B in einem Temperaturbereich von 50–550 $^{\circ}\text{C}$ und einer Temperaturrampe von $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob die Sulfidierung eine Verbesserung der katalytischen Aktivität bewirkt. Dazu wurde die Katalysatorprobe aus den Versuchen 1–4 vor Versuch 5 sulfidiert und mit 100 ppm H_2S in der Standardgaszusammensetzung getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 gezeigt. Die Anfangsaktivität des Katalysators ist nach der Sulfidierung im Bereich bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ Schüttbetttemperatur deutlich höher als in den vorangegangenen Versuchen mit einem reduzierten Katalysator. Ab einer Temperatur von

ca. 180 °C stellt sich in Versuch 5 bei einem Umsatz von ca. 17 % ein Plato ein, welches bis ca. 350 °C anhält. Der anschließende Verlauf der Light-Off-Kurve zeigt eine Verschiebung zu höheren Temperaturen im Vergleich zu den Umsatzkurven 1–4. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen, wurde ein frischer Katalysator eingebaut, sulfidiert und getestet.

Abbildung 45 zeigt den Vergleich der Light-Off-Kurven einer reduzierten, einer reduzierten und anschließend sulfidierten und einer sulfidierten (ohne vorherige Reduktion) Katalysatorprobe B. Es ist zu erkennen, dass die Probe, die sulfidiert wurde, eine deutlich erhöhte Aktivität im Vergleich zur reduzierten bzw. reduzierten und anschließend sulfidierten Probe aufweist. Zum einen ist zu vermuten, dass metallische Spezies eine geringere Aktivität bezüglich der Sauerstoff-Umwandlung besitzen als sulfidische. Zum anderen deutet die verringerte Aktivität der reduzierten und anschließend sulfidierten Probe im Vergleich zur Probe, die ausschließlich sulfidiert wurde, auf einen geringeren Anteil sulfidischer Zentren hin. Die Sulfidierung sowie die Testung wurde mit und ohne vorherige Reduktion unter identischen Bedingungen durchgeführt. Es müssen also Unterschiede in der Oberflächenstruktur vor der Sulfidierung dazu führen, dass weniger sulfidische Zentren gebildet werden. Zu vermuten ist, dass die Bildung von Sulfiden aus oxidischen Spezies im Vergleich zur Bildung von Sulfiden aus metallischen Spezies bevorzugt stattfindet.

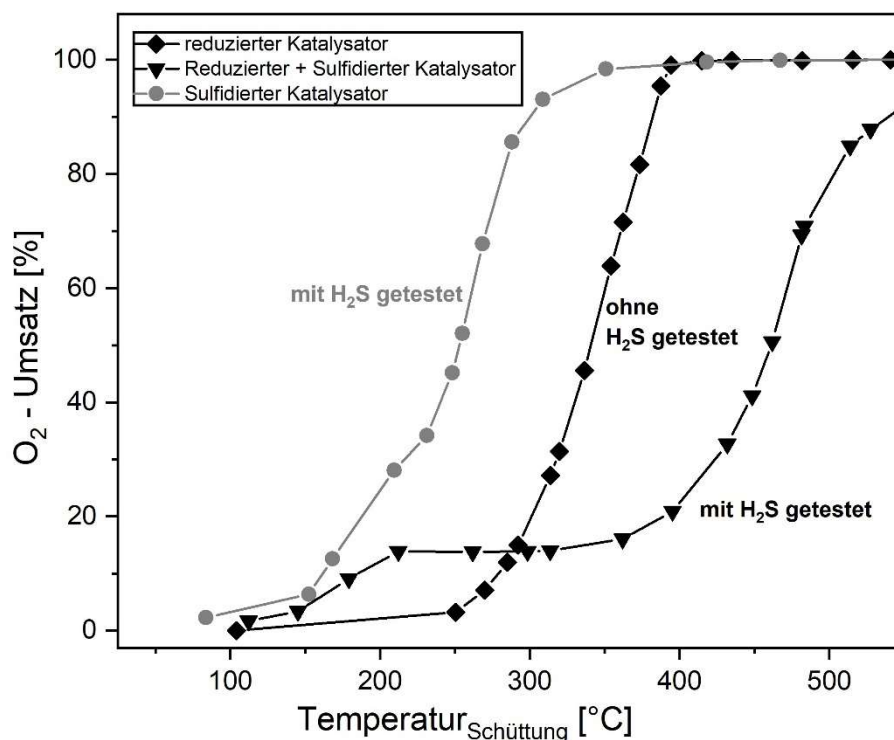


Abbildung 45: Vergleich des Sauerstoffumsatzes des reduzierten, reduzierten + sulfidierten und sulfidierten Katalysators B in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

In der Literatur wird berichtet, dass die Sulfidierung der reduzierten Mo-Spezies MoO_2 schwieriger ist [101]. Außerdem soll die Wechselwirkung von Co- und Mo-Vorläufern mit dem Träger während des Reduktionsschritts zur Bildung großer Aluminiumpolymolybdaten führen, die gegenüber Sulfidierung beständig sind. Teile dieser Wechselwirkung verlaufen in kleinen Poren des Trägers. Die teilweise zerstörten Wände von Al_2O_3 verhindern die Sulfidierung des darin eingekapselten MoO_3 [115]. Das bei der Reduktion gebildete Co-Metall oxidiert zuerst zu CoO . Die Oxidation von CoO zu Co_3O_4 beginnt erst bei etwa 300°C , nachdem der CoO -Anteil ein Maximum erreicht hat. Nachdem eine vollständige Oxidation des Co-Metalls vorliegt, kann der Sulfidierungsprozess beginnen [102].

Die Vermutung des geringeren Anteils einer sulfidischen Phase nach der Reduzierung wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt. Die Probe, die reduziert und anschließend sulfidiert wurde, wies nach dem Test einen Schwefelanteil von 0,534 Gew.-% auf. Die sulfidierte und getestete Probe besaß einen höheren Schwefelanteil von 1,316 Gew.-%. Ein geringerer Schwefelanteil in der Katalysatorprobe zeigte sich zudem im Rahmen der Sulfidierung des Katalysators, sofern diese in Anwesenheit von Wasserstoff durchgeführt wurde. Wie in der Testung kann es auch hier zur Bildung von reduzierten Spezies kommen. Diese Erkenntnis bestätigt die getroffene Annahme einer gehemmten Sulfidbildung in Anwesenheit von Wasserstoff.

Einfluss der Sulfidierungszeit auf die Aktivität

Die Aktivität der nichtmetallischen Katalysatoren hängt nach den bisherigen Erkenntnissen unter anderem von der Anzahl sulfidischer Zentren auf der Katalysatoroberfläche ab. Da die Bildung der sulfidischen Zentren unter anderem von der Dauer der Sulfidierung abhängt, wurde die Zeit der Vorbehandlung des Katalysators variiert und der damit verbundene Einfluss auf den Sauerstoffumsatz untersucht.

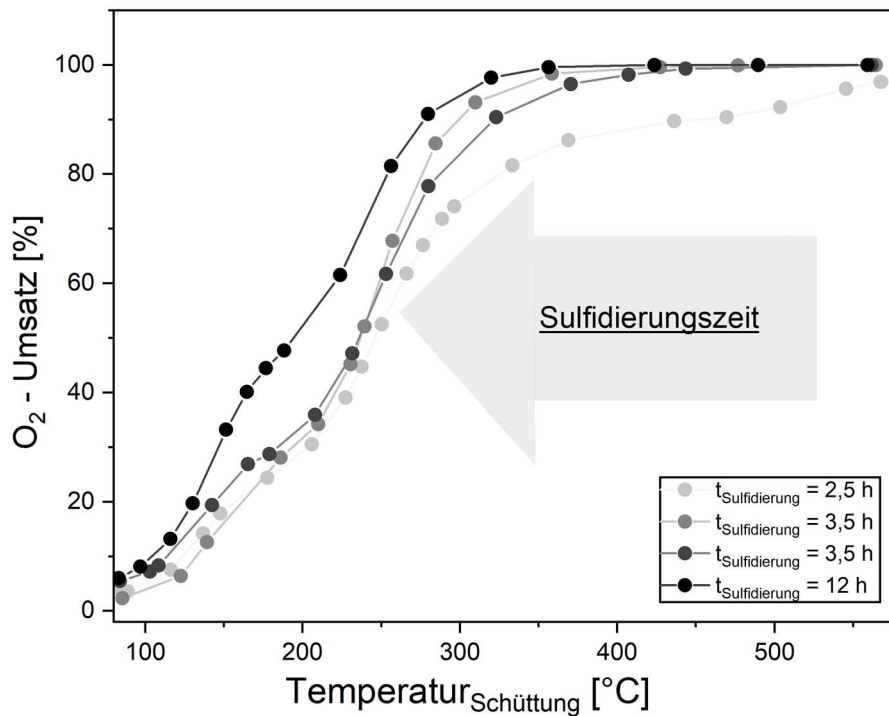


Abbildung 46: Einfluss einer Sulfidierungszeit von 2,5, 3,5 und 12 h auf den Sauerstoffumsatz des Katalysators B in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

In Abbildung 46 ist der Einfluss der Vorbehandlungszeit auf den Sauerstoffumsatz des Katalysators B dargestellt. Die Vorbehandlungszeit wurde zwischen 2,5 und zwölf Stunden variiert und der Sauerstoffumsatz jeweils im Anschluss in einem Light-Off-Versuch untersucht. Es zeigt sich, dass eine Zunahme der Vorbehandlungszeit zu einer verbesserten Aktivität des Katalysators im anschließenden Light-Off-Versuch führt. Wie durch die Elementaranalyse nachgewiesen werden konnte, steigt der Schwefelanteil innerhalb der Probe bis zu einer Sulfidierungszeit von zwölf Stunden an ($\text{H}_2/\text{Ar} = 1/1$ und 350 ppm H_2S). Es ist davon auszugehen, dass es sich bei dem in der Elementaranalyse erfassten Schwefel um chemisorbierten Schwefel handelt, der als aktive CoMoS Phase vorliegt.

Die höhere Anzahl sulfidischer Phasen infolge der längeren Sulfidierungszeit führt zu einem erhöhten Sauerstoffumsatz bei gleichbleibender Temperatur. Der erhöhte Schwefelanteil ist auch nach dem Light-Off-Versuch noch nachweisbar. Die Probe, die 3,5 Stunden sulfidiert wurde, wies nach dem Test einen Schwefelanteil von 1,3 Gew.-% auf. Die Probe, die 12 Stunden sulfidiert wurde, wies nach dem Test einen Schwefelanteil von 1,8 Gew.-% auf. Die festgestellten Schwefelanteile nahmen im Vergleich zu den sulfidierten Proben um etwa 50 % ab. Unabhängig von der Sulfidierungszeit katalysieren alle sulfidierten Katalysatoren die Oxidationsreaktion.

Desaktivierung im Rahmen der Light-Off-Versuche

Im Rahmen der Variation der Sulfidierungszeit wurde festgestellt, dass der Schwefelanteil nach dem Test um etwa 50 % unter dem des sulfidierten nicht getesteten Katalysators lag. Da vermutet wird, dass der Sauerstoffumsatz proportional mit der Anzahl der sulfidischen Zentren ansteigt, wird im Folgenden untersucht, ob ein Aktivitätsverlust bei Wiederholung des Light-Off-Versuches festzustellen ist. Der Katalysator B wurde dazu 3,5 Stunden sulfidiert und zwei aufeinander folgenden Light-Off-Versuchen unterzogen. Vor der Wiederholung des Light-Off-Versuches wurde der Katalysator nicht regeneriert bzw. nicht erneut sulfidiert. Die Ergebnisse der Light-Off-Versuche sind in Abbildung 47 dargestellt.

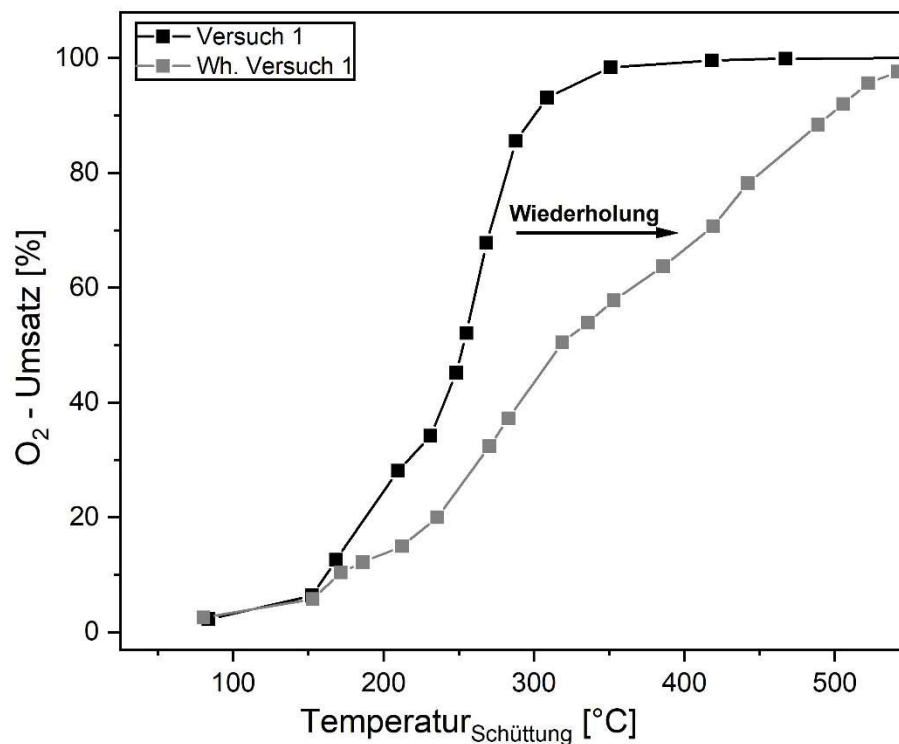


Abbildung 47: Sauerstoffumsatz vor und nach Wiederholung des Light-Off-Versuches des Katalysators B in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

Es ist zu erkennen, dass der Sauerstoffumsatz bei der Wiederholung des Versuches nicht mehr den Ursprungsverlauf erreicht. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Desaktivierung des Katalysators eintritt. Der Aktivitätsrückgang könnte durch zwei grundlegende Mechanismen bedingt sein.

Zum einen ist eine mögliche Abnahme der sulfidischen Zentren anzuführen. Hinweise hierzu gibt die Elementaranalyse der sulfidierten und getesteten Katalysatoren. So nimmt der Schwefelanteil von 2,2 Gew.-% des sulfidierten Katalysators auf 1,3 Gew.-% nach dem ersten Versuch ab. Nach der Wiederholung des Versuches fällt der Schwefelanteil weiter ab auf einen Anteil von 0,5 Gew.-%. Nach den Angaben in der Literatur steigert die

Anwesenheit der sulfidischen Phase die Aktivität des Katalysators [42, 44, 47, 101–103]. Folglich führt der Rückgang der Anzahl sulfidischer Zentren zu einem Aktivitätsverlust. Die Abnahme der sulfidischen Zentren kann durch zwei Mechanismen begründet werden. Die in der Kristallstruktur eingebundenen sulfidischen Zentren könnten durch Reduktionsmittel wie H_2 , CH_4 oder CO unter Freisetzung von H_2S oder SO_2 reduziert werden. Alternativ könnte aber auch die Anwesenheit von Sauerstoff zu einer Oxidation der sulfidischen Spezies unter Freisetzung von SO_2 führen. Beide Fälle konnten im Rahmen von TPD-Messungen nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff bei einem niedrigeren Partialdruck im Vergleich zu Wasserstoff führte zu einem höheren Schwefelrückgang.

Zum anderen könnten thermische Sintervorgänge auf der Oberfläche der Trägerkatalysatoren zu einem Rückgang der Aktivität führen. Die Metallpartikel wachsen im Zuge des Sintervorgangs zu größeren Partikeln zusammen und verlieren somit einen Anteil ihrer spezifischen Oberfläche. Der Verlust der Metalloberfläche führt aufgrund thermischer Beanspruchung zu einem Rückgang der Anzahl aktiver Zentren und einer damit verbundenen Verringerung der katalytischen Aktivität. In erster Linie führen hohe Temperaturen dazu, dass MoS_2 -Einheiten, die über die Oberfläche des Trägers wandern, nicht mehr mit dem Träger verbunden sind und sintern [43]. Die MoS_2 -Dispersion nimmt ab und die relative Menge an Co oder Ni an den MoS_2 -Kanten wird sehr hoch, wie RFA-Analysen bestätigen. Darüber hinaus wird berichtet, dass Co- oder Ni-Atome nicht in den MoS_2 -Domänen aufgebaut sind. Es findet eine Segregation von Cobaltsulfiden wie Co_9S_8 oder Ni_3S_2 statt. Die segregierten Sulfide weisen im Anschluss geringere Aktivitäten auf. Das MoS_2 -Sintern und die nachfolgende Entmischung auf der Oberfläche kann eine Desaktivierung des Katalysators bewirken. Die Anwesenheit von Sauerstoff kann zudem zur Bildung inaktiver Co- oder Ni-Sulfaten, Aluminaten oder Molybdaten beitragen [43]. Die Bildung von Molybdaten wird sogar in Gegenwart von Wasser begünstigt. Bei Untersuchungen der Fläche pro chemisorbiertem Sauerstoffmolekül an MoS_2 -Katalysatoren zeigt sich, dass die spezifische Fläche pro chemisorbiertem Sauerstoffmolekül mit zunehmender Temperatur abnimmt [117].

4.6. Testung Katalysator C

Vergleich der Aktivität eines sulfidierten und eines nicht sulfidierten Katalysators C

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss eine Vorbehandlung des Katalysators C mit Schwefelwasserstoff auf den Sauerstoffumsatz in einem nachfolgenden Versuch besitzt. Dazu wurde der Katalysator nicht sulfidiert bzw. für einen Zeitraum von 25 Stunden sulfi-

diert und in jeweils einem Light-Off-Versuch getestet. Die Gaszusammensetzung entspricht der Standardgaszusammensetzung inkl. 100 ppm H_2S im Gasstrom. Beide Light-Off-Kurven sind in Abbildung 48 dargestellt.

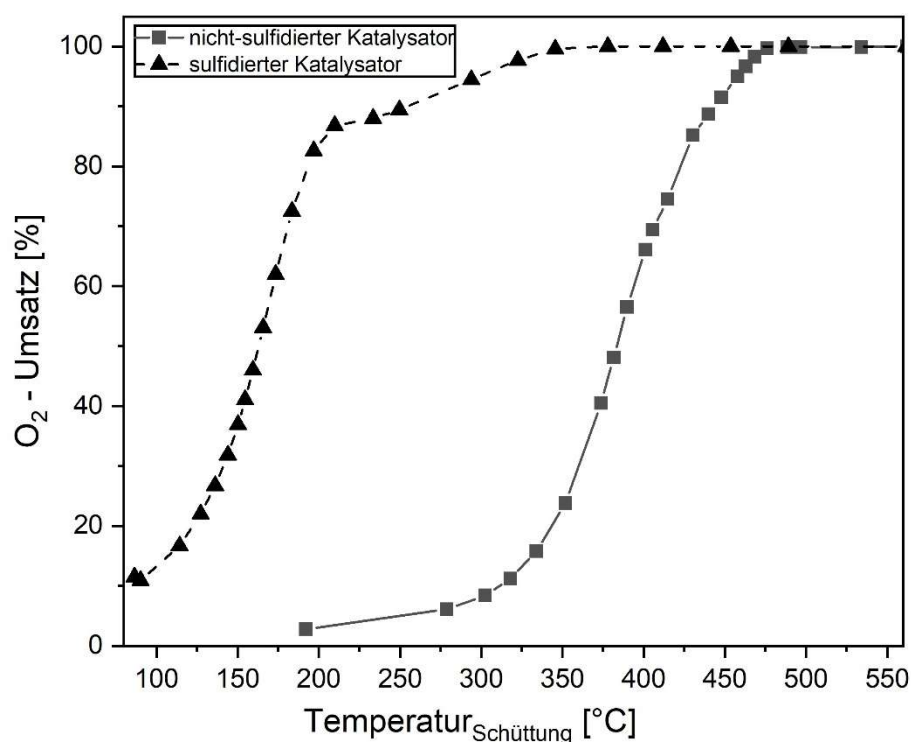


Abbildung 48: Vergleich des Sauerstoffumsatzes eines nicht sulfidierten und eines sulfidierten Katalysators C in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

Es zeigt sich, dass der vorbehandelte Katalysator eine deutlich höhere Aktivität im Vergleich zum nicht sulfidierten Katalysator aufweist. Dies bestätigt die Annahme, dass eine vorhandene sulfidische Phase das Potenzial bezüglich stattfindender Oxidationsreaktionen erhöht. Der höhere Anteil sulfidischer Phasen konnte mittels der Elementaranalyse nachgewiesen werden. Der Schwefelanteil in der vorbehandelten Probe liegt nach dem Versuch bei 2,8 Gew.-%. Der Schwefelanteil der Probe, die nicht vorbehandelt wurde, lag nur bei 0,6 Gew.-%. Dieser Wert liegt nur geringfügig über dem eines frischen Katalysators (0,2 Gew.-%). Der Schwefelanteil des nicht vorbehandelten Katalysators nimmt innerhalb des Rampenversuches nur geringfügig zu, sodass die Aktivität des Katalysators weit unterhalb der des vorbehandelten Katalysators liegt.

Einfluss der Sulfidierungszeit auf die Aktivität

Die Aktivität der nichtmetallischen Katalysatoren hängt unter anderem von der Anzahl sulfidischer Zentren auf der Katalysatoroberfläche ab. Wie in Abbildung 48 gezeigt werden

konnte, führt eine Schwefelvorbehandlung mit einhergehender Bildung sulfidischer Phasen zu höheren Sauerstoffumsätzen. Der Anteil der vorhandenen sulfidischen Phasen hängt unter anderem von der Dauer der Vorbehandlung ab. Mittels Elementaranalyse konnte nachgewiesen werden, dass der Schwefelanteil während der Vorbehandlung bis zu einer Sulfidierungszeit von zwölf Stunden zunimmt. Um dies weiterführend zu betrachten, wurde der Einfluss der Sulfidierungszeit und der damit verbundene Anteil der sulfidischen Phase auf die Aktivität des Katalysators C untersucht.

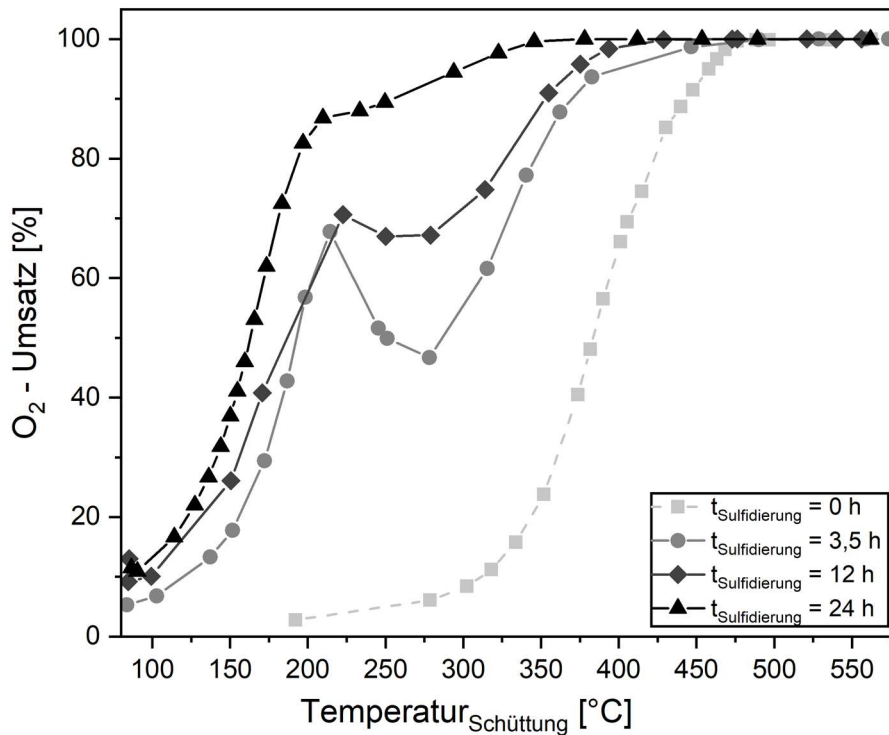


Abbildung 49: Einfluss einer Sulfidierungszeit von 0, 3,5, 12 und 24 h auf den Sauerstoffumsatz des Katalysators C in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

Die Vorbehandlungszeit wurde zwischen 0 und 25 Stunden variiert und der Sauerstoffumsatz jeweils im Anschluss in einem Light-Off-Versuch untersucht. Die Gaszusammensetzung entspricht der Standardgaszusammensetzung inkl. 100 ppm H₂S im Gasstrom. In Abbildung 49 ist der Einfluss der Vorbehandlungszeit auf den Sauerstoffumsatz des Katalysators C über die Temperatur der Katalysatorschüttung dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Zunahme der Vorbehandlungszeit zu einer verbesserten Aktivität des Katalysators im Light-Off-Versuch führt. Auffällig ist ein Einbruch des Umsatzes ab einer Temperatur von ca. 215 °C. Der Sauerstoffumsatz fällt bis zu einer Temperatur von etwa 280 °C ab, bevor er erneut ansteigt. Die Intensität des Umsatzeinbruches nimmt mit steigender Sulfidierungszeit ab. Der geringste Einbruch des Umsatzes ist somit für eine Vorbehandlungszeit von 24 Stunden festzustellen.

Der Umsatzeinbruch könnte auf eine Änderung der aktiven Struktur des Katalysators hinweisen. Auf Basis der vorliegenden Daten scheint der Einbruch des Umsatzes durch zwei Parameter bestimmt zu werden. Diese Parameter sind zum einen die Temperatur des Katalysators und zum anderen die Sulfidierungszeit. Der Beginn des Umsatzeinbruches ist unabhängig von der Sulfidierungszeit bei einer Temperatur von etwa 215 °C festzustellen. Die Höhe des Umsatzeinbruches ist hingegen von der Sulfidierungszeit abhängig und nimmt zu einer längeren Sulfidierungszeit ab.

In der Elementaranalyse ist keine Zunahme des Schwefelanteils für eine Vorbehandlungszeit von über 12 Stunden zu erkennen. Die dazugehörigen Schwefelanteile der frischen sowie getesteten Katalysatoren C sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Schwefelanteile des sulfidierten Katalysators C vor und nach der Testung in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min

Katalysatorprobe	Sulfidierungszeit	Schwefelanteil [Gew.-%]
Sulfidiert	12 h	4,1
Getestet		2,1
Sulfidiert	24 h	3,8
Getestet		2,8

Obwohl der Schwefelanteil des nicht getesteten sulfidierten Katalysators C für eine Sulfidierungszeit von zwölf und 24 Stunden vergleichbar ist, zeigten die Versuchsergebnisse, dass die Aktivität des Katalysators mit einer Sulfidierungszeit von 24 Stunden höher ist als die des Katalysators mit einer Sulfidierungszeit von zwölf Stunden. Der Schwefelanteil allein scheint somit nicht der einzige Parameter zu sein, der den Umsatz beeinflusst. Anhand der Schwefelanteile vor und nach der Testung ist zu kennen, dass für den Katalysator der länger sulfidiert wurde, trotz eines vergleichbaren Schwefelanteils nach der Sulfidierung, eine geringe Abnahme des Schwefelanteils im Rahmen der Testung zu verzeichnen ist.

Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass zwar der Schwefelanteil nach der Sulfidierung identisch ist, es jedoch zur Ausbildung einer unterschiedlichen Struktur der Sulfide in Abhängigkeit der Sulfidierungszeit kommt. Möglicherweise könnte die Ausbildung von MoS₂ nach zwölf Stunden noch nicht vollständig abgeschlossen sein. In diesem Fall würden Katalysatoren mit einer kürzeren Sulfidierungszeit größere Anteile von MoS₃ aufweisen. Da aufgrund der hohen Aluminiumoxidanteile eine Zuordnung der unterschiedlichen sulfidischen Verbindungen mit den durchgeführten strukturellen Untersuchungen nicht möglich war, konnte diese Ursache jedoch nicht abschließend aufgeklärt werden.

4.7. Vergleich der Katalysatoren A, B und C

Um die drei Katalysatoren A, B und C zu vergleichen, wurden diese jeweils unter identischen Bedingungen über einen Zeitraum von 50 Stunden getestet. Die Katalysatoren B und C wurden vor der Testung über einen Zeitraum von 24 Stunden sulfidiert. Die Katalysatorbetttemperatur wurde in allen drei Versuchen auf eine Temperatur von 250 °C in der Schüttungsmitte geregelt. Um ein Überspringen der Temperatur beim Anfahren zu vermeiden, wurde ab einer Schüttbetttemperatur von 140 °C eine Temperaturrampe von 0,1 °C/min zum Erreichen der Zieltemperatur gewählt. Die Gaszusammensetzung entsprach der Standardzusammensetzung inkl. 100 ppm H₂S. Die Untersuchung des Umsatzes bei einer stationären Temperatur über einen längeren Zeitraum ermöglicht es, Desaktivierungserscheinungen der Katalysatoren ohne instationäre Einflüsse zu erfassen. In Temperaturrampenversuchen ist dies nicht eindeutig möglich, da die stetig ansteigende Temperatur einen Anstieg des Umsatzes zu Folge hat und mögliche Desaktivierungserscheinungen so überdeckt werden könnten.

Die Ergebnisse aus den Versuchen mit den drei Katalysatoren sind in Abbildung 50 dargestellt. Auf der linken Achse ist der Sauerstoffumsatz für den Edelmetallkatalysator A und auf der rechten Achse ist der Sauerstoffumsatz für die Nicht-Edelmetallkatalysatoren B und C in Abhängigkeit der Versuchszeit aufgetragen.

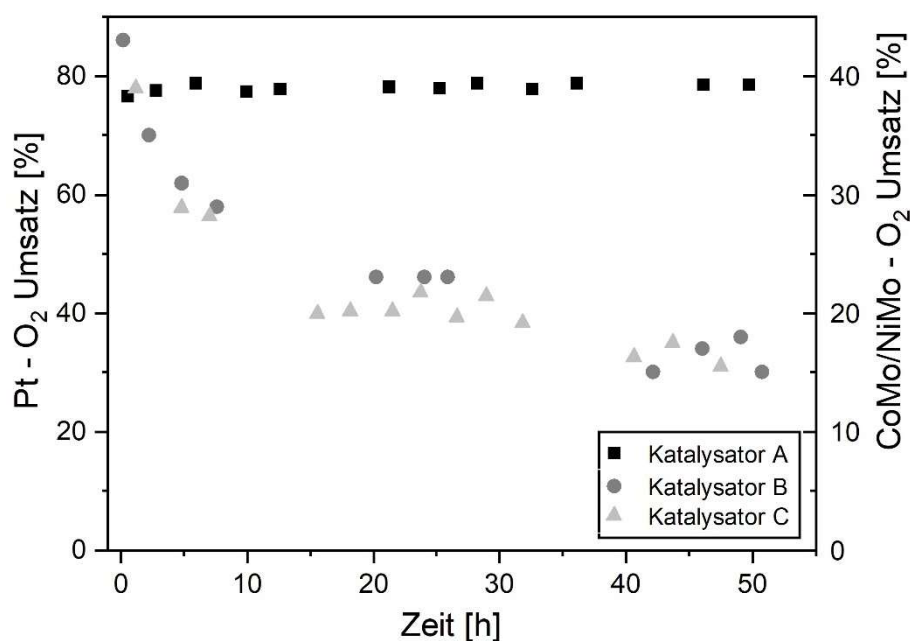


Abbildung 50: Vergleich des Sauerstoffumsatzes der Katalysatoren A, B und C unter stationären Bedingungen bei 250 °C, mit H₂S und einer Versuchsdauer von 50 h

Der Edelmetallkatalysator A zeigt nach Erreichen der Zieltemperatur einen stabilen Sauerstoffumsatz von ca. 78 %. Die Sauerstoffumsätze der Katalysatoren B und C beginnen

hingegen direkt zu Anfang der Messungen abzufallen. Von einer anfänglichen Aktivität von ca. 40 % Sauerstoffumsatz fällt der Sauerstoffumsatz der Nicht-Edelmetallkatalysatoren nach 50 Stunden auf ca. 15–18 %. Dies entspricht einem Umsatzeinbruch von 60 % beim Katalysator B und 75 % beim Katalysator C im Vergleich zum maximalen Sauerstoffumsatz im Rahmen der Light-Off-Versuche. Eine Ursache hierfür muss eine Desaktivierung der Katalysatoren B und C sein. Der höhere Umsatz im Rahmen der Light-Off-Versuche ist dadurch zu erklären, dass die stetige Erhöhung der Temperatur und die damit verbundene Steigerung des Umsatzes die Desaktivierungserscheinungen überlagern können. Diese Desaktivierung wird unter stationären Bedingungen sichtbar. Die Gründe einer Desaktivierung können vielfältig sein. Mögliche Ursachen wurden bereits im Rahmen des Kapitels 4.5 beschrieben. Da bisherige Erkenntnisse ausschließlich auf den Ergebnissen der Temperaturrampenversuche basieren, werden die bisherigen Thesen anhand der Versuche unter stationären Bedingungen erneut validiert. Um den Einfluss der schwefelhaltigen Phasen einschätzen zu können, ist der Schwefelanteil der Katalysatoren nach der Sulfidierung sowie der anschließenden Testung in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23: Schwefelanteile der für 24 h sulfidierten Katalysatoren B und C vor und nach der Testung. Testung unter stationären Bedingungen bei 250 °C, mit H₂S und einer Versuchsdauer von 50 h

Katalysatorprobe	Schwefelanteil [Gew.-%]
Katalysator B; sulfidiert	4,0
Katalysator B; getestet	3,0
Katalysator C; sulfidiert	3,8
Katalysator C; getestet	2,8

Es zeigt sich, dass der Schwefelanteil der Katalysatoren von etwa 4 Gew.-% auf etwa 3 Gew.-% im Rahmen der Testung abnimmt. Der Rückgang der Schwefelanteile könnte auf die Reduktion sulfidischer Spezies mit Wasserstoff zu H₂S bzw. auf die Oxidation mit Sauerstoff zu SO₂ zurückzuführen sein. Der verbleibende Schwefel in den Nicht-Edelmetallkatalysatoren führt trotz eines Anteils von 3 Gew.-% zu geringen Sauerstoffumsätzen. Dies deutet darauf hin, dass eine Oxidation bzw. Reduktion nicht die einzigen Ursachen für die auftretenden Desaktivierungserscheinungen sein können. Ursächlich hierfür könnte die Umwandlung der aktiven Sulfidspezies zu inaktiven Sulfaten oder Molybdaten sein [43].

Insgesamt zeigen die Ergebnisse des 50-Stunden-Versuchs, dass eine Reduktion des Sauerstoffanteils in einer komplexen Gasmischung mit einem Schwefelwasserstoffanteil von 100 ppm möglich ist. Der Katalysator A zeichnete sich im Rahmen dieser Versuche

durch den höchsten erzielten Sauerstoffumsatz von ca. 80 % aus. Zudem konnte dieser Umsatz über die Dauer des Versuchs stabil gehalten werden. Die Katalysatoren B und C zeigten ebenfalls einen hohen Sauerstoffumsatz. Auftretende Desaktivierungserscheinungen führten bei diesen Katalysatoren jedoch zu einem frühzeitigen Rückgang des Umsatzes.

5. Zusammenfassung - Katalytische Sauerstoffentfernung

Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist die Identifikation geeigneter Katalysatoren zur Umsetzung des im COG vorhandenen Sauerstoffs, um die Bildung eines zünd- und explosionsfähigen Gemisches in einem Druckwechseladsorptionsverfahren zu verhindern und die Aufreinigungsleistung des Verfahrens zu verbessern. Dazu wurden Screening-Versuche an einem Versuchsstand mit einem kontinuierlich durchflossenen Rohrreaktor durchgeführt. Untersucht wurde ein Edelmetallsystem (Katalysator A), welches als Benchmark diente, sowie zwei Nicht-Edelmetallsysteme (Katalysator B & C). Bei dem Edelmetallsystem handelt es sich um einen Platin-Katalysator mit 2,5–4 mm γ -Aluminiumoxidkugeln als Trägermaterial. Bei den Nicht-Edelmetallsystemen handelt es sich zum einen um einen Kobalt-Molybdän-Katalysator (Katalysator B) und zum anderen um einen Nickel-Molybdän-Katalysator (Katalysator C). Die Katalysatoren B und C lagen als kurze Extrudate mit einem Durchmesser von 2,5 mm vor. Als Trägermaterial wurde ebenfalls γ -Aluminiumoxid verwendet. Die Nicht-Edelmetallsysteme Kobalt-Molybdän und Nickel-Molybdän werden als sulfidische Katalysatoren unter anderem für die konventionelle industrielle Herstellung von Kraftstoffen aus schwefelhaltigen Gasströmen durch Hydrodesulfidierung eingesetzt. Aufgrund Ihrer Resistenz gegenüber Schwefel sowie dem Potenzial zur Förderung von Oxidationsreaktionen wurden die Katalysatoren B und C in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich ihrer Eignung zur Sauerstoffumsetzung, als Alternative zum edelmetallbasierten Katalysator A, untersucht. Die Katalysatoren A, B und C sind konventionell verfügbare Katalysatoren, die für die Durchführung der Untersuchungen von der *Clariant AG* zur Verfügung gestellt wurden.

In über 60 Versuchen und Vorbehandlungen wurden die unterschiedlichen Katalysatoren in einem synthetischen Gasstrom untersucht und hinsichtlich Ihrer Aktivität und Standzeit untereinander verglichen. Die Nicht-Edelmetallkatalysatoren B und C wurden vor den Versuchen einer Vorbehandlung (Sulfidierung) in einem schwefelhaltigen Gasstrom unterzogen. Die verwendete Gaszusammensetzung in den Versuchen orientierte sich an den Hauptgaskomponenten des Kokereigases. Als Spurenstoffe wurden Sauerstoff mit einem Anteil von 8000 ppm sowie Schwefelwasserstoff mit einem Anteil von 100 ppm betrachtet. Die eingestellte Verweilzeit betrug 10000 h^{-1} . Alle Versuche wurden bei einem Druckniveau von 1 bar (a) $\pm 0,5$ bar durchgeführt. Der Einfluss der Temperatur auf den Sauerstoffumsatz wurde im Rahmen von Temperaturrampenversuchen (80–550 °C und 2 °C/min) betrachtet. Die Untersuchungen bezüglich möglicher Desaktivierungserscheinungen und

der Vergleich der Katalysatoren wurden hingegen bei stationären Bedingungen durchgeführt.

Die Analyse der Edukt- sowie Produktgaszusammensetzung erfolgte zeitaufgelöst mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers. Der Sauerstoffanteil im Gas wurde durch einen elektrochemischen Sauerstoffsensor quantifiziert. Die Struktur der frischen, sulfidierten sowie getesteten Katalysatoren wurde mittels unterschiedlicher Charakterisierungsverfahren (BET, XRD, XPS, RFA, EA, TPR, TPD und REM) analysiert.

In den durchgeführten Untersuchungen bestätigten hohe Umsätze des edelmetallbasierten Katalysators A dessen Einordnung als potenzielles Benchmarksystem. Der Katalysator A zeigte bei einer Temperatur von 250 °C in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff einen Sauerstoffumsatz von etwa 80 %. Eine reaktionshemmende Wirkung, wie sie teilweise in der Literatur für Kohlendioxid sowie Wasser beschrieben ist, konnte im Rahmen von Temperaturrampenversuchen nicht festgestellt werden [25, 34]. Die Zufuhr von Schwefelwasserstoff führte beim Katalysator A unterhalb einer Temperatur von 250 °C zu einem Einbruch des Sauerstoffumsatzes. Die in diesem Temperaturbereich auftretende Desaktivierung besteht auch nach einer Unterbrechung der Zufuhr von Schwefelwasserstoff fort. Temperaturen oberhalb von 250 °C führten hingegen zu hohen Sauerstoffumsätzen. Bezüglich einer auftretenden Vergiftung durch den im Gasstrom vorhandenen Schwefel konnte nachgewiesen werden, dass der Katalysator A in einem wasserstoffreichen Gasgemisch bei Temperaturen von 500 °C vollständig regeneriert werden kann.

Die Nicht-Edelmetallkatalysatoren B und C wurden, als Alternative zum Katalysator A, sowohl mit als auch ohne vorhergehende Behandlung in einem schwefelhaltigen Gasstrom untersucht. Die Vorbehandlung diente zur Ausbildung einer sulfidischen Phase, welche als aktive Phase für die Oxidationsreaktion vermutet wird. Der Bildungsschritt der sulfidischen Verbindungen konnte anhand der Produktgaszusammensetzung im Zuge der Vorbehandlung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Elementaranalysen der vorbehandelten Katalysatoren B und C bestätigten die Anwesenheit von Sulfiden und ermöglichten zudem eine quantitative Bestimmung des Schwefelanteils in den Katalysatoren. In den Versuchen zeigte sich, dass eine vorhergehende Sulfidierung die Aktivität hinsichtlich der Sauerstoffumsetzung für beide Katalysatoren deutlich erhöhte. Weitergehend konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff das Potenzial für die Bildung aktiver sulfidischer Zentren in einer nachfolgenden Sulfidierung herabsetzt. Diese Beobachtung bestätigte sich im Rahmen der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Atmosphären während der Vorbehandlung. Es zeigte sich, dass eine Sulfidierung in

Abwesenheit von Wasserstoff zu erhöhten Schwefelanteilen in den Katalysatorsystemen B und C führte. Ansteigende Schwefelanteile in den sulfidierten Katalysatoren korrelierten mit einer höheren katalytischen Aktivität der Katalysatoren B und C. Dazu wird angenommen, dass ein zunehmender Schwefelanteil mit einer größeren Anzahl aktiver sulfidischer Verbindungen einhergeht. Die Nicht-Edelmetallkatalysatoren mit größeren Schwefelanteilen zeigten somit eine höhere Aktivität im Vergleich zu Nicht-Edelmetallkatalysatoren mit niedrigeren Schwefelanteilen.

Die Wiederholungen von instationären Messungen unter einer Temperaturvariation mit identischen Proben sowie eine Untersuchung der Katalysatoren unter stationären Bedingungen bei 250 °C zeigten eine Desaktivierung der Nicht-Edelmetallkatalysatoren. Im Zuge dessen konnte ein Rückgang des Sauerstoffumsatzes für die Nicht-Edelmetallkatalysatoren unter stationären Bedingungen auf etwa 20 % festgestellt werden. Für die Desaktivierung der Katalysatoren wurde zum einen eine Reduktion aktiver sulfidischer Verbindungen unter Freisetzung von H_2S bzw. eine Oxidation der Sulfide unter Freisetzung von SO_2 angeführt. Die Abnahme der Schwefelanteile getesteter Katalysatoren im Vergleich zu denen sulfidierter Katalysatoren bestätigte diese Annahme. Durchgeführte TPD-Versuche zeigten zudem, dass eine Oxidation sulfidischer Spezies gegenüber einer Reduktion bevorzugt stattfindet. Weiterführend deuteten die verbliebenen Schwefelanteile getesteter Katalysatoren darauf hin, dass eine Oxidation bzw. Reduktion nicht die einzigen Ursachen für die auftretenden Desaktivierungserscheinungen sein können. Vermutet wird insbesondere die Bildung inaktiverer Sulfate sowie Molybdate in den Katalysatoren [43]. Die mögliche Bildung solcher inaktiven Spezies ist aus der Literatur bekannt. Ein Nachweis dieser Spezies konnte im Rahmen der durchgeführten strukturellen Untersuchungen jedoch nicht zweifelsfrei erbracht werden. Ursächlich hierfür waren vor allem die hohen γ -Aluminiumoxidanteile der Katalysatoren. γ -Aluminiumoxid wurde bei den Katalysatoren als Träger eingesetzt und erschwerte als dominante Phase die qualitative Bestimmung anderer Phasen (z.B. Sulfide) mittels herkömmlicher Röntgenverfahren wie XRD, XPS und RFA.

Zusammenfassend zeigt der Vergleich der Edelmetall- und Nicht-Edelmetallkatalysatoren, dass unter den betrachteten Rahmenbedingungen (250 °C und Atmosphärendruck) das Edelmetallsystem Vorteile gegenüber den Nicht-Edelmetallkatalysatoren aufweist. Der Sauerstoffumsatz bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C liegt in Anwesenheit von 100 ppm Schwefelwasserstoff bei ca. 80 %. Zudem konnte gezeigt werden, dass der Katalysator A auch über einen längeren Zeitraum von etwa 50 Stunden keine Anzeichen einer Desaktivierung aufzeigt. Die untersuchten Nicht-Edelmetallkatalysatoren hingegen zeigten unter den vorliegenden Bedingungen in Folge einer Desaktivierung geringere Umsätze als der Edelmetallkatalysator (etwa 20 % Umsatz). Unter dem Gesichtspunkt einer

effizienteren Sauerstoffentfernung ist der Edelmetallkatalysator dem Nicht-Edelmetallkatalysator bei den betrachteten Randbedingungen somit vorzuziehen. Dennoch konnte in den Untersuchungen aufgezeigt werden, dass sulfidische Co-Mo- und Ni-Mo-Katalysatoren ein Potenzial für die Oxidationsreaktion mit Sauerstoff besitzen. Eine Weiterentwicklung dieser Systeme könnte somit eine Möglichkeit darstellen, um die hohe Anfangsaktivität der Nicht-Edelmetallkatalysatoren zu halten und eine Desaktivierung zu verhindern. Der Schlüssel hierzu liegt aller Voraussicht nach in der Stabilisierung der aktiven sulfidischen Verbindungen und gleichzeitigen Hemmung der Bildung inaktiverer Sulfate und Molybdate. In diesem Zusammenhang ist auch nicht auszuschließen, dass eine Desaktivierung der Co-Mo- und Ni-Mo-Katalysatoren unter anderen Randbedingungen (Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung) geringer ausfällt. Letztlich wäre aus ökonomischer Sicht der Einsatz kostengünstiger Nicht-Edelmetallkatalysatoren gegenüber den teureren Edelmetallkatalysatoren vorzuziehen, sofern eine ausreichende katalytische Performance der entsprechenden Nicht-Edelmetallkatalysatoren vorliegt. Der Kostenaspekt allein ist somit einer der wichtigsten Anreize für die Weiterentwicklung von kostengünstigeren Alternativen zu bestehenden Edelmetallkatalysatoren.

Abschließend ist daher festzustellen, dass die erläuterten Ergebnisse der Versuche, die im Rahmen der Umsetzung von Sauerstoff aus schwefelhaltigen Synthesegasmischungen durchgeführt wurden, einen wertvollen wissenschaftlichen Beitrag zum Zusammenspiel von Materialstruktur und der daraus resultierenden Aktivität sulfidischer Co-Mo- und Ni-Mo-Systeme darstellen.

6. Ergebnisse und Diskussion - Höhere Alkoholsynthese

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Alkoholsynthese erläutert. Die beschriebenen Ergebnisse stellen die chronologische Weiterentwicklung der von der *Evonik* präparierten und im Rahmen der vorliegenden Arbeit getesteten Katalysatoren dar. Aus Übersichtsgründen werden nicht alle erfassten Kennzahlen der über vierzig untersuchten Katalysatoren dargestellt, sondern die wichtigsten Erkenntnisse anhand ausgewählter Beispiele zusammengefasst. Die Selektivität wird im Folgenden auf Basis der erfassten Produkte normiert dargestellt. Die Benennung der Katalysatoren erfolgt aufgrund Ihrer spezifischen Zusammensetzung nach dem folgenden Schlüssel:

$\text{Co}^X\text{Cu}^X\text{C-Mn}^Y\%$, Co=Kobalt, Cu=Kupfer, C=kohlenstoffbasiertes Trägermaterial (Carbon), Mn=Mangan, X=Molarer Anteil, Y=Anteil in Gewichtsprozent.

Die Vorbehandlungstemperatur oder die -atmosphäre wird, falls erforderlich, an den Katalysatorschlüssel angefügt.

Ergebnisse zu den strukturellen Untersuchungen der getesteten Katalysatoren sind nicht Teil dieser Arbeit. Die strukturellen Untersuchungen der Katalysatoren wurden durch die *Evonik Resource Efficiency GmbH* durchgeführt und unterliegen deren Geheimhaltung. Die Durchführung eigener struktureller Untersuchungen seitens *Fraunhofer UMSICHT* war im Rahmen des Vorhabens nicht gestattet. Um dennoch einen Bezug zu den Struktur-Aktivitätsbeziehungen der betrachteten Katalysatorsysteme herzustellen, wird, wenn möglich, ein Bezug zu den Ergebnissen ähnlicher Katalysatorsysteme aus der Literatur hergestellt.

6.1. Einfluss der Atmosphäre während der thermischen Vorbehandlung

Im Rahmen der Präparation wurden die Katalysatoren in Luft bzw. Stickstoff thermisch vorbehandelt. Um den Einfluss der Vorbehandlungsatmosphäre zu untersuchen, wurde der Umsatz sowie die Produktverteilung von Katalysatoren, die in Luft bzw. Stickstoff thermisch vorbehandelt wurden, in einem anschließenden Test in Synthesegas verglichen.

Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen den Einfluss der Vorbehandlungsatmosphäre auf den CO-Umsatz sowie die Produktselektivität für Katalysatoren mit einer Vorbehandlungstemperatur von 250 °C bzw. 400 °C. Gegenübergestellt ist jeweils ein Katalysatorsystem mit identischem Co/Cu-Verhältnis, identischer Vorbehandlungstemperatur und unter-

schiedlicher Vorbehandlungsatmosphäre. Die Katalysatoren, die in einer Stickstoff-Atmosphäre vorbehandelt wurden, sind jeweils mit schrägschraffierten Balken im Diagramm dargestellt. Zu vergleichen sind somit die Ergebnisse mit einer identischen Farbgebung mit und ohne Schraffur.

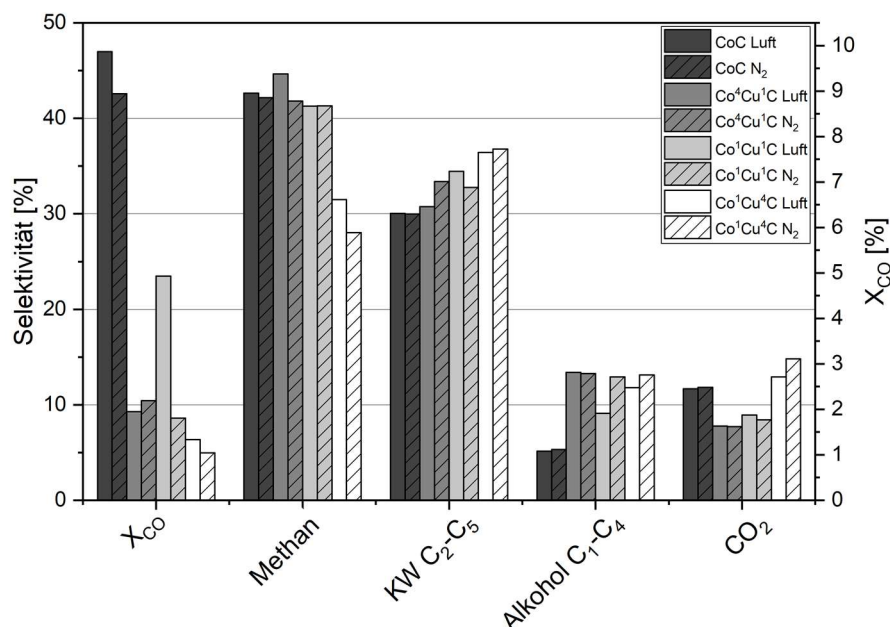


Abbildung 51: Einfluss der Atmosphäre während der Vorbehandlung bei variierendem Co/Cu-Verhältnis und einer Vorbehandlungstemperatur von 250 °C

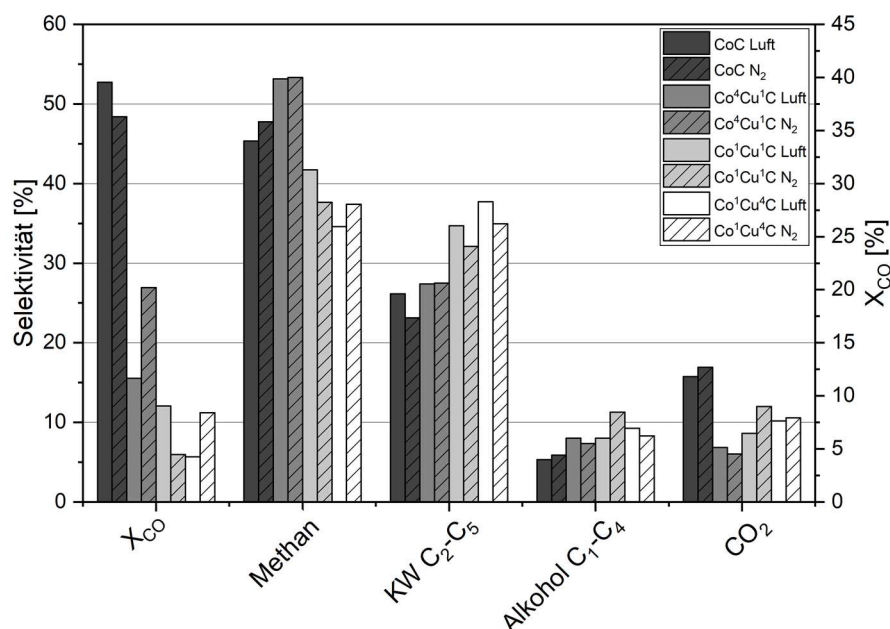


Abbildung 52: Einfluss der Atmosphäre während der Vorbehandlung bei variierendem Co/Cu-Verhältnis und einer Vorbehandlungstemperatur von 400 °C

Bei Betrachtung des Umsatzes sowie der Selektivität ist unabhängig von der Katalysatorzusammensetzung sowie der Vorbehandlungstemperatur kein signifikanter Einfluss der

Vorbehandlungsatmosphäre auf den CO-Umsatz oder die Produktselektivität zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die unter Synthesegasbedingungen vorliegenden aktiven Spezies weitgehend unabhängig von der Vorbehandlungsatmosphäre sind.

Die Umsätze der Katalysatorsysteme $\text{Co}^1\text{Cu}^1\text{C}$ in Luft und 250 °C sowie $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C}$ in N_2 und 400 °C weichen von dem beobachteten Trend ab. Da jedoch weder ein Zusammenhang zum Co-Cu-Verhältnis noch zur Höhe der Vorbehandlungstemperatur erkennbar ist, ist dies möglicherweise ein Ausreißer, der hier nicht weiter untersucht wird.

In den weiteren Untersuchungen zur Katalysatorzusammensetzung und Vorbehandlungstemperatur wurden aufgrund des vernachlässigbaren Einflusses der Vorbehandlungsatmosphäre ausschließlich Katalysatoren betrachtet, die in Luft-Atmosphäre thermisch vorbehandelt wurden.

6.2. Einfluss des Co/Cu-Verhältnisses

Die Verwendung von Co-Cu-Systemen für die Synthese von Alkoholen ist aufgrund der Kombination ihrer aktiven Spezies weit verbreitet. Nach der vorherrschenden Modellvorstellung ist davon auszugehen, dass Kobalt die dissoziative CO-Adsorption und das Kettenwachstum fördert. Kupfer fördert die molekulare Adsorption und stellt nach dem Abbruch des Kettenwachstums eine OH-Gruppe zur Verknüpfung mit der CH_x -Spezies bereit. Für die Synthese von Alkoholen nach dem Dual-Site-Model werden somit beide Mechanismen benötigt. [74–79]

Im Folgenden wird darauf aufbauend der Einfluss des Co/Cu-Verhältnisses auf den CO-Umsatz sowie die Produktselektivität betrachtet. In der vorliegenden Untersuchung wurden Katalysatoren mit molaren Co/Cu-Verhältnissen von 1/0, 4/1, 1/1, 1/4 und 0/1 betrachtet. Die Daten zu den Katalysatoren mit einem Co/Cu-Verhältnis von 1/4 und 0/1 sind aufgrund geringer CO-Umsätze in der Ergebnisbetrachtung ausgenommen.

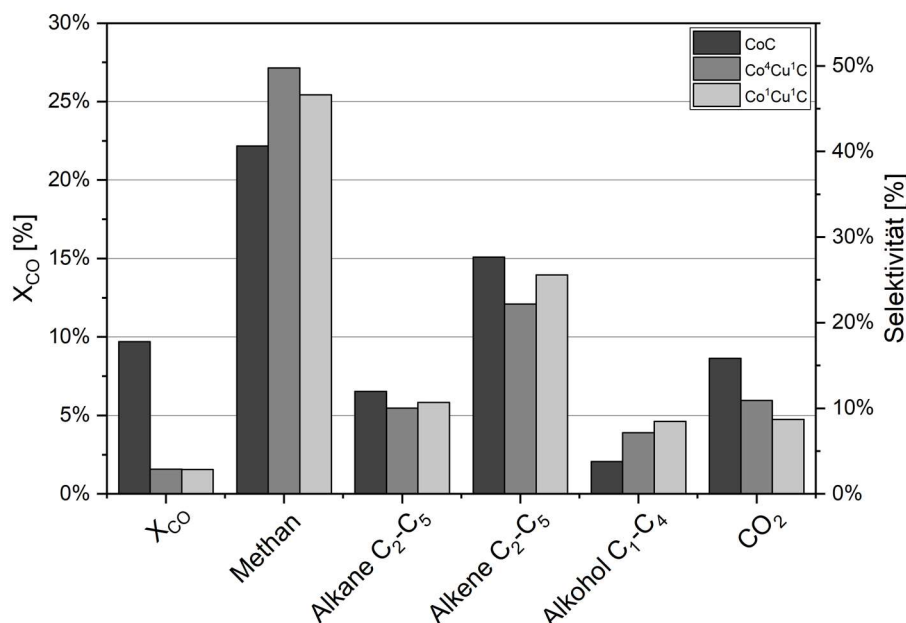


Abbildung 53: Einfluss des Co/Cu-Verhältnisses auf den CO-Umsatz sowie die Selektivität bei den Katalysatoren CoC, Co⁴Cu¹C und Co¹Cu¹C

In Abbildung 53 ist der CO-Umsatz sowie die Selektivität zu den Produkten Methan, C₂–C₅-Alkane, C₂–C₅-Alkene, C₁–C₄-Alkohole und CO₂ dargestellt. Der Kupferanteil nimmt anhand der Farbgestaltung in Richtung der hellen Säulen zu.

Der CO-Umsatz nimmt mit steigendem Kobaltanteil von den Co-Cu-Mischsystemen zu dem kupferfreien System zu. Der CO-Umsatz der Mischsysteme Co⁴Cu¹C und Co¹Cu¹C unterscheidet sich nur geringfügig. Der höchste Umsatz ist bei dem kupferfreien Katalysator festzustellen.

Das Katalysatorsystem Co⁴Cu¹C zeigt die höchste Selektivität zu Methan. Eine Zunahme des Kupferanteils führt zu einer Abnahme der Methanselektivität. Das kupferfreie System zeigt eine niedrigere Methanselektivität als die Systeme Co⁴Cu¹C und Co¹Cu¹C.

Die Selektivität zu den C₂–C₅-Alkanen und C₂–C₅-Alkenen nimmt bei den Co-Cu-Mischsystemen mit steigendem Cu-Anteil zu. Das kupferfreie System entspricht nicht diesem Trend und zeigt eine höhere Selektivität zu den C₂–C₅-Alkanen und C₂–C₅-Alkenen als die Mischsysteme.

Die Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen nimmt vom kupferfreien CoC- zum Co¹Cu¹C-System mit zunehmendem Kupferanteil kontinuierlich zu.

Die Selektivität zu CO₂ ist vom kupferfreien CoC- zum Co¹Cu¹C-System mit zunehmendem Kupferanteil rückläufig.

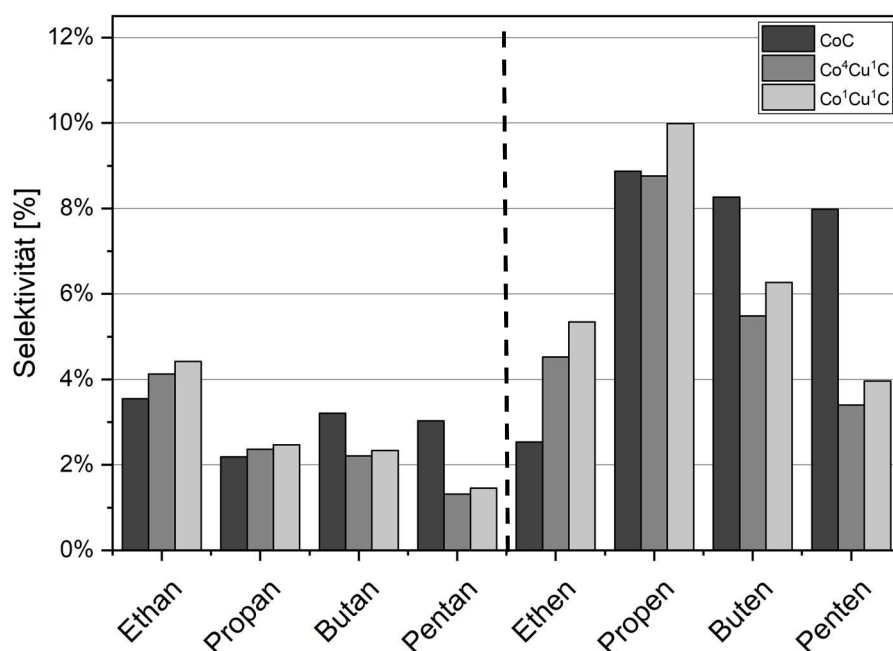


Abbildung 54: Einfluss des Co/Cu-Verhältnisses auf die Selektivität der C₂-C₄ Alkane sowie Alkene bei den Katalysatoren CoC, Co⁴Cu¹C und Co¹Cu¹C

Zur weiteren Aufschlüsselung der Summenselektivität sind die Einzelselektivitäten der C₂–C₅-Alkane sowie C₂-C₅-Alkene in Abbildung 54 und die der C₁-C₄-Alkohole in Abbildung 55 dargestellt.

Die Selektivität zu den C₂–C₅-Alkanen nimmt mit steigendem Cu-Anteil zu. Das kupferfreie System entspricht diesem Trend für die C₄–C₅-Alkene nicht und zeigt für Butan und Pentan eine höhere Selektivität als sie für die Co-Cu-Mischsysteme zu sehen ist.

Die Selektivität zu den C₂–C₅-Alkenen nimmt mit steigendem Cu-Anteil zu. Das kupferfreie System entspricht diesem Trend für die C₄–C₅-Alkane nicht und zeigt für Butan und Pentan eine höhere Selektivität als sie für die Co-Cu-Mischsysteme zu sehen ist. Zudem ist der Rückgang der Selektivität zu den Alkenen in Abhängigkeit der C-Zahl für das CoC-System deutlich geringer als bei den Mischsystemen.

Die Selektivität zu dem kurzkettigen Alkohol Methanol nimmt mit zunehmendem Kobaltanteil ab. Die Selektivität der C₂–C₄-Alkohole nimmt mit steigendem Kobaltanteil zu. Das CoC-System zeigt eine niedrigere Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen als die Mischsysteme.

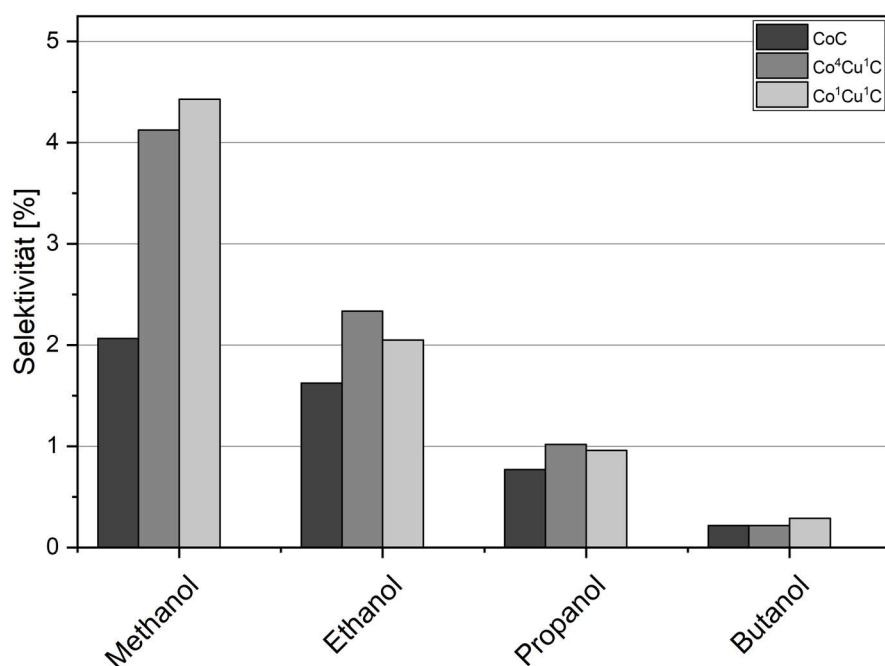


Abbildung 55: Einfluss des Co/Cu-Verhältnisses auf die Selektivität der C₁-C₄-Alkoholen bei den Katalysatoren CoC, Co⁴Cu¹C und Co¹Cu¹C

Diskussion

Eine Zunahme des Kobaltanteils führt zu einer Steigerung des CO-Umsatzes. Dies zeigt sich insbesondere im Vergleich der kobaltreichen Mischsysteme mit dem kupferfreien CoC-System. Zu vermuten ist, dass die verstärkte dissoziative Adsorption an Kobalt zur Steigerung des Umsatzes beiträgt. Die Umsätze der Katalysatormischsysteme Co⁴Cu¹C und Co¹Cu¹C unterscheiden sich nur geringfügig. Der Einfluss unterschiedlicher Kobaltanteile auf den Umsatz der Mischsysteme fällt eher gering aus. Im Gegensatz dazu steigt der CO-Umsatz vom Co⁴Cu¹C-Mischsystem zum kupferfreien CoC-System vergleichsweise stark an.

Es zeigt sich insgesamt, dass das kupferfreie CoC-System dem vorliegenden Trendverhalten in Bezug auf die Produktselektivität mit steigendem Kobaltanteil nicht folgt. Aus diesem Grund wird die Analyse des kupferfreien Systems zunächst unabhängig von dem Mischsystem durchgeführt. Zunächst wird das Co-Cu-Mischsystem weiter betrachtet.

Die Selektivität zu den Alkanen nimmt bei den Co-Cu-Mischsystemen mit zunehmender Kettenlänge von C₁ bis C₅ ab. Dies spricht dafür, dass der eigentliche Bildungsschritt, der durch den Kettenabbruch vollendet wird, schneller abläuft als das nachfolgende Kettenwachstum. Der Einfluss des Co-Cu-Verhältnisses der Mischsysteme auf die Selektivität der C₂-C₅-Alkane fällt insgesamt eher gering aus.

Die Selektivität zu den C_2 – C_5 -Alkenen nimmt zu höheren Kupferanteilen zu. Die Selektivität der jeweiligen Katalysatoren ist für C_3 – C_5 -Alkene mit zunehmender Kettenlänge rückläufig. Die Selektivität zu Ethen fällt geringer aus als die zu Propen. Propen ist somit das Alken mit der höchsten Selektivität unter den C_2 – C_5 -Alkenen. Diese Beobachtung stimmt mit den Versuchsergebnissen von *Dinse et al.* überein [118]. Niedrigere Ethen-Anteile im Vergleich zu den C_3 –Alkenen sind bereits aus der *Fischer-Tropsch-Literatur* bekannt [119]. Die Hydrierung von Ethen zu Ethan ist in diesem Zusammenhang meist die Ursache [120–122].

Die Selektivität zu CO_2 fällt mit zunehmendem Kupferanteil leicht ab, bleibt aber insgesamt weiterhin auf einem niedrigen Niveau. Dies spricht für eine insgesamt niedrige Wasser-Gas-Shift-Aktivität des Katalysatorsystems.

Die Selektivität der C_1 – C_4 -Alkohole nimmt bei den Co-Cu-Mischsystemen mit zunehmender Kettenlänge von C_1 bis C_4 ab. Dies spricht auch hier dafür, dass der Bildungsschritt schneller ist als das weitere Kettenwachstum. Eine Erhöhung des Kobaltanteils fördert tendenziell die Bildung längererkettiger Alkohole (C_2 – C_4). Im Gegensatz dazu fördern höhere Kupferanteile eher die Bildung des kurzkettigen Alkohols Methanol. Dies könnte ein Indiz für eine verstärkte molekulare bzw. verringerte dissoziative Adsorption mit steigendem Kupferanteil sein.

Das CoC-System zeigt im Vergleich zu den bisher dargestellten Zusammenhängen des Co/Cu-Verhältnisses abweichende Ergebnisse. Diese Beobachtung konnte mit untersuchten Katalysatoren gleicher Katalysatorzusammensetzung und anderer Vorbehandlungstemperatur eindeutig bestätigt werden. Ursächlich hierfür könnten größere strukturelle Unterschiede der Co-Cu-Mischsysteme und dem kupferfreien System sein. Im Folgenden wird dazu die Selektivität zu den Produkten des kupferfreien Systems analysiert.

Beim CoC-System nimmt die Selektivität zu C_1 – C_3 -Alkanen wie bei den Mischsystemen ab. Für die C_4 und C_5 Alkane ist jedoch ein Anstieg der Selektivität zu verzeichnen. Dies deutet auf eine bevorzugte Bildung langkettiger C_4 –Alkane hin. Ein weiterer Hinweis hierauf sind die geringeren Selektivitäten zu den kurzkettigen C_1 – C_3 -Alkanen im Vergleich zu den Mischsystemen. Die niedrigere Selektivität zu Methan des CoC-Systems ist unerwartet, da eine verstärkte Methanbildung ein typisches Merkmal kobaltreicherer Systeme ist. Diese These wird durch den ansteigenden Methananteil mit zunehmendem Kobaltanteil bei den Co-Cu-Mischsystemen bestätigt.

Ein ähnlicher Trend zeichnet sich für die Selektivität zu den Alkenen ab. Die Selektivität zu dem kurzkettigen Ethen liegt vergleichsweise unterhalb der Selektivität der Mischsysteme. Die Abnahme der Selektivität der C_3 – C_5 -Alkene mit steigender C-Anzahl ist geringer

als bei den Mischsystemen. Dies führt zu einem vergleichsweise hohen Anteil der C₄+-Alkene, was ein Indiz für ein stärkeres Kettenwachstum des CoC-Systems ist.

Die Tatsache, dass ein höherer Cu-Anteil bei den Co-Cu-Mischsystemen zu einer vermehrten Bildung der Alkene führt steht auf den ersten Blick in Kontrast zu dem hohen C₃-C₅-Alkenanteil des kupferfreien CoC-Systems. Bei weiterer Betrachtung könnte diese Tatsache aber wichtige Informationen bezüglich des Bildungsmechanismus der Alkene geben. In der Konsequenz weisen die Anhaltspunkte darauf hin, dass die kupferreichen Co-Cu-Mischsysteme ähnliche aktive Spezies für die Bildung der Alkene besitzen wie das kupferfreie CoC-System. Das Kettenwachstum der Alkene scheint jedoch an einem kupferfreien Katalysator gegenüber den Mischsystemen bevorzugt vorzuliegen. Mit Bezug auf die Literatur könnte Co₂C eine wichtige Rolle spielen. Eine Vermutung in diesem Zusammenhang ist, dass die Kristallflächen {101} und {020} des Kobaltcarbids für die Bildung von Alkenen von Bedeutung sind [123, 124]. Da der Bildungsmechanismus der Alkene an Co-Cu Systemen bislang nicht eindeutig geklärt werden konnte, kann dies jedoch nur vermutet werden [89].

Die hohe CO₂-Selektivität des CoC-Systems könnte durch den höheren CO-Umsatz des CoC-Katalysators im Vergleich zu den Co-Cu-Mischsystemen zu erklären sein. Aufgrund der vermehrten Bildung von Wasser im Rahmen der dissoziativen Adsorption könnten höhere CO₂-Gehalte in Folge der WGS Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) gebildet werden. Dies könnte erklären, warum trotz der Abwesenheit des WGS aktiven Kupfers bei dem CoC-System eine höhere CO₂-Selektivität erzielt wird als bei den kupferreicheren Mischsystemen.

Anhand der Selektivität zu den Alkoholen zeigte sich, dass mit dem reinen Kobalt CoC-System die Bildung von C₁–C₄-Alkoholen erzielt werden kann. Ausgehend vom Ansatz des Dual-Site-Models, das besagt, dass für die Bildung von Alkoholen in Kobalt-Kupfer-Systemen sowohl Kobalt, im Rahmen einer dissoziativen Adsorption, als auch Kupfer, für eine molekulare Adsorption, erforderlich sind, stellt sich zunächst die Frage, wie die Bildung der Alkohole an dem CoC-System stattfindet. Eine verbreitete Meinung in der Literatur ist, dass eine molekulare Adsorption alternativ an Kobaltcarbiden stattfinden kann [76, 83, 89, 125, 126]. Kobaltcarbide sind demnach geeignet, Kupfer als Zentrum für die molekulare Adsorption zu ersetzen. Eine wichtige Rolle für die Bildung der Kobaltcarbide scheint das Trägermaterial zu spielen [85]. In diesem Zusammenhang konnte für aktivkohlebasierte Co-Systeme nachgewiesen werden, dass an diesen Systemen die Bildung größerer Mengen Kobaltcarbide stattfindet [87, 127]. Legt man die bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur zu Grunde, so ist basierend auf den nachgewiesenen C₁–C₄-Alkoholen davon

auszugehen, dass größere Mengen des Kobaltcarbids auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sind [76, 89].

Der Unterschied der Alkoholselektivität zwischen dem kupferfreien CoC-System und den Co-Cu-Mischsystemen nimmt zu höheren C-Atomen ab. Dies zeigt, dass der Einfluss von Kupfer auf die Alkoholbildung mit steigender Kettenlänge abnimmt.

Die Selektivität der C₁-C₄-Alkohole für das CoC-System liegt insgesamt unterhalb der der Mischsysteme. Dies zeigt, dass das Kobaltcarbid nicht in der Lage ist, die Bildung der Alkohole in einem vergleichbaren Ausmaß voranzutreiben wie es bei Kupfer der Fall ist. Gewisse Kupferanteile können somit ein Schlüssel zu einer verbesserten Bildung der Alkohole sein.

6.3. Einfluss der Vorbehandlungstemperatur

Nach der Präparation der Katalysatorsysteme wurden diese vor dem Einsatz in Synthesegas bei verschiedenen Temperaturen (250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C) thermisch vorbehandelt. Die Temperatur während der Vorbehandlung kann die Struktur der Katalysatoren beeinflussen. Da die Struktur des Katalysators einen unmittelbaren Einfluss auf die Aktivität bzw. Produktverteilung besitzt, wird darauf aufbauend im Folgenden der Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf den CO-Umsatz sowie die Produktselektivität betrachtet. Die Ergebnisse zu den Katalysatoren mit einem Co/Cu-Verhältnis von 1/4 und 0/1 sind aufgrund geringer CO-Umsätze nicht dargestellt.

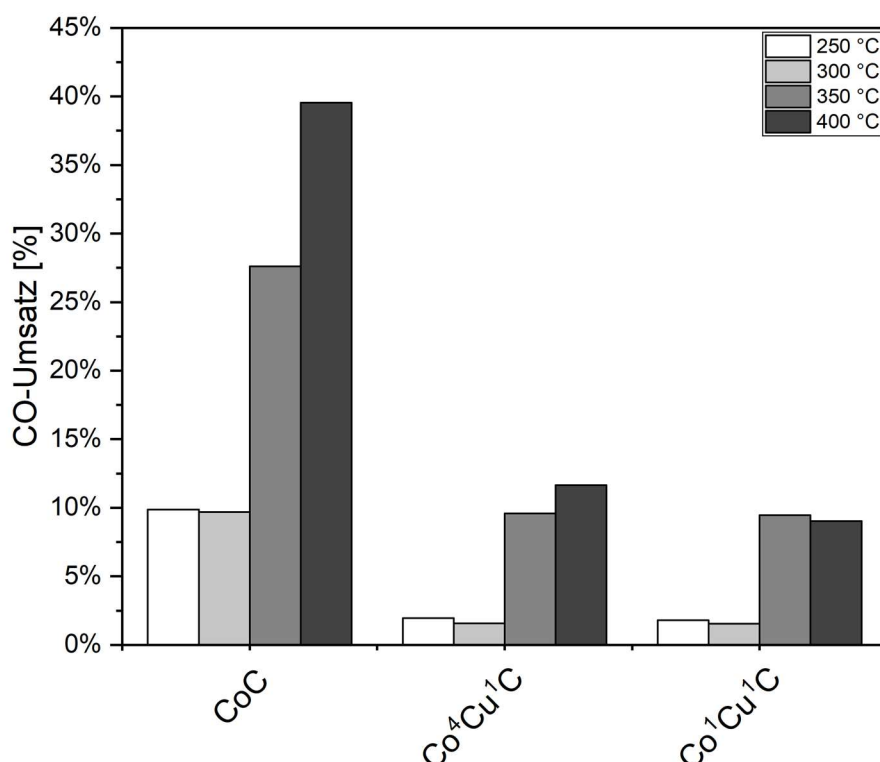


Abbildung 56: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf den CO-Umsatz bei unterschiedlichem Co/Cu-Verhältnis

Abbildung 56 zeigt den CO-Umsatz der Katalysatorsysteme CoC, Co⁴Cu¹C und Co¹Cu¹C in Abhängigkeit der Vorbehandlungstemperatur von 250 °C auf 400 °C mit einer Schrittweite von 50 °C. Die Vorbehandlungstemperatur nimmt anhand der Farbgestaltung in Richtung der dunklen Säulen zu. Bei allen Katalysatorsystemen ist ein Anstieg des CO-Umsatzes mit steigender Vorbehandlungstemperatur festzustellen. Eine Temperaturerhöhung von 250 °C auf 300 °C führt bei allen Systemen zu keinem nennenswerten Anstieg des CO-Umsatzes. Eine Temperaturerhöhung von 300 °C auf 350 °C führt zu einem deutlichen Anstieg des Umsatzes bei allen Systemen. Der Umsatz des CoC-Systems nimmt um ~18 % und der des Co⁴Cu¹C- und Co¹Cu¹C-Systems um ~8 % zu. Relativ betrachtet bedeutet dies eine Zunahme des Umsatzes beim CoC-System um Faktor 2,5 und um Faktor ~5 für die Co⁴Cu¹C- und Co¹Cu¹C-Systeme. Eine Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur von 350 °C auf 400 °C führt beim CoC- sowie Co⁴Cu¹C-System zu einem Anstieg des Umsatzes. Der Umsatz des CoC-Systems nimmt um 12 % zu und erreicht einen CO-Umsatz von etwa 40 %. Der CO-Umsatz des Co⁴Cu¹C-Systems steigt um etwa 2 % auf etwa 12 %. Für das Co¹Cu¹C-System ist keine weitere Steigerung des Umsatzes zu festzustellen.

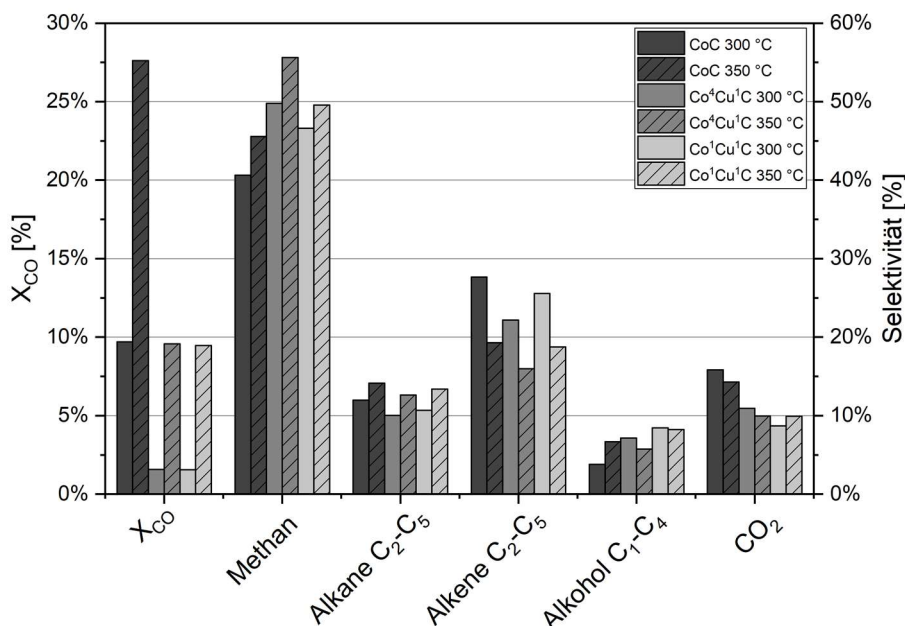


Abbildung 57: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Selektivität der Produktgruppen bei einer Vorbehandlung in Luft und variierendem Co/Cu-Verhältnis

Abbildung 57 zeigt die Selektivität zu den Produkten Methan, C₂–C₅-Alkane, C₂–C₅-Alkene, C₁–C₄-Alkohole und CO₂. Gegenübergestellt ist jeweils ein Katalysatorsystem mit identischem Co/Cu-Verhältnis und unterschiedlicher Vorbehandlungstemperatur. Der Kupferanteil nimmt anhand der Farbgestaltung in Richtung der hellen Säulen zu. Die Katalysatoren, die bei der höheren Temperatur vorbehandelt wurden, sind schrägschraffiert dargestellt. Zu vergleichen sind somit die Ergebnisse mit einer identischen Farbgebung mit und ohne Schraffur.

Eine Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur führt bei allen Katalysatorsystemen zu einem Anstieg der Selektivität zu C₁–C₅-Alkanen. Die Selektivität zu den Alkenen nimmt mit steigender Vorbehandlungstemperatur bei allen Katalysatorsystemen ab. Die Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen nimmt für das CoC-System leicht zu, während für das Co⁴Cu¹C- und das Co¹Cu¹C-System ein leichter Rückgang der Selektivität zu beobachten ist. Die Selektivität zu CO₂ des CoC- und Co⁴Cu¹C-Systems ist bei einer Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur rückläufig. Für das Co¹Cu¹C-System ist ein leichter Anstieg der CO₂-Selektivität festzustellen.

Zur weiteren Aufschlüsselung der Summenselektivität sind die Einzelselektivitäten der C₂–C₅-Alkane sowie C₂–C₅-Alkene in Abbildung 58 und die der C₁–C₄-Alkohole in Abbildung 59 dargestellt.

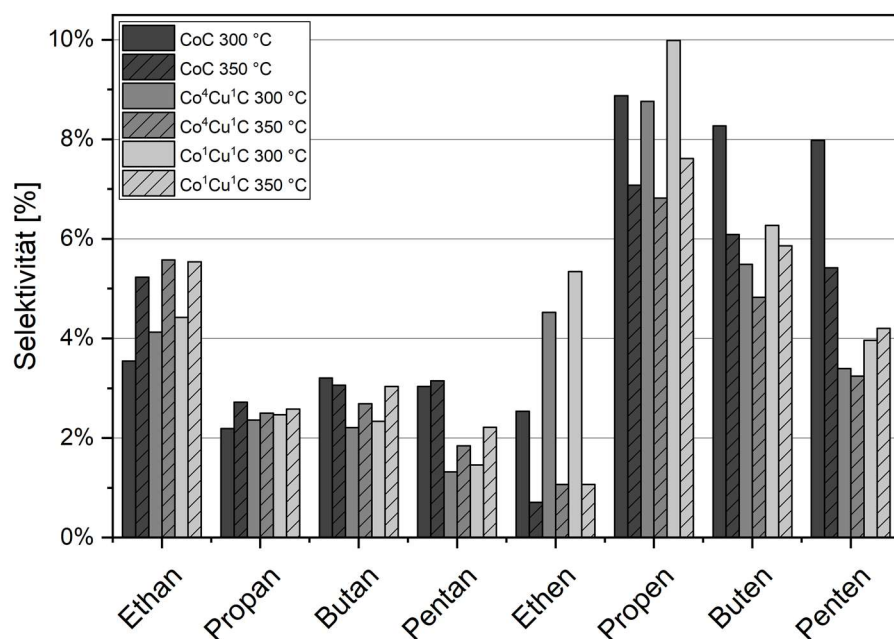


Abbildung 58: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Selektivität der Alkane und Alkene bei einer Vorbehandlung in Luft und variierendem Co/Cu-Verhältnis

Die Selektivität der einzelnen C_2 – C_5 -Alkane steigt für alle Katalysatorsysteme bei einer Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur an. Der Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die kurzkettigen Verbindungen (C_1 - C_2) kupferfreier Systeme ist größer als auf die längerkettigen Verbindungen.

Die Selektivität der einzelnen C_2 – C_5 -Alkene nimmt bei einer Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur für alle Katalysatorsysteme ab. Die Selektivität kurzkettiger Alkene nimmt bei den Co-Cu-Mischsystemen deutlich stärker ab als die der langkettigen. Bei den kupferfreien Katalysatoren ist ein gegensätzlicher Trend zu erkennen. Langkettige Alkene zeigen eine stärkere Abnahme der Selektivität als kurzkettige. Der Einfluss der Kettenlänge der Alkene auf die Änderung der Selektivität bei einer Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur ist zudem bei dem kupferfreien Katalysator deutlich geringer als bei den Mischsystemen.

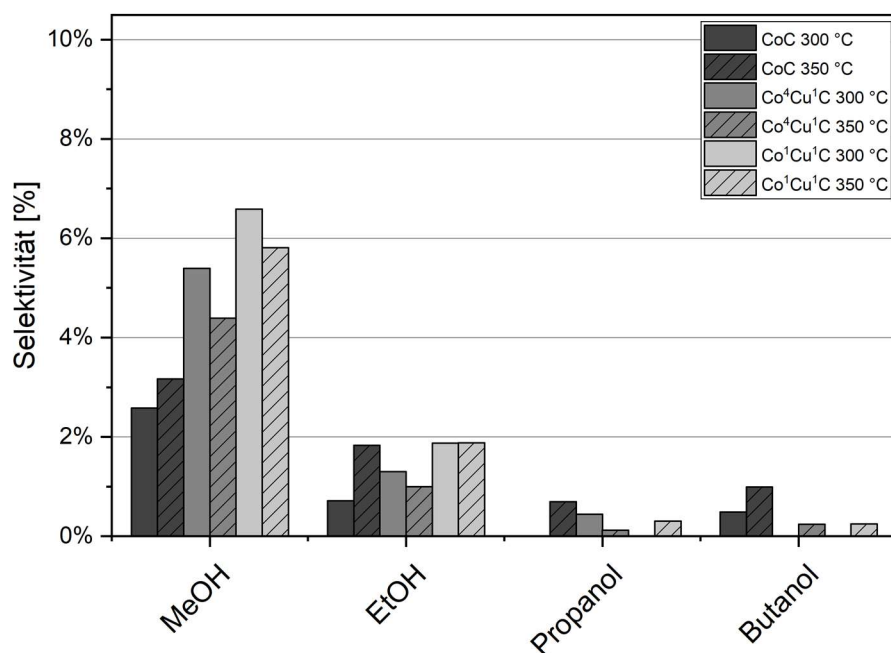


Abbildung 59: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Selektivität der C₁–C₄-Alkohole bei einer Vorbehandlung in Luft und variierendem Co/Cu-Verhältnis

Die Entwicklung der Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen bei einer ansteigenden Vorbehandlungstemperatur unterscheidet sich für die Mischsysteme von der des kupferfreien Systems. Für die Mischsysteme ist ein Rückgang der Selektivität zu den Alkoholen mit steigender Vorbehandlungstemperatur festzustellen. Der Rückgang der Selektivität ist insbesondere für kurzkettige Alkohole wie Methanol zu verzeichnen. Das CoC-System zeigt bei einem Anstieg der Vorbehandlungstemperatur eine Zunahme der Selektivität der C₁–C₄-Alkohole. Eine Zunahme der Selektivität zu den Alkoholen ist verstärkt für Alkohole mit ansteigender Kettenlänge zu verzeichnen.

Diskussion

Die in Abbildung 56 dargestellten CO-Umsätze zeigen sehr deutlich, dass die Vorbehandlungstemperatur unabhängig vom Co-Cu-Verhältnis einen sehr großen Einfluss auf den CO-Umsatz besitzt. Die größte Umsatzänderung ist in dem Temperaturbereich zwischen 300 °C und 350 °C zu verzeichnen. Die Umsatzänderung ist ein deutliches Indiz dafür, dass es zu größeren strukturellen Änderungen im Katalysatorsystem kommt. Eine Änderung der Vorbehandlungstemperatur von 250 °C auf 300 °C scheint hingegen zu keinen größeren strukturellen Änderungen zu führen.

Eine mögliche Erklärung für die Zunahme des Umsatzes mit steigender Vorbehandlungstemperatur könnte der Austrag von Kohlenstoff aus dem kohlenstoffbasierten Trägermaterial der Katalysatorsysteme sein. Der Kohlenstoff kann bei höheren Temperaturen mit

gebundenem Sauerstoff bzw. Wasser zu CO_2 reagieren. Folglich würde der Anteil der Metalle Kobalt und Kupfer pro Gramm Katalysator ansteigen und zeitgleich der Anteil des Kohlenstoffträgers verringert werden. Auch eine Zunahme der spezifischen Oberfläche durch den Abbau des Kohlenstoffträgers oder eine eventuelle Steigerung der Dispersion von Kobalt und Kupfer auf dem Trägermaterial könnte einen vergleichbaren Effekt auf den CO-Umsatz besitzen. In der Testung in Synthesegas ist anzunehmen, dass zunehmende Anteile der aktiven Metalle zu höheren Umsätzen führen. Dies zeigt sich vor allem anhand der kobaltreichen bzw. kupferfreien Katalysatorsysteme sehr deutlich, da höhere Kobaltanteile zu einer Steigerung des Umsatzes beitragen. Ein weiteres Indiz ist die höchste absolute Zunahme des CO-Umsatzes bei der kupferfreien Katalysatorprobe. Ursächlich hierfür könnte ein höherer Anteil von Kobalt auf der Katalysatoroberfläche im Vergleich zu dem kobaltreichsten $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C}$ -Mischsystem sein.

Im Rahmen der Betrachtung der Selektivität ist aufgrund unterschiedlicher Trends teilweise zwischen dem kupferfreien CoC-System und den Co-Cu-Mischsystemen zu differenzieren. Bezüglich der Selektivität zu den Alkanen ergibt sich zunächst noch ein ähnliches Bild. Bei allen Katalysatorsystemen ist bei einem Anstieg der Vorbehandlungstemperatur eine Zunahme der Selektivität zu den C_1 - C_5 -Alkanen festzustellen. Die Selektivität zu den kurzkettigen C_1 - und C_2 -Alkanen nimmt in diesem Zusammenhang stärker zu als die der längerkettigen C_3 - C_5 -Alkane. Dies deutet darauf hin, dass der Bildungsschritt der CH_x -Spezies bei einer höheren Vorbehandlungstemperatur verbessert wird. Eine Zunahme der Kettenwachstumsrate scheint nicht vorzuliegen.

Die Selektivität zu den Alkenen nimmt sowohl bei dem kupferfreien als auch bei den Co-Cu-Mischsystemen mit steigender Vorbehandlungstemperatur ab. Die Abnahme der Selektivität ist in Abhängigkeit der Kettenlänge für die Systeme unterschiedlich.

Der Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Selektivität der Alkene nimmt bei den Co-Cu-Mischsystemen mit steigender Kettenlänge ab. In der Folge werden längerkettige Alkene, wie Buten und Pentan durch eine Veränderung der Vorbehandlungstemperatur kaum beeinflusst. Der Einfluss auf die Bildung kurzkettiger Alkene, wie Ethen und Propen, ist hingegen vergleichsweise groß. Die Folge ist eine unterschiedliche Produktverteilung der C_2 - C_5 -Alkene in Abhängigkeit der Vorbehandlungstemperatur.

Bei den kupferfreien Katalysatoren ist ein gegenteiliger Trend zu beobachten. Eine Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur führt zu einem stärkeren Rückgang der längerkettigen Alkene im Vergleich zu kurzkettigen. Die Änderung der Selektivität ist im Gegensatz zu den Co-Cu-Mischsystemen in einem geringen Maße abhängig von der Kettenlänge, sprich der Unterschied des Rückgangs der Selektivität zu kurzkettigen Alkenen wie Ethen

ist vergleichbar mit dem Rückgang der Selektivität langkettiger Alkene wie Penten. Ein deutlicher Unterschied zwischen dem CoC-System und den Mischsystemen ist somit, dass sich die Verteilung der C₂–C₅-Produkte bei den Mischsystemen im Gegensatz zu dem CoC-System ändert.

In Bezug auf die Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen ist ein unterschiedlicher Einfluss der Vorbehandlungstemperatur für die kupferfreien Katalysatorsysteme CoC im Vergleich zu den Mischsystemen festzustellen.

Die Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen bei den Co-Cu-Mischsystemen ist mit ansteigender Vorbehandlungstemperatur rückläufig. Dies gilt insbesondere für die Selektivität zu Methanol und Ethanol. Die teils höhere Selektivität zu C₃- und C₄-Alkoholen bei zunehmender Vorbehandlungstemperatur kann durch die Unterschreitung der Nachweisgrenze der C₃- und C₄- Alkohole begründet sein. Aufgrund der deutlich niedrigen Umsätze der Proben, die mit 300 °C vorbehandelt wurden, liegen die gebildeten längerkettigen Alkohole nur in sehr geringen Konzentrationen vor.

Die Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen für das kupferfreie Katalysatorsystem nimmt mit ansteigender Vorbehandlungstemperatur zu. Ein zunehmender Anstieg der Selektivität mit ansteigender Kettenlänge deutet in diesem Zusammenhang auf ein zunehmendes Kettenwachstum unter den C₁–C₄-Alkoholen bei einer Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur hin.

6.4. Einfluss der Mangandotierung

Auf Basis vorhergehender Versuche, in denen der Einfluss des Co-Cu-Verhältnisse sowie der Vorbehandlungstemperatur untersucht wurde, zeigte sich, dass die kobaltreichen Systeme CoC sowie Co⁴Cu¹C aufgrund ihres hohen Umsatzes und einer guten Selektivität zu den Alkenen und Alkoholen weiter betrachtet werden sollten. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei einer thermischen Vorbehandlung zwischen 300 °C und 350 °C eine größere strukturelle Änderung der Katalysatoren stattfindet, weshalb diese Vorbehandlungstemperaturen weiter untersucht wurden.

Dennoch zeigen die Katalysatorsysteme CoC und Co⁴Cu¹C, bedingt durch den hohen Kobaltanteil, eine hohe Selektivität zu den Alkanen. Insbesondere Methan stellt mit einer Selektivität von bis zu 55 % einen großen Anteil des Produktspektrums dar. In der Literatur konnte für bestehende kobaltreiche Systeme aus dem Bereich der *Fischer-Tropsch-Synthese* nachgewiesen werden, dass bereits geringe Mangananteile zu einer deutlichen Re-

duktion der Methanbildung beitragen können [76, 118]. Um zu untersuchen, ob dieser positive Einfluss von Mangan auf das hier betrachtete kohlenstoffbasierte System angewendet werden kann, wurden die Systeme CoC sowie $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C}$ bei 300 °C bzw. 350 °C thermisch vorbehandelt und mit 0–3 Gew.-% Mangan dotiert. Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse der Mangandotierung gezeigt und diskutiert. Der Einfluss der Mangandotierung sowie der Vorbehandlungstemperatur werden für das kupferfreie Katalysatorsystem CoC und das Co-Cu-Mischsystem separat betrachtet. Zunächst werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit dem CoC-System mit einer Vorbehandlungstemperatur von 300 °C und 350 °C dargestellt.

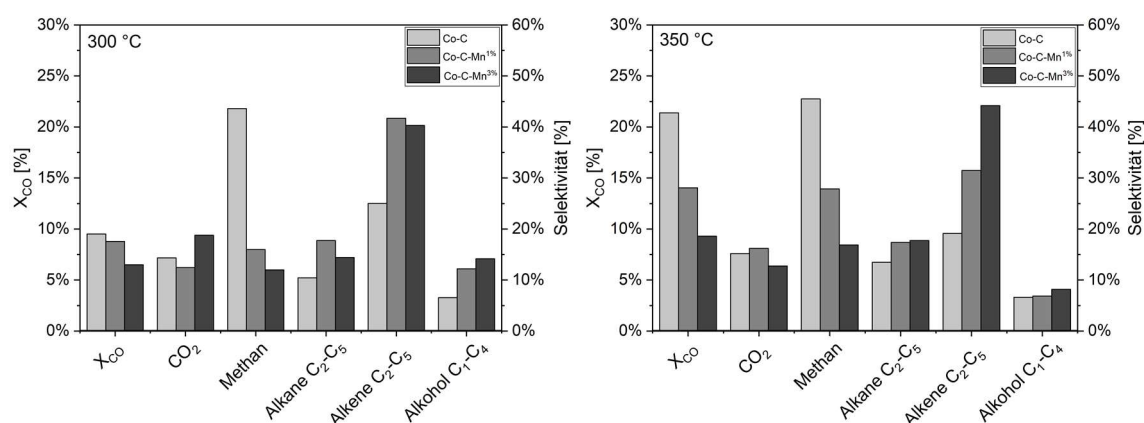


Abbildung 60: Einfluss der Mangandotierung auf den CO-Umsatz und die Selektivität der Produktgruppen des CoC-Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts)

In Abbildung 60 ist der Einfluss der Mangandotierung auf den CO-Umsatz sowie die Selektivität zu den Produktengruppen des CoC-Systems für die Vorbehandlungstemperaturen 300 °C (links) und 350 °C (rechts) dargestellt. Der Mangananteil nimmt anhand der Farbgestaltung in Richtung der dunklen Säulen zu. Es zeigt sich, dass die Trends, die durch den ansteigenden Anteil von Mangan vorliegen, für die Vorbehandlungstemperaturen von 300 °C und 350 °C vergleichbar sind.

Unterschiede durch die Vorbehandlungstemperatur ergeben sich im Wesentlichen für die Änderung des Umsatzes sowie der Selektivität in Abhängigkeit des dafür erforderlichen Mangananteils. Während bei einer Vorbehandlungstemperatur von 300 °C Mangananteile über 1 Gew.-% zu keiner weiteren nennenswerten Änderung der Produktverteilung führen, ändert sich die Produktverteilung und der Umsatz des bei 350 °C vorbehandelten Katalysators bei höheren Mangananteilen noch deutlich.

Der Umsatz ist mit zunehmendem Mangananteil rückläufig. Ein eindeutiger Einfluss auf die Selektivität zu CO_2 ist nicht zu erkennen. Die Selektivität zu Methan nimmt mit steigendem Mangananteil deutlich ab. Die Bildung längererkettiger $\text{C}_2\text{--C}_5$ -Alkane nimmt zu. Die

Selektivität zu den C_2 – C_5 -Alkenen nimmt konträr zur Selektivität zu Methan mit ansteigendem Mangananteil zu. Bei einer Vorbehandlungstemperatur von 300 °C ist mit steigendem Mangananteil ein Anstieg der Selektivität zu den C_1 – C_4 -Alkoholen festzustellen. Eine höhere Vorbehandlungstemperatur von 350 °C führt zu keinem größeren Anstieg der Selektivität zu den Alkoholen.

Zur weiteren Aufschlüsselung der Summenselektivität sind die Einzelselektivitäten der C_2 – C_5 -Alkane und C_2 – C_5 -Alkene in Abbildung 61 und die der C_1 – C_4 -Alkohole in Abbildung 62 dargestellt.

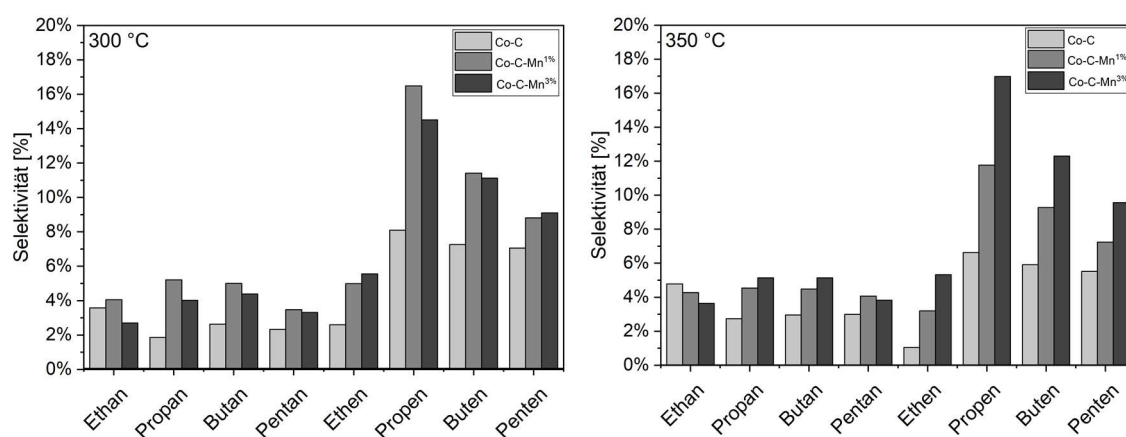


Abbildung 61: Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu den C_2 – C_5 -Alkanen und C_2 – C_5 -Alkenen des CoC-Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts)

Wie in Abbildung 61 zu erkennen ist, ist ein vergleichbarer Trend der Einzelselektivität für die Vorbehandlungstemperaturen von 300 °C bzw. 350 °C zu erkennen. Die Selektivität zu Ethan ist mit zunehmendem Mangananteil rückläufig. Die Selektivität zu den C_3 – C_5 -Alkanen nimmt mit steigendem Mangananteil zu. Der Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu Alkanen nimmt zu höheren Kettenlängen von C_3 – C_5 ab.

Bei den C_2 – C_5 -Alkenen ist Propen unabhängig vom Mangananteil das Produkt mit der höchsten Selektivität. Die Selektivität der einzelnen C_2 – C_5 -Alkene steigt mit zunehmendem Mangananteil an. Der Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu Alkenen nimmt zu höheren Kettenlängen von C_3 – C_5 ab.

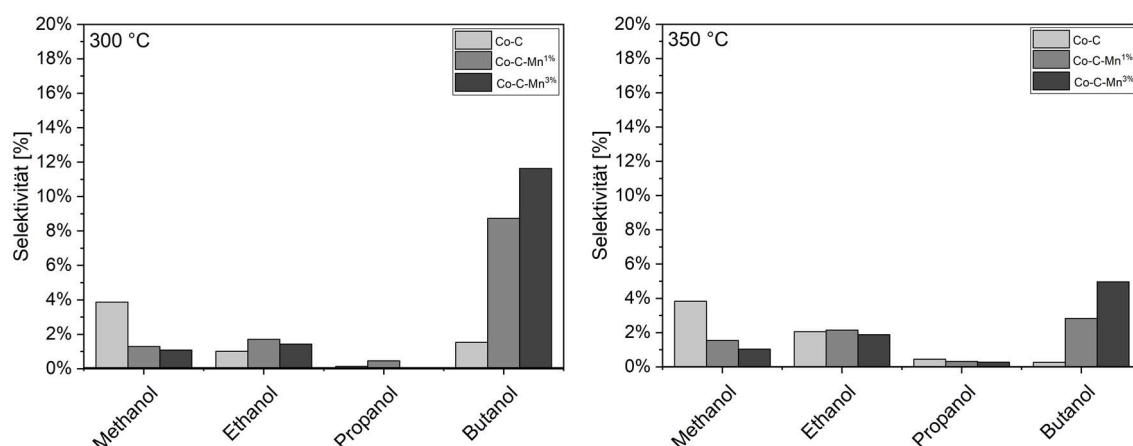


Abbildung 62: Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen des CoC-Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts)

In Abbildung 62 ist die Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen in Abhängigkeit des Mangananteils für eine Vorbehandlungstemperatur von 300 °C (links) bzw. 350 °C (rechts) dargestellt. Die Selektivität des kurzketigen Methanols fällt mit zunehmendem Mangananteil von etwa 4 % auf etwa 1 % ab. Die Selektivität zu Ethanol und Propanol bleibt weitgehend unverändert. Die Selektivität zu Butanol steigt bei der niedrigeren Vorbehandlungstemperatur von 300 °C von etwa 1,5 % auf 11,5 % an. Bei der höheren Vorbehandlungstemperatur von 350 °C steigt die Selektivität zu Butanol von etwa 0,3 % auf 5 % an.

Die Trends des CoC-Systems, bezüglich der Selektivität zu Methan, C₂–C₅-Alkane, C₂–C₅-Alkene und C₁–C₄-Alkohole, sind im Wesentlichen mit denen des Co⁴Cu¹C-Systemes zu vergleichen. Auf die Darstellung dieser Daten des Co⁴Cu¹C-Systemes wird daher an dieser Stelle verzichtet. Die entsprechenden Diagramme zur Vervollständigung sind im Anhang (A.2) zu finden.

Der CO-Umsatz sowie die Selektivität zu CO₂ des Co⁴Cu¹C-Systems weichen vom Trendverhalten des kupferfreien CoC-Systems ab. Aus diesem Grund sind beide Kennzahlen in der folgenden Abbildung 63 für eine Vorbehandlungstemperatur von 300 °C und 350 °C dargestellt.

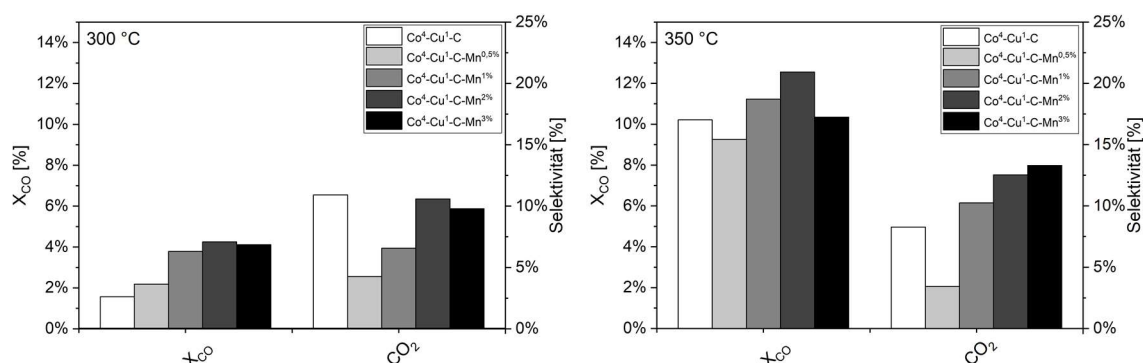


Abbildung 63: Einfluss der Mangandotierung auf den CO-Umsatz und die Selektivität zu CO_2 des Co^4Cu^1C -Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts)

Für das Co^4Cu^1C -System ist bei beiden Vorbehandlungstemperaturen eine Zunahme des Umsatzes mit ansteigendem Mangananteil festzustellen.

Die Selektivität zu CO_2 fällt bei einer Dotierung des Co^4Cu^1C -Systems mit kleinen Mengen Mangan (0,5 Gew.-%) ab. Eine Erhöhung des Mangananteils auf bis zu 3 Gew.-% führt zu einer Zunahme der Selektivität zu CO_2 .

Diskussion

Im Rahmen der Untersuchung der mangandotierten Katalysatorsysteme CoC und Co^4Cu^1C konnte nachgewiesen werden, dass bereits geringe Mangananteile einen großen Einfluss auf den CO-Umsatz und die Selektivität zu den Produkten besitzen. Ursächlich hierfür kann die Dispersion des Mangans im Katalysator sein. Nach bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur bestehen Kupfer-Kobalt-Systeme aus einer kupferreichen Schale und einem kobaltreichen Kern [79]. Unter Synthesegas wandert Kobalt an die Oberfläche und verringert das Cu/Co-Oberflächenverhältnis. Untersuchungen kupferfreier Systeme mit Mangan zeigten, dass Mangan sehr fein verteilt auf Kobalt vorliegt [89, 128]. Mangan liegt nach der Herstellung des Katalysators noch zu großen Teilen in der Volumenphase vor. Während der thermischen Vorbehandlung und unter dem Einfluss der Reduktions- und Synthesegasatmosphäre wandert Mangan nach Angaben von *Zhao et al.* an die Katalysatoroberfläche und liegt dort sehr fein dispergiert vor [89]. Eine solche Verteilung auf der Katalysatoroberfläche würde zu einer verbesserten Zugänglichkeit des Mangans für die Reaktionspartner führen. Der Transport von Mangan aus der Volumenphase des Katalysators zur Oberfläche sowie eine sehr feine Verteilung könnten so den vergleichsweise großen Einfluss geringer Mangananteile auf die Produktverteilung und den CO-Umsatz erklären.

Um zu klären wie Mangan auf den CO-Umsatz sowie die Produktverteilung wirkt, sind jedoch noch weitere Einflüsse zu betrachten. Im Folgenden werden dazu zwei wesentliche

Einflussfaktoren berücksichtigt, die anhand von Co- bzw. Co-Cu-Katalysatoren in der Literatur untersucht wurden. Zu diesen Faktoren gehören zum einen die Bildung von Kobaltcarbid und zum anderen die Adsorption von Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid an der Katalysatoroberfläche bei mangan-dotierten Co- bzw. Co-Cu-Systemen. Zunächst wird der Einfluss der Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei zunehmenden Mangananteilen beschrieben.

Zhao und Dinse et al. führten Untersuchungen zur Wasserstoff- und Kohlenmonoxidadsorption an Co/Aktivkohle- und Co/SiO₂-Systemen in Abhängigkeit des Mangananteils durch [89, 118, 128]. Beide Forschergruppen fanden unabhängig voneinander heraus, dass bereits geringe Mangananteile zu einem deutlichen Rückgang der Wasserstoffadsorption auf der Katalysatoroberfläche führen. *Zhao et al.* merkten in diesem Zusammenhang an, dass auch die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Katalysatoroberfläche rückläufig ist. Der Rückgang der Kohlenmonoxidadsorption sei jedoch in einem deutlich kleineren Umfang gegeben als der der Wasserstoffadsorption. Eine verminderte Wasserstoffadsorption führt zu einer wasserstoffärmeren bzw. CO-reicheren Oberfläche des Katalysators. Eine wasserstoffärmere bzw. CO-reichere Oberfläche senkt die Bildungswahrscheinlichkeit wasserstoffreicher Produkte wie Alkane und erhöht die Wahrscheinlichkeit der Bildung wasserstoffärmerer Produkte wie der Alkene.

Die Bildung und den Einfluss von Co₂C auf Co-Mn/AC- bzw. CoCu-Mn/AC- Katalysatoren betrachteten die Forschergruppen *Zhao et al.* und *Pei et al.* [76, 89]. Beide Forschergruppen stellten die Bildung von Co₂C durch die Untersuchung gebrauchter Katalysatoren fest. *Zhao et al.* zeigt zudem auf, dass der überwiegende Teil des Kobalts der von ihm verwendeten Katalysatoren nach der Testung als Co₂C vorlag. Als Ursache für die erhöhte Co₂C-Bildung in Co-reichen Katalysatorsystemen wurde unter anderem die Aktivkohle als Trägermaterial identifiziert. Des Weiteren ist in der Literatur beschrieben, dass Promotoren die Bildung von Co₂C fördern können [129]. *Zhao et al.* untersuchte in diesem Zusammenhang die Bildung von Co₂C in Abhängigkeit des Mangananteils für Co-Mn/AC Katalysatoren. *Zhao* stellte fest, dass bereits geringe Mangananteile von 0,5 Gew.-% die Bildung von Co₂C deutlich erhöhen.

Sowohl die verminderte Wasserstoffadsorption auf der Katalysatoroberfläche als auch die erhöhte Co₂C-Bildung wurden in den Katalysatorsystemen von *Zhao* und *Pei et al.* festgestellt. Die Zusammensetzung der Katalysatorsysteme von *Zhao* und *Pei et al.* zeigen zu den hier untersuchten Katalysatoren viele Parallelen. Es ist daher zu vermuten, dass Erkenntnisse dieser beiden Studien, in Bezug auf den strukturellen Einfluss von Mangan als Promoter, auf die hier untersuchten Systeme übertragbar sein könnten. Die Ergebnisse

von Zhao und Pei *et al.* dienen der folgenden Ergebnisdiskussion als Referenz für die Bewertung der CO-Umsätze sowie Produktverteilung.

In den durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, dass die Selektivität zu Alkanen mit steigendem Mangananteil deutlich reduziert werden konnte. Ursächlich hierfür ist insbesondere die rückläufige Selektivität zu Methan. Der höhere Rückgang der Selektivität zu Methan im Vergleich zu den längerkettigen Alkanen könnte auf das höhere Wasserstoff-/Kohlenstoff-Verhältnis (H/C-Verhältnis) des Methans (H/C=4/1) zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu den C₁–C₂-Alkanen steigt die Selektivität zu den C₃–C₅-Alkanen mit zunehmendem Mangananteil an. Dies könnte auf das rückläufige H/C-Verhältnis dieser Alkane mit steigender Kettenlänge zurückzuführen sein.

Die Selektivität zu den C₂–C₅-Alkenen nimmt mit ansteigendem Mangananteil zu. Ursächlich für den Anstieg der Selektivität zu den Alkenen kann der geringere Wasserstoffanteil der Alkene im Vergleich zu den Alkanen sein. Zusätzlich zu einer verringerten Adsorption von Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche kann die erhöhte Bildung von Co₂C die Bildung der Alkene verbessern. Die Selektivität der Alkene wird, im Gegensatz zu der der Alkane, in einem größeren Ausmaß durch die Kettenlänge beeinflusst. Trotz des identischen H/C-Verhältnis der Alkene unterschiedlicher Kettenlänge, werden kurzkettige Alkene durch ansteigende Mangananteile bevorzugt gegenüber längerkettigen gebildet. Der Einfluss von Mangan auf die Selektivität der Alkene nimmt somit mit zunehmender Kettenlänge ab. Ein zunehmender Mangananteil beeinflusst somit die Verteilung der Alkene. Die Bildung kurzkettiger Alkene ist somit schneller als das weitere Kettenwachstum. Eine Verbesserung des Kettenwachstums durch Mangan kann somit für die Alkene ausgeschlossen werden.

Der Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu CO₂ ist vergleichsweise gering. Für das CoC-System lässt sich kein nennenswerter Einfluss feststellen. Für das System Co⁴Cu¹C scheinen geringe Mangananteile zu einem leichten Rückgang der Selektivität zu CO₂ zu führen. Ursächlich hierfür könnte eine teilweise Bedeckung des Wassergas-Shift-aktiven Kupfers mit Mangan sein. Für größere Mangananteile (1–3 %) ist eine Reduktion der Selektivität zu CO₂ nicht festzustellen. Stattdessen nimmt die Selektivität zu CO₂ bei Mangananteilen über 0,5 Gew.-% eher zu.

Die Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen nimmt mit steigendem Mangananteil zu. Die Veränderung der Selektivität der einzelnen Alkoholspezies ist in Abhängigkeit der Kettenlänge unterschiedlich. Insgesamt ist der Einfluss des Mangananteils auf die Selektivität der Alkohole für eine niedrigere Vorbehandlungstemperatur von 300 °C größer als für eine höhere Vorbehandlungstemperatur von 350 °C. Die Bildung kurzkettiger Alkohole nimmt mit

steigendem Mangananteil deutlich ab. Dieser Effekt ist insbesondere für Alkohole mit einem hohen H/C-Verhältnis, wie Methanol, festzustellen. Die Bildung von C₂–C₃-Alkoholen kann hingegen durch einen größeren Mangananteil geringfügig erhöht werden. Auffällig ist eine deutliche Zunahme der Selektivität zu Butanol. Die Selektivität zu Butanol steigt für die Katalysatorsysteme CoC und Co⁴Cu¹C unabhängig von der Vorbehandlungstemperatur auf das 4–5-fache der Selektivität ohne Mangandotierung an. Die Selektivität zu Butanol liegt damit über der Selektivität für die C₂- und C₃-Alkohole und entspricht nicht dem Modell einer *Anderson-Schulz-Flory-Verteilung*. Die genaue Ursache konnte im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht festgestellt werden, jedoch wurden zwei mögliche Thesen bezüglich der unerwartet hohen Selektivität zu Butanol aufgestellt. Neben der Route zur Bildung von Alkoholen durch die kombinierte dissoziative und molekulare Adsorption könnten Alkohole auch durch eine Hydratisierungs- oder eine Hydroformylierungs-Reaktion mit anschließender Hydrierung gebildet werden.

Die Hydratisierungsreaktion findet gewöhnlich an sauren Zentren statt. Da über die Anzahl der sauren Zentren bei den verwendeten Katalysatoren keine weiteren Angaben bekannt sind, ist dies nicht gänzlich auszuschließen. Jedoch gibt es keine weiteren Anhaltspunkte, dass vergleichbare Katalysatorsysteme saure Zentren, wie sie für eine Hydratisierungsreaktion nötig wären, besitzen. Die Wahrscheinlichkeit einer Hydratisierung ist daher eher als gering einzustufen.

Als eine andere Möglichkeit käme eine Hydroformylierung der Alkene in Betracht. In der Industrie wird die Hydroformylierung als homogen katalysierte Reaktion von Olefinen mit Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff durchgeführt. Als Katalysatoren werden häufig Kobaltsysteme eingesetzt. Bei einer Hydroformylierungsreaktion reagiert ein Alken zu einem Aldehyd. Durch Hydrierung des Aldehyds kann in einem Folgeschritt ein linearer Alkohol gebildet werden. Auf diesem Weg könnte bspw. Propen durch Hydroformylierung zu Butanal und in einer anschließenden Hydrierung zu Butanol umgesetzt werden. Da Propen in der vorliegenden Untersuchung das Produkt mit der höchsten Selektivität unter den C₂–C₅-Alkenen ist, könnte dies ein Indiz dafür sein, dass die Bildung von Butanol aus Propen im Vergleich zur Bildung von Propanol aus Ethen im größeren Umfang stattfindet. Um die These einer Hydroformylierung weiter zu untersuchen, wären weitere Informationen nötig. Es müsste überprüft werden, ob und in welchem Umfang entsprechende Aldehyde an den Katalysatoren gebildet werden. Es wird davon ausgegangen, dass eine Bildung der Alkohole über den Schritt der Hydroformylierung auszuschließen ist, wenn die Anwesenheit des erforderlichen Zwischenproduktes (Aldehyd) ausgeschlossen werden kann. In der vorliegenden Untersuchung konnten die Aldehyde mit der verwendeten chromatographischen Trenntechnik nicht weitergehend untersucht werden. Dieser Umstand schließt jedoch die

Anwesenheit möglicher Aldehyde im Produktspektrum nicht aus. Einen Hinweis für eine mögliche Bildung von Butanol als Folgeprodukt der Hydrierung von Butanal könnte eine Verweilzeitvariation liefern, wie sie im nachfolgenden Kapitel betrachtet wird. Die Bildungsrate von Butanol aus einer Sekundärreaktion müsste in diesem Zusammenhang mit zunehmender Verweilzeit (geringerer Katalysatorbelastung – $\text{ml}_{\text{Gas}}/\text{g}_{\text{Kat}}$) ansteigen.

Letztlich kann bei der Auftrennung des Produktspektrums mittels Gaschromatographie auch nicht ausgeschlossen werden, dass es zu einer Überlagerung von Flächen entsprechender Zielspezies (z.B. des Butanols) kommt. Um dies ausschließen zu können, wäre eine weitergehende Analyse des Produktspektrums nötig, wie sie bspw. mithilfe eines GCMS erfolgen kann. Eine solche Analyse war jedoch innerhalb der technischen Rahmenbedingungen in der vorliegenden Untersuchung nicht möglich.

Die Untersuchung des CO-Umsatzes in Abhängigkeit des Mangananteils zeigte für das kupferfreie Katalysatorsystem CoC einen anderen Trend als für die Mischsysteme $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C}$ und $\text{Co}^1\text{Cu}^1\text{C}$. Während der CO-Umsatz bei den beiden Mischsystemen mit steigendem Mangananteil leicht zunimmt, ist für das kupferfreie Katalysatorsystem ein Rückgang des Umsatzes festzustellen. Untersuchungen von *Zhao et al.* bestätigen einen deutlichen Rückgang des CO-Umsatzes für ein Co/AC-System mit steigendem Mangananteil [89]. Die Ursache für den Umsatzrückgang konnten *Zhao et al.* jedoch nicht identifizieren.

Ein möglicher Grund für einen Umsatzrückgang mit steigendem Mangananteil könnte der Verlust aktiver Oberfläche des Katalysators sein. *Zhao et al.* beobachteten in diesem Zusammenhang einen Rückgang der BET-Oberfläche von $991 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $700 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einer Erhöhung des Mangananteils von 0 auf 3 Gew.-%. Zu vermuten ist, dass eine Abnahme der Oberfläche jedoch nicht die Hauptursache für den Umsatzrückgang ist, zumal anzunehmen ist, dass die Oberfläche der Mischsysteme durch eine Mangandotierung vermutlich ebenfalls reduziert werden würde. Da für die CoCu-Mischsysteme eine Zunahme des Co-Umsatzes vorliegt, ist anzunehmen, dass die spezifische Oberfläche der Katalysatoren nicht der entscheidende Faktor für die Änderung des Umsatzes sein kann.

Eine andere mögliche Ursache kann eine unterschiedliche Änderung der Kobaltstruktur in den Katalysatorsystemen sein. Das metallische Kobalt ist verantwortlich für die dissoziative Adsorption von Kohlenmonoxid an der Katalysatoroberfläche, welche wiederum den CO-Umsatz beeinflusst. Co_2C hingegen fördert vor allem die molekulare Adsorption, welche gegenüber der dissoziativen Adsorption einen geringen Einfluss auf den CO-Umsatz besitzt. *Zhao et al.* konnten bereits nachweisen, dass bei den kupferfreien Systemen der überwiegende Teil des Kobalts in Co_2C umgewandelt wird. Für die Mischsysteme liegen hierzu keine weiteren Erkenntnisse vor.

Eine Möglichkeit könnte daher sein, dass eine Dotierung mit Mangan bei dem kupferfreien Katalysatorsystem zu einer höheren Bildungsrate von Co_2C führt als bei den Mischsystemen. Hierfür kommen verschiedene Ursachen in Betracht. So könnte das Kupfer in den Mischsystemen möglicherweise die Bildung des Co_2C hemmen. Es könnte aber auch sein, dass der Anteil des metallischen Kobalts in den untersuchten Mischsystemen bereits vor der Mangandotierung sehr gering ist. Das Mangan würde in diesem Fall zu keiner weiteren Absenkung des Umsatzes in Folge der Co_2C Bildung führen. Dies konnte auch den großen Unterschied des CO-Umsatzes zwischen dem undotierten kupferfreien Katalysator und den undotierten Mischsystemen erklären.

Die genaue Ursache für den unterschiedlichen Trend der CO-Umsätze des kupferfreien Katalysatorsystems im Vergleich zu den Mischsystemen kann in diesen Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden, da hierzu weitere Erkenntnisse über die strukturellen Eigenschaften der Katalysatoren nötig wären.

6.5. Einfluss der Verweilzeit

Um ein besseres Verständnis der kinetischen Reaktionsabläufe zu erhalten, wurde die Abhängigkeit der Produktselektivität von der Verweilzeit für ein ausgewähltes Katalysatorsystem ($\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C-Mn}^{3\%}$, Vorbehandlungstemperatur $350\text{ }^\circ\text{C}$) eingehender analysiert. Abbildung 64 A–D visualisiert die Schlüsselproduktselektivität, die mit einem $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C-Mn}^{3\%}$ -Katalysator in Abhängigkeit von der CO-Konvertierung erzielt wurde. Der Umsatz nimmt anhand der Farbgestaltung in Richtung der dunklen Säulen zu. Ein Anstieg des CO-Umsatzes wurde durch eine schrittweise Reduzierung des Feedgasvolumenstroms von 80 auf $10\text{ ml}_\text{r}/\text{min}$ erzielt. Steigende CO-Umsätze korrespondieren daher mit einem abnehmenden Volumenstrom bzw. steigenden Verweilzeiten.

In diesem Zusammenhang wurden auch Änderungen der Kettenlängenverteilung von Alkanen, Alkenen und Alkoholen bis zu den jeweils aktuell beobachtbaren maximalen C-Zahlen untersucht.

Wie in Abbildung 64 A dargestellt, wird die Selektivität zu Methan und $\text{C}_2\text{--C}_5$ -Alkanen durch unterschiedliche CO-Konversionsraten, in Abhängigkeit zu der Verweilzeit, kaum beeinflusst. Lediglich eine leichte Erhöhung der Selektivität der $\text{C}_1\text{--C}_3$ -Alkane wird mit steigenden CO-Umsätzen beobachtet.

Die Tatsache, dass die Selektivität mit zunehmender C-Zahl von Ethan zu Pentan abnimmt, deutet darauf hin, dass der Anfangsschritt der Alkanbildung schneller sein muss

als der des nachfolgenden Alkan-Kettenwachstums. Da die Selektivität der einzelnen Alkane mit zunehmender CO-Konversion ansteigt, muss auch für die nicht erfassten C₅+-Alkane mit einer Zunahme der Selektivität gerechnet werden.

Im Gegensatz zu den Alkanen zeigt die in Abbildung 64 B dargestellte Selektivität zu Alkenen ein invertiertes Verhalten, d. h. die Selektivität nimmt mit zunehmender CO-Konvertierung ab. Diese Beobachtung gilt für alle Alkene und C-Nummern (d. h. für Ethen bis Penten). Die Abnahme der Selektivität mit zunehmendem Umsetzungsgrad ist ein starkes Indiz für eine nachfolgende Umwandlung der Alkene zu Sekundärprodukten, wie Alkanen und/oder Alkoholen. Gleichzeitig zeigt ein Rückgang der Selektivität zu Alkenen mit zunehmender Verweilzeit, dass die Alkene als Primärprodukte entstehen müssen.

Die beobachtete C-Zahl-Verteilung der Alkene zeigt ein Maximum bei C₃ (Propen). Da sich dieses Maximum der Alkenkettenlänge mit der CO-Umwandlung nicht ändert, könnte angenommen werden, dass das Wachstum der Alkenkette über C₃ langsamer ist als die Umwandlung der Alkene in Nicht-Alken-Verbindungsklassen. Diese Interpretation steht im Einklang mit der Zunahme der Alkanselektivität mit zunehmendem CO-Umsatz.

Die für die Selektivität zu C₁–C₄-Alkoholen beobachteten Trends (vgl. Abbildung 64 C) unterstützen die obige Hypothese teilweise: Der Anstieg der Alkoholselektivität mit zunehmendem CO-Umwandlungsgrad stimmt mit der Umwandlung der Alkene zu Alkoholen überein. Für 1-Butanol gibt es jedoch ein Selektivitätsmaximum bei 20 % CO-Umwandlung. Dieses Maximum gibt einen Hinweis auf eine konsekutive Umwandlung von Butanol möglicherweise in höhere Alkohole (> C₄). Diese These konnte jedoch noch nicht nachgewiesen werden, da die Analyse nicht das gesamte Produktspektrum bezüglich höherer Kettenlängen und anderer Klassen von Oxygenaten (z. B. Aldehyde, Ether) abdeckt. Gleichzeitig scheint die stabile Selektivität zu Butanol eher ein Indiz für den Ausschluss einer möglichen Hydroformylierungsreaktion darzustellen.

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Alkoholselektivität von der Kettenlänge wurde die geringste Selektivität für Methanol und Propanol festgestellt, während Ethanol und 1-Butanol anscheinend bevorzugt gebildet werden. Diese Beobachtung lässt Raum für mehrere mechanistische Hypothesen. Zur Aufklärung ist die Einbeziehung weiterer Produkte und der damit verbundenen Schließung der Kohlenstoffbilanz erforderlich (siehe auch weiter unten und Abbildung 65).

Ähnliche Trends bezüglich der Selektivität zu Alkoholen und Alkenen als Funktion der Verweilzeit wurden von *Zhao et al.* für kohlenstoffgetragene Co-Mn-Katalysatoren berichtet

[89]. Die Autoren zeigen, dass neben einer weiteren Optimierung der Katalysatorzusammensetzung die Alkoholselektivität durch Anpassung von Prozessparametern wie der Verweilzeit gesteuert werden kann.

Die CO_2 -Selektivität steigt mit zunehmendem CO-Umsatz an. Eine Erklärung kann das zunehmende Ausmaß der Wasser-Gas-Shift-Reaktion aufgrund eines steigenden H_2O -Partialdrucks mit zunehmendem Umsetzungsgrad sein. Wasser wird bei der Alkan-, Alken- und Alkoholbildung stöchiometrisch in Abhängigkeit von der C-Anzahl der Produkte gebildet. Unabhängig davon zeigt dieses Ergebnis, dass der Co-Cu-(Mn)/C-Katalysator für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion mäßig aktiv zu sein scheint.

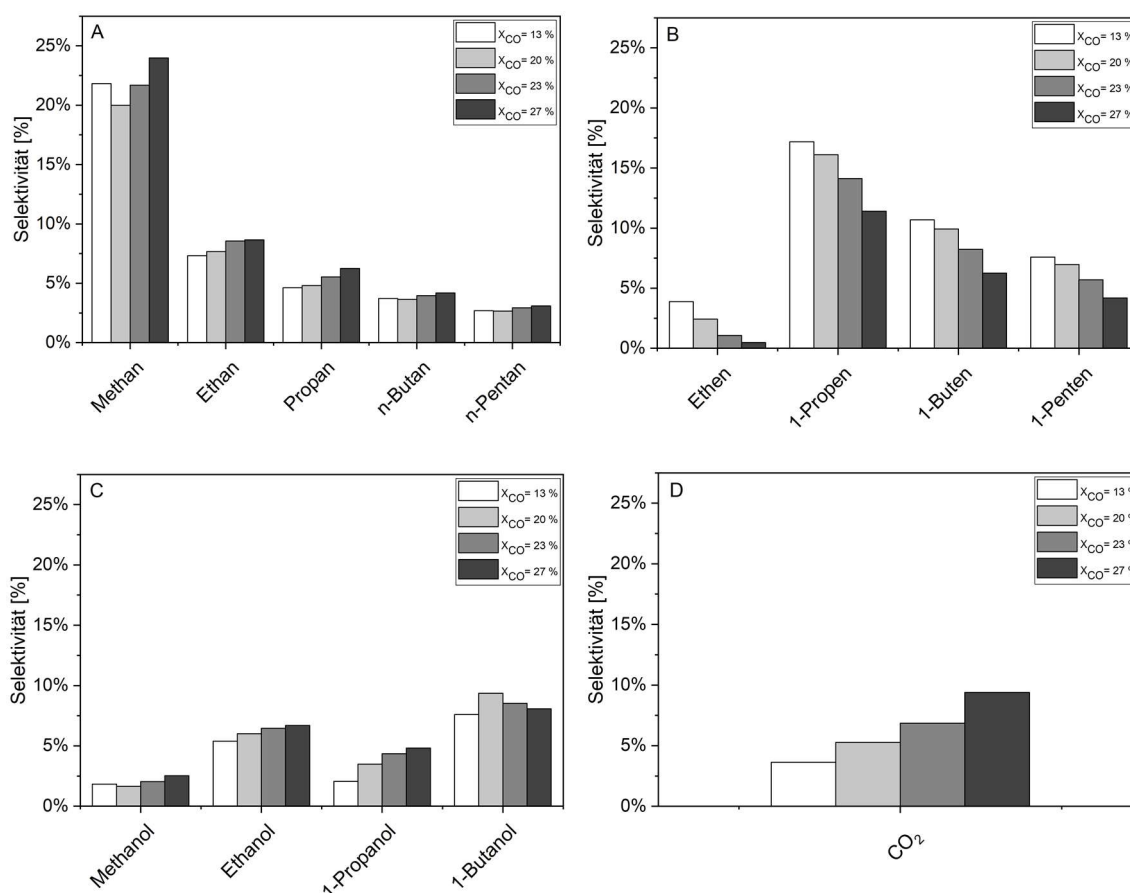


Abbildung 64: Selektivität des Katalysatorsystems $\text{Co}^4\text{-Cu}^1\text{-C-Mn}^{3\%}$ 350 °C in Abhängigkeit unterschiedlicher CO-Umsätze hervorgerufen durch Veränderung des Volumenstroms des Synthesegases zwischen 10 und 80 ml/n. A) $\text{SC}_{1\text{-C}4}$ -Alkane B) $\text{SC}_{1\text{-C}5}$ -Alkene C) $\text{SC}_{1\text{-C}4}$ -Alkohole D) SC_{CO_2}

Die angesprochene unvollständige Verbindungsanalyse für Alkane, Alkene mit einer Kettenlänge $> \text{C}_5$ und Alkoholen mit Kettenlänge $> \text{C}_4$ spiegelt sich in einer zunehmenden Kohlenstoffbilanzlücke wider (Abbildung 65). Die Extrapolation dieser Bilanzlücke auf einen CO-Umsatz von 100%, wie in Abb. 4.5 dargestellt, würde zu einem Wert von ca. 30% der nicht identifizierten Produkte führen. Diese Bilanzlücke wurde im Rahmen einer begrenzten Messzeit in den durchgeführten Screeningversuchen in Kauf genommen. Für

eine korrekte Bewertung der Messergebnisse ist die entstehende Bilanzlücke jedoch in die Analyse mit einzubeziehen.

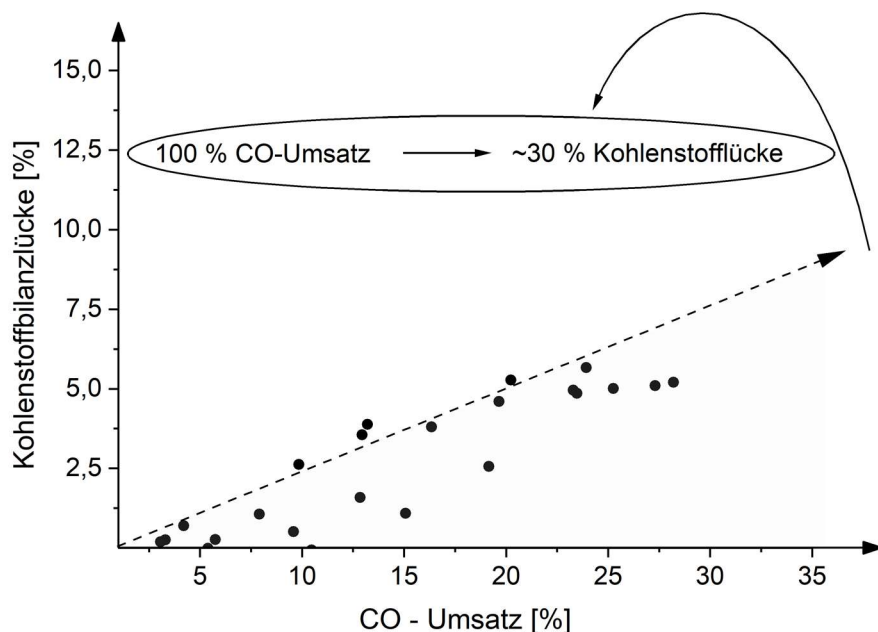


Abbildung 65: Kohlenstoffbilanzlücke in Abhängigkeit des Umsatzes für unterschiedliche Co-Cu-(Mn)/C Katalysatorsysteme

Unter Berücksichtigung der vorhergehenden Diskussion über die Abhängigkeit der Selektivität verschiedener Produkte von dem CO-Umsatz erscheint die folgende Erklärung bezüglich der Komponenten, die die Bilanzlücke verursachen, wahrscheinlich:

- (1) Da die Selektivität zu C_1 - C_5 -Alkenen mit zunehmendem Grad der CO-Konvertierung abnimmt, ist mit zunehmender C-Zahl kein signifikanter Anteil höherer Alkene (C_{5+}) in der C-Bilanzlücke zu erwarten.
- (2) Aufgrund der starken Abnahme der Selektivität zu Alkanen mit zunehmender C-Zahl ist mit einem hohen Anteil an C_{5+} -Alkanen nicht zu rechnen.
- (3) Da die Alkoholselektivität sowohl mit der CO-Konversion als auch mit der C-Zahl zunimmt, könnte ein größerer Anteil C_{4+} -Alkohole unter den nicht analysierten Produkten vorhanden sein, d. h. die Kohlenstoffbilanzlücke könnte nennenswert durch die Bildung höherer Alkohole verursacht werden. Eine sichere Aussage diesbezüglich kann jedoch anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht getroffen werden, unter anderem, weil die Bildung höherer Oxygenate wie Aldehyde und Ether nicht ausgeschlossen werden kann.

6.6. Vergleich der Katalysatorsysteme in der Entwicklung

In den vorgehenden Kapiteln wurde der Einfluss der Parameter Co-Cu-Verhältnis, Vorbehandlungstemperatur, Vorbehandlungsatmosphäre und Mangandotierung isoliert betrachtet. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Katalysatoren, die auf den unterschiedlichen genannten Herstellungsparametern basieren, vergleichend analysiert. Ziel des Vergleiches ist die Identifikation der Katalysatoren mit der höchsten Selektivität sowie Produktivität zu den erwünschten Zielprodukten der C₁–C₄-Alkohole und C₂–C₅-Alkene.

Alkohole

Abbildung 66 zeigt die Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen in Abhängigkeit der Produktivität für die Katalysatoren aus den Entwicklungsstufen 1–3.

Es zeigt sich, dass die höchste Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen mit mangandotierten Co⁴Cu¹C-Systemen bei einer Vorbehandlungstemperatur von 300 °C erreicht wird. Eine höhere Vorbehandlungstemperatur von 350 °C führt zu einer Steigerung der Produktivität bei gleichzeitiger Verringerung der Selektivität. Die mangandotierten kupferfreien CoC-Katalysatoren erreichen weder die maximale Selektivität noch die maximale Produktivität zu den C₁–C₄-Alkoholen der Kobalt-Kupfer-Mischsysteme. Die Selektivität zu C₁–C₄-Alkoholen mangan-freier Systeme liegt deutlich unterhalb der der mangandotierten Systeme.

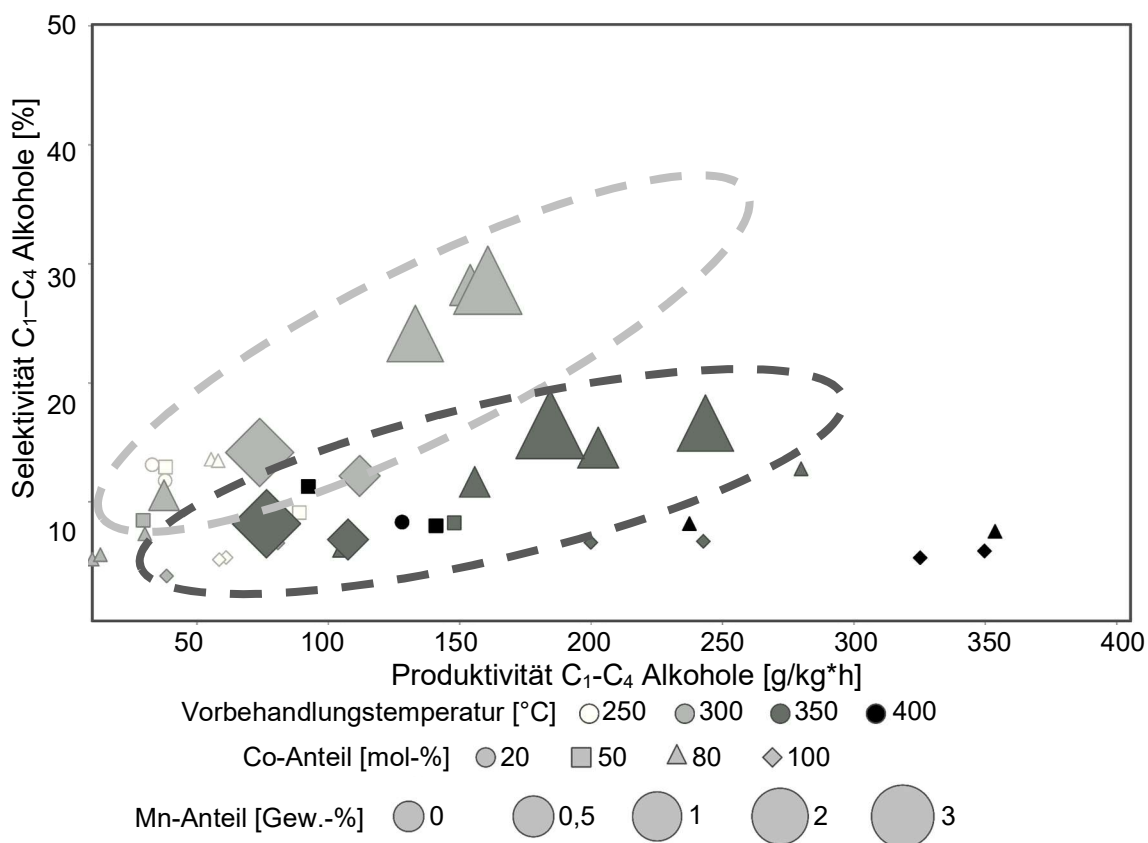


Abbildung 66: Vergleich der Selektivität zu den C₁-C₄-Alkoholen in Abhängigkeit der Produktivität für die Katalysatoren aus den Entwicklungsstufen 1-3

Alkene

Abbildung 67 zeigt die Selektivität zu den C₂-C₅-Alkenen in Abhängigkeit der Produktivität zu den C₂-C₅-Alkenen. Die Trennung von Alkanen und Alkenen identischer Kettenlänge konnte mit der ursprünglichen Säulenkonfiguration in Entwicklungsstufe 1 nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grund sind in Abbildung 67 ausschließlich die Ergebnisse aus den Entwicklungsstufen 2-3 dargestellt.

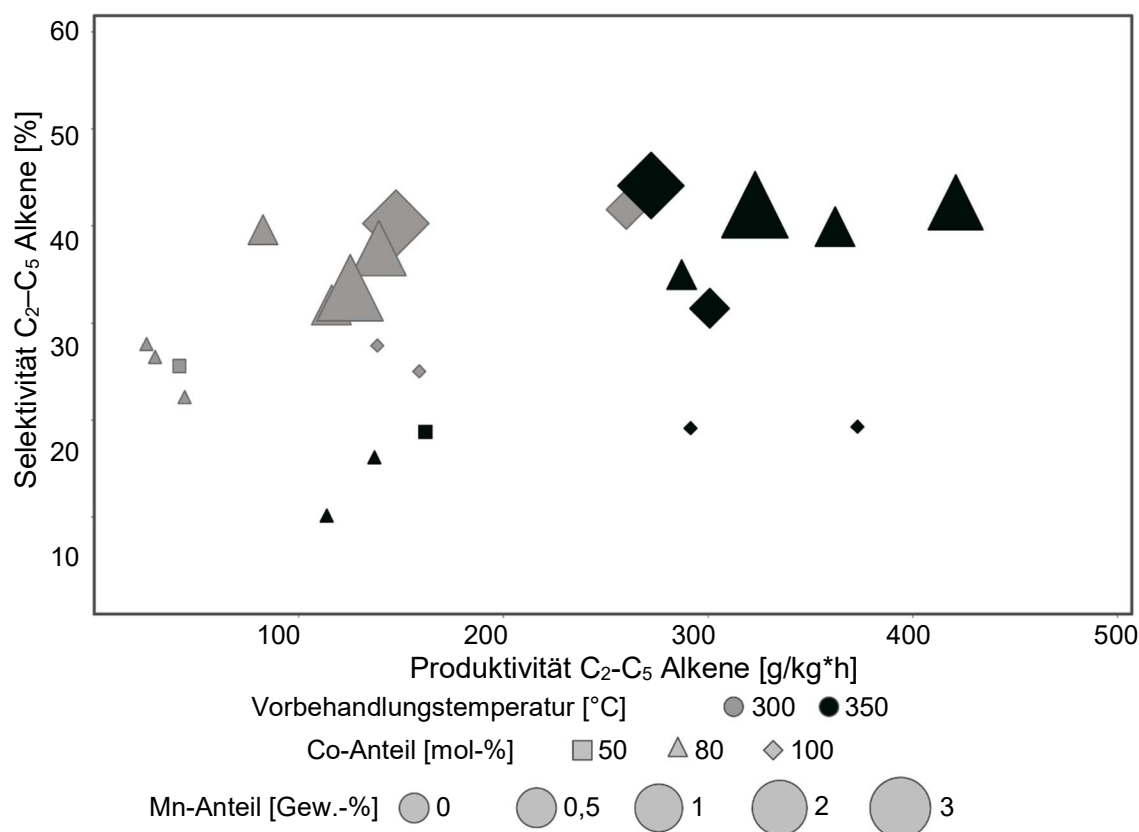


Abbildung 67: Vergleich der Selektivität zu den C₂-C₅-Alkenen in Abhängigkeit der Produktivität zu den C₂-C₅-Alkenen für die Katalysatoren aus den Entwicklungsstufen 2–3

Es zeigt sich, dass die Selektivität zu den C₂-C₅-Alkenen bei den Katalysatoren mit einer höheren Mangandotierung unabhängig von der Zusammensetzung und der Vorbehandlungstemperatur vergleichbar ist. Die Katalysatorsysteme mit einer Mangandotierung zwischen 1 und 3 Gew.-% zeigen zudem die höchste Selektivität und Produktivität. Eine Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur von 300 auf 350 °C führt zu einer Steigerung der Produktivität zu den Alkenen, ohne Einbußen hinsichtlich der Selektivität hervorzurufen. Die höchste Produktivität wurde in diesem Zusammenhang für das Co-Cu-Mischsystem mit einer Vorbehandlungstemperatur von 350 °C festgestellt.

Alkohole und Alkene

Die Summe der Produktivität und Selektivität zu den Wertprodukten der C₁-C₄-Alkohole sowie C₂-C₅-Alkene ist in Abbildung 68 dargestellt. Es zeigt sich, dass die höchste Selektivität zu der Summe der Wertprodukte (Alkohole+Alkene) für das Co-Cu-Mischsystem bei einer Vorbehandlungstemperatur von 300 °C erreicht wird. Die höchste Produktivität wird für die Co-Cu-Mischsystem mit einer Vorbehandlungstemperatur von 350 °C erreicht. Die

mangandotierten kupferfreien CoC-Katalysatoren erreichen weder die maximale Selektivität noch die maximale Produktivität, die durch das Kobalt-Kupfer-Mischsystemen erzielt wird.

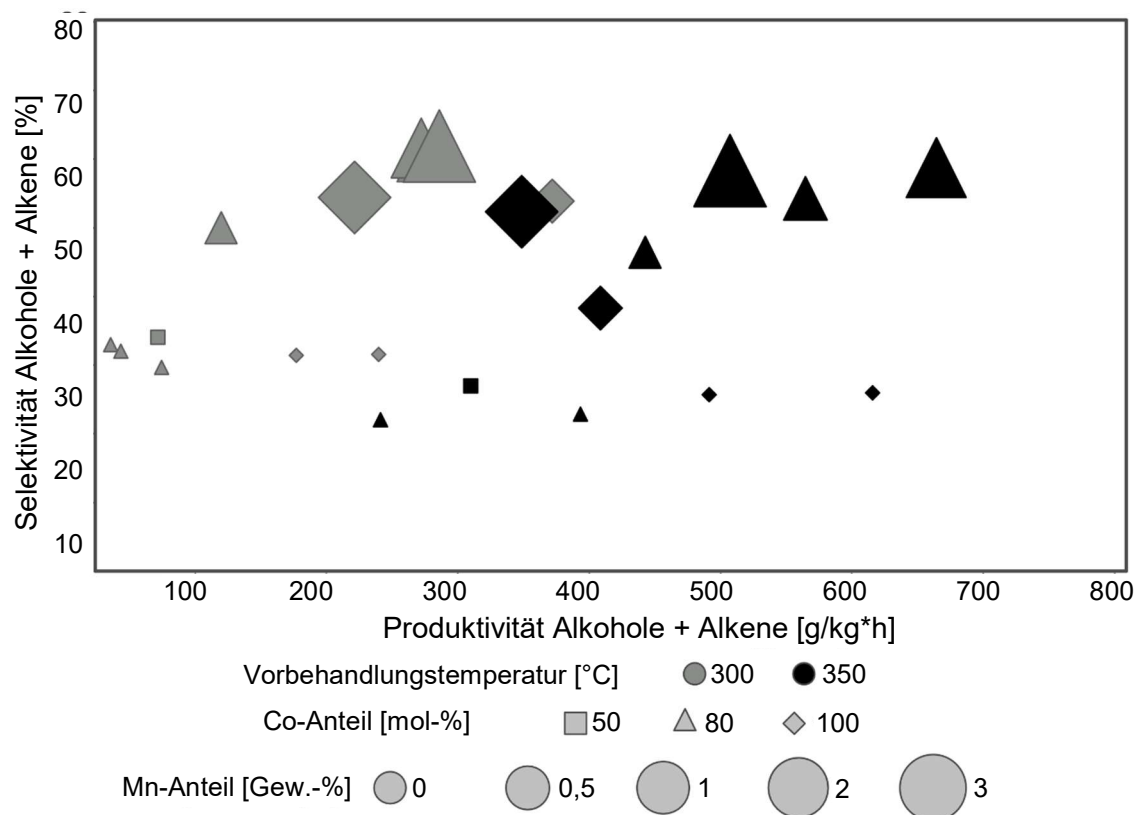


Abbildung 68: Vergleich der Summe der Selektivität zu den C₁–C₄-Alkoholen und C₂–C₅-Alkenen in Abhängigkeit der Produktivität zu den C₁–C₄-Alkoholen und C₂–C₅-Alkenen für die Katalysatoren aus den Entwicklungsstufen 2–3

Im Vergleich der unterschiedlichen Katalysatorsysteme ist daher festzustellen, dass mangandotierte Katalysatoren mit einem Co-Cu-Verhältnis von 4 zu 1 und einem Mangananteil zwischen 1 und 3 Gew.-% die vielversprechendsten Katalysatorsysteme für die kombinierte Synthese C₁–C₄-Alkoholen und C₂–C₅-Alkenen sind. Anhand der Höhe der Vorbehandlungstemperatur bei den Co⁴Cu¹C Katalysatoren kann zudem Einfluss auf das Verhältnis von Alkoholen zu Alkenen sowie die Höhe der Summenproduktivität dieser Produkte genommen werden. Niedrige Vorbehandlungstemperaturen erhöhen die Selektivität zu den Alkoholen und Alkenen, führen aber gleichzeitig zu einer niedrigeren Produktivität. Eine Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur kehrt diesen Effekt um. Eine Steigerung der Produktivität bei höheren Vorbehandlungstemperaturen geht somit zu Lasten der Selektivität der Zielprodukte.

7. Zusammenfassung - Höhere Alkoholsynthese

Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist die Entwicklung eines kohlenstoffbasierten Kobalt-Kupfer-Katalysatorsystems zur Synthese von Alkoholen aus Synthesegas. Insgesamt wurden in einem iterativen Prozess aus Präparation, Charakterisierung und Testung über 30 kohlenstoffbasierte Co-Cu-Katalysatorsysteme untersucht. Es wurde der Einfluss unterschiedlicher

- Co-Cu-Verhältnisse,
- Vorbehandlungstemperaturen,
- Vorbehandlungsatmosphären sowie
- Mangananteile

auf den CO-Umsatz sowie die Produktverteilung ermittelt. Zudem wurde geprüft, ob zusätzlich zu den Alkoholen weitere Wertprodukte in der Analyse des Produktspektrums identifiziert werden können. Mittels der erhaltenen Ergebnisse erfolgte eine iterative Verbesserung der Katalysatoren in drei Entwicklungsstufen. Die erhaltenen Ergebnisse nach einer Entwicklungsstufe bildeten im Anschluss die Grundlage für die Weiterentwicklung der Katalysatoren. Ein weiteres Ziel ist somit die Analyse der Korrelation zwischen den oben genannten Präparationsparametern und den entstehenden Produktmengen und der Produktverteilung. Auf Basis dieser Korrelation sollen die Präparationsparameter zugunsten einer Steigerung der erreichbaren Zielproduktanteile und/oder –produktmengen, unter Berücksichtigung der identifizierten Wertprodukte, optimiert werden.

Dazu wurden Screening-Versuche an einem Synthesegasversuchsstand mit acht parallelgeschalteten kontinuierlich durchflossenen Reaktoren durchgeführt. Die Katalysatoren wurden vor der Synthese mit 20 Vol.-% H_2 in N_2 In-situ reduziert. Der Vergleich der Katalysatoren hinsichtlich der Produktselektivität und der Aktivität erfolgte bei einer Temperatur von 280 °C und 60 bar (a). Die Synthesegaszusammensetzung betrug $H_2/CO/N_2=2/2/1$ und die Katalysatorbelastung 800 ml_n/g_{Katalysator}. Um ein besseres Verständnis der kinetischen Reaktionsabläufe zu erhalten, wurde die Abhängigkeit der Produktselektivität von der Verweilzeit für ein ausgewähltes Katalysatorsystem ($Co^4Cu^1C-Mn^{3\%}$, Vorbehandlungstemperatur 350 °C) eingehender analysiert. Die Präparation und Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte durch die *Evonik Resource Efficiency GmbH*. Die Testung erfolgte am *Fraunhofer UMSICHT* in Oberhausen.

Ergebnis der Untersuchung ist, dass das betrachtete kohlenstoffbasierte Katalysatorsystem für die Herstellung von Alkoholen grundsätzlich geeignet ist. Als weitere Wertprodukte

wurde zudem die Gruppe der Alkene identifiziert. Die Einordnung der Alkene als Wertprodukte erfolgte aufgrund ihrer chemischen Reaktivität und Intermediate für weitere chemische Wertprodukte wie Alkohole. Der Einfluss der Vorbehandlungsatmosphäre (in Luft oder Stickstoff) auf die gebildeten Produktanteile und Mengen ist hingegen weitgehend vernachlässigbar. In einem möglichen industriellen Prozess ist dies zugleich von Vorteil, da eine Vorbehandlung der Katalysatorsysteme in Luft gegenüber einer Vorbehandlung in einer Inert-Atmosphäre unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten bevorzugt wird.

Bezüglich des Kobalt-Kupfer-Verhältnisses ergaben die Untersuchungen, dass die kobaltreicheren Systeme CoC sowie Co⁴Cu¹C die höchste Produktivität zu den Alkoholen und Alkenen zeigten. Aus diesem Grund wurden beide Systeme weitergehend untersucht. Die Bildung von Alkoholen an dem kupferfreien CoC-System wurde auf die Anwesenheit größerer Anteile Kobaltcarbids zurückgeführt, welches die Rolle des Kupfers für die molekulare Adsorption zu übernehmen scheint. Die niedrigen Produktanteile von CO₂ zeigten zudem, dass die verwendeten Systeme eine geringe Wassergas-Shift-Aktivität besitzen. Ein Merkmal aller untersuchten Co-Cu/C-Systeme waren hohe Produktanteile von bis zu 50 % Methan. Um die Bildung der Kohlenwasserstoffe zu reduzieren, wurden die vielversprechendsten Katalysatorsysteme CoC sowie Co⁴Cu¹C mit Mangan dotiert.

Es konnte gezeigt werden, dass bereits geringe Mangananteile von 0,5 Gew.-% zu einer deutlichen Reduktion der Bildung der C₁-C₂-Alkane führten. Gleichzeitig konnte der Anteil der Alkene deutlich erhöht werden. Anhand von Untersuchungen an Co- bzw. Co-Cu-Katalysatoren in der Literatur konnte geschlussfolgert werden, dass eine Hemmung der Wasserstoffadsorption auf der Katalysatoroberfläche bei den mangandotierten Katalysatorsystemen voraussichtlich die Hauptursache für die Reduktion der Bildung wasserstoffreicher C₁-C₂-Alkane und die Zunahme der Bildung wasserstoffärmerer Alkene war.

Die Selektivität zu den Alkoholen konnte durch die Dotierung mit Mangan insbesondere für Butanol deutlich erhöht werden. Die Bildung kurzkettigerer Alkohole, vor allem Methanol, wurde durch eine Dotierung mit Mangan reduziert. Als mögliche Ursachen für die zunehmende Bildung von Butanol wurden Hydratisierungs- und Hydroformylierungsreaktionen diskutiert. Die letztendliche Ursache für den starken Anstieg der Selektivität zu Butanol infolge der Mangandotierung kann in dieser Untersuchung bedingt durch fehlende Informationen über die Struktur der Katalysatorsysteme nicht schlussendlich geklärt werden. Hinzu kommt, dass die Bildung von Zwischenprodukten, wie sie beispielsweise bei einer Hydroformylierung entstehen (Aldehyde), nicht ausgeschlossen werden kann.

Hinsichtlich der Abhängigkeit der gebildeten Produktanteile und -mengen von dem Co-Cu-Verhältnis ergab sich für die Mischsysteme und das kupferfreie Kobalt-System ein teilweise unterschiedlicher Trend. Vieles deutet in diesem Zusammenhang auf größere strukturelle Unterschiede dieser beiden Systeme hin. So nimmt der Anteil des gebildeten Methans bei steigenden Kobaltanteilen entgegen dem Trend, der bei den Mischsystemen beobachtet wird, bei dem kupferfreien Katalysator ab. Ein anderes Indiz ist der unterschiedliche Einfluss der Mangandotierung auf den CO-Umsatz der kupferfreien Katalysatoren im Vergleich zu den Mischsystemen. Während für das Mischsystem $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C}$ ein Anstieg des Umsatzes mit zunehmendem Mangananteil festgestellt werden kann, ist der CO-Umsatz des kupferfreien Katalysators rückläufig. Für eine genauere Betrachtung sind weitere Informationen hinsichtlich der Struktur der Katalysatoren nötig. Da die strukturellen Untersuchungen der Katalysatorstruktur sowie die sich daraus ergebenden Ergebnisse durch eine juristische Rahmenvereinbarung Teil des Know-hows der *Evonik Resource Efficiency GmbH* sind, liegen hierzu keine weiteren Erkenntnisse vor.

Neben der Katalysatorzusammensetzung wurde die Vorbehandlungstemperatur als weiterer wichtiger Parameter zur Steuerung der Produktanteile und Mengen identifiziert. Innerhalb des für die Vorbehandlung betrachteten Temperaturbereiches von 250 °C bis 400 °C konnte anhand der Veränderung der Produktverteilung und des CO-Umsatzes festgestellt werden, dass es insbesondere im Temperaturbereich zwischen 300–350 °C scheinbar zu Änderungen der Katalysatorstruktur kommt. Die Wahl der Vorbehandlungstemperatur sollte daher in einem Bereich zwischen 300 °C und 350 °C gewählt werden. Niedrige Vorbehandlungstemperaturen erhöhen generell die Selektivität zu den C_1 – C_4 -Alkoholen und hemmen die Bildung von Methan. Zudem führen niedrigere Vorbehandlungstemperaturen in Abwesenheit von Mangan zu höheren Anteilen der C_2 – C_5 -Alkene. Höhere Vorbehandlungstemperaturen führen zu einer Steigerung des CO-Umsatzes, was sich positiv auf die Produktivität auswirkt. Zudem kann bei mangandotierten Katalysatoren die Selektivität der C_2 – C_5 -Alkene gesteigert werden.

Durch eine Variation der Verweilzeit an einem der vielversprechendsten Katalysatorsysteme ($\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C-Mn}^{3\%}$, Vorbehandlungstemperatur 350 °C) konnte gezeigt werden, dass höhere Umsatzraten zu einer steigenden Selektivität zu den C_1 – C_4 -Alkoholen führen. Diese Erkenntnis gibt zusammen mit dem Wissen um eine rückläufige Selektivität zu Alkenen und einem Anstieg der Kohlenstoffbilanzlücke einen Hinweis auf der Bildung längererkettiger Alkohole. Eine sichere Aussage diesbezüglich kann jedoch zum jetzigen Zeitpunkt anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht getroffen werden, weil unter anderem die Bildung höherer Oxygenate wie Aldehyde und Ether nicht ausgeschlossen werden kann. Eine weitere Erkenntnis aus den Untersuchungen der Variation der Verweilzeit ist, dass

die Bildung der Alkene offensichtlich durch eine Primärreaktion erfolgt. Hierfür sprechen abfallende Anteile der Alkene infolge einer Erhöhung der Verweilzeit. Da der Bildungsmechanismus der Alkene an Co-Cu-Systemen bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt werden konnte, kann dieses Erkenntnis einen Beitrag zur Identifikation der aktiven Zentren zur Alkenbildung leisten [89].

Durch die Analyse des Einflusses aller untersuchten Herstellungsparameter (Katalysatorzusammensetzung und -vorbehandlung) und den Vergleich der daraus hervorgehenden Katalysatorsysteme zeigte sich, dass ein System mit einem Co-Cu-Verhältnis von 4 zu 1 und einer Mangandotierung zwischen 1 bis 3 Gew.-% das vielversprechendste System zur kombinierten Synthese von C₁–C₄-Alkoholen und C₂–C₅-Alkenen ist. Die Wahl der Vorbehandlungstemperatur hängt davon ab, ob eher ein Produktgemisch mit höherem Alkoholanteil und geringerem Alkenanteil unter Inkaufnahme geringerer CO-Umsätze angestrebt wird oder ob niedrigere Anteile der C₁–C₄-Alkohole zugunsten höherer Alkenanteile sowie höherer CO-Umsätze gewünscht sind.

Abschließend ist festzustellen, dass die durchgeführten Screening-Versuche im Rahmen der Alkoholsynthese dazu beigetragen haben, wichtige Erkenntnisse über die Wechselwirkung der Präparation und der daraus resultierenden Aktivität und Selektivität eines neuen Co-Cu/C-Systems zu erlangen.

8. Ausblick

Anhand der dargestellten Ergebnisse aus den Teilprozessen der Gasaufbereitung und chemischen Synthese konnte gezeigt werden, dass sowohl das betrachtete katalytische Verfahren zur Sauerstoffentfernung als auch die Synthese von Alkoholen einen Beitrag in der Prozessentwicklung zur stofflichen Nutzung von Hüttengasen leisten könnten. Dennoch stellen die erlangten Erkenntnisse nur einen ersten Schritt in der Entwicklung konventioneller Prozesse dar. Der Einsatz der untersuchten Katalysatorsysteme in einem späteren industriellen Prozess mit realen Prozessgasen wie dem Koksofengas stellt zusätzliche Herausforderungen an die Katalysatoren, das Prozess- und Reaktordesign dar. Auf diese Herausforderungen soll im Folgenden für beide katalytischen Teilprozesse - Sauerstoffentfernung und Alkoholsynthese - eingegangen werden.

Eine Voraussetzung für die Nutzung der Katalysatoren in konventionellen industriellen Verfahren ist, dass die Katalysatoren in ausreichender Menge sowie Form zur Verfügung stehen.

Die Katalysatoren A, B und C, welche für die Sauerstoffentfernung untersucht wurden, werden bereits in anderen technischen Verfahren als konventionelle Katalysatoren eingesetzt und durch die *Clariant AG* vertrieben. Die Herstellung größerer Katalysatormengen dieser Katalysatoren ist erprobt. Weiterhin liegen diese Katalysatoren bereits als Formkörper vor. Der Einsatz von Formkörpern ist in herkömmlichen heterogenkatalysierten industriellen Prozessen Standard, um Druckverluste in den Reaktoren so gering wie möglich zu halten.

Die Katalysatoren für die Alkoholsynthese wurden im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen entwickelt. Diese Katalysatorsysteme werden zunächst als feine Pulver in kleinen Mengen (wenige Gramm) hergestellt. Katalysatorpulver sind sehr gut geeignet, um kinetische und reaktionstechnische Daten zu sammeln sowie eine große Anzahl unterschiedlicher Katalysatoren in Screeningversuchen (im Labormaßstab) zu vergleichen. Für den Einsatz in industriellen Prozessen sind Katalysatorpulver aus den oben erwähnten Gründen jedoch nicht geeignet. Im Rahmen der weiteren Entwicklung ist es daher zunächst einmal nötig, die Katalysatorpulver aus den Untersuchungen der Alkoholsynthese reproduzierbar, in gleichbleibender Qualität und größeren Mengen herzustellen. Gelingt dies, so wird das Pulver im Anschluss in eine Formgebung überführt. Für die Herstellung katalytischer Formkörper aus einem Pulver sind viele Einflussfaktoren zu berücksichtigen. Die Auswahl der Bindemittel sowie Materialien zur Verdünnung des Katalysatorpulvers spielen eine entscheidende Rolle. Bindemittel und Verdünnungsmaterialien beeinflussen

nicht nur die späteren mechanischen Eigenschaften des Formkörpers sondern auch die katalytische Performance (Aktivität und Produktverteilung). Eine Verdünnung der aktiven Komponenten im Formkörper ist vor allem dann wichtig, wenn die vorliegende Reaktion, wie bei der Alkoholsynthese, exotherm ist und das Katalysatorpulver bereits in vorhergehenden Untersuchungen eine hohe Aktivität in Abhängigkeit der Katalysatormasse zeigten. Die verwendeten Verdünnungsmaterialien tragen in einem solchen Fall in großem Umfang zum Wärmemanagement und der Temperaturverteilung im Katalysatorformkörper bei.

Eine weitere Voraussetzung für die Nutzung der Katalysatoren in konventionellen industriellen Verfahren ist, dass die Katalysatoren in dem vorhandenen Prozessgas stabil über einen längeren Zeitraum funktionieren.

Der maximale Testzeitraum für die Untersuchungen der Katalysatoren unter Laborbedingungen betrug bisher wenige Tage. Für einen industriellen Prozess sind längere Versuchszeiten bis hin zu mehreren Monaten zu untersuchen. Außerdem wurden die Katalysatoren aus dem Teilprozess der Sauerstoffentfernung und der Alkoholsynthese bisher ausschließlich mit synthetischen Gasen in Laborversuchen untersucht. Die Untersuchung der katalytischen Prozesse mit Realgasen stellt in diesem Zusammenhang einen wesentlichen Schritt hin zu einer industriellen Anwendung dar.

Für die Untersuchungen im Rahmen der Sauerstoffentfernung ist dies relevant, da die Sauerstoffentfernung im späteren Prozess vor der Gasreinigung installiert werden soll. Ungereinigtes Koksofengas enthält eine deutlich größere Anzahl weiterer potenzieller Katalysatorgifte. Hinzu kommt, dass insgesamt nur sehr wenige Informationen über die Art und Menge weiterer Minorkomponenten im Koksofengas bekannt sind. Erst im Rahmen der Testung der Katalysatoren mit Realgasen ist es daher möglich weitere potenzielle Katalysatorgifte für die Katalysatoren zur Sauerstoffentfernung zu identifizieren und Katalysatorsysteme sowie Reaktionsbedingungen darauf aufbauend zu optimieren.

Auch für die Alkoholsynthese sind Untersuchungen mit Realgasen relevant. Zwar sind Syntheseprozesse wie die Alkoholsynthese im Anschluss an die Gasaufbereitung angegliedert, jedoch steht zum jetzigen Zeitpunkt nicht fest, ob alle relevanten Katalysatorgifte im Rahmen der Gasaufbereitung in ausreichender Menge abgeschieden werden können. Hinzu kommt, dass Prozessgasmengen und -zusammensetzungen aufgrund dynamischer Prozesse in der Hütte gewissen Schwankungen unterliegen. Stand jetzt ist es sehr wahrscheinlich, dass die Schwankungen der Prozessgase aus der Hütte zu dynamischen Veränderungen bezüglich der Verfügbarkeit von Gasen aus der Gasaufbereitung führen. Potenzielle katalytische Prozesse und die damit verbundenen Katalysatoren sollten daher auch für den Einsatz unter solchen dynamischen Bedingungen geeignet sein.

Ist es gelungen ausreichende Mengen eines stabil funktionierenden Katalysators herzustellen, könnte dieser in einem Syntheseprozess eingesetzt werden. Für eine solche Umsetzung ist die Entwicklung eines Reaktor- und Prozessdesigns erforderlich.

Ein zentraler Aspekt bei stark exothermen Prozessen ist das Reaktordesign. Da sowohl die katalytische Sauerstoffentfernung als auch die Alkoholsynthese exotherme Prozesse sind, ist ein optimales Wärmemanagement der Reaktoren sehr wichtig. Ein gleichmäßiges Temperaturprofil im Reaktor könnte im Zuge des Reaktordesigns durch kleinere Reaktorquerschnitte realisiert werden. Zusätzlich ist eine gute Wärmezufuhr und -abfuhr an den Reaktorwänden nötig. Dies könnte beispielsweise mittels einer Siedewasserbeheizung/-kühlung erfolgen.

Für den untersuchten Syntheseprozess ist nicht zuletzt die Frage des Prozessdesigns zu betrachten. Das verwendete Prozessdesign hängt im Wesentlichen vom betrachteten Syntheseverfahren sowie der angestrebten Nutzung der Produkte ab. Um die Effizienz des Prozesses zu erhöhen, könnte beispielsweise nicht umgesetztes Synthesegas aus dem Reaktorausgang für einen Recycle-Strom genutzt werden. Reaktionsprodukte könnten entweder aus dem Produktgasstrom abgetrennt werden oder direkt zusammen mit den anderen Produkten in einem Folgeschritt weiterverarbeitet werden. Die Planung und Bewertung einer solchen Produktauftrennung und -nutzung eröffnet eine Vielzahl von Möglichkeiten, die aufgrund des Umfangs an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden. Zuletzt kann daher auch nicht ausgeschlossen werden, dass auf der Basis der erlangten Ergebnisse aus der Analyse einer potenziellen Produktauftrennung und -nutzung der Wunsch nach einer Anpassung des entwickelten Katalysatorsystems entsteht.

Trotz der zahlreichen Herausforderungen hin zu einer tatsächlichen Realisierung des Prozesses, sind die ersten wichtigen Schritte nicht zuletzt durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen gemacht. Die betrachteten Prozesse könnten zudem, als Role-model für einen geschlossenen Kohlenstoffkreislauf, auf andere Prozess- und Produktionszweige der Industrie fernab der Stahlherstellung transferiert werden. Abschließend kann somit festgestellt werden, dass die untersuchten Prozesse nicht nur einen wesentlichen Beitrag innerhalb des Forschungsvorhabens *Carbon2Chem*[®] geleistet haben, sondern auch darüber hinaus Anwendungen finden werden.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Harris, M. Naim, A. Palmer, A. Potter, C. Mumford, *International Journal of Production Economics* **2011**, 131 (1), 313 – 321. DOI: 10.1016/j.ijpe.2010.03.005.
- [2] D. S. White, A. J. Sulkowski, *IJSE* **2010**, 2 (2), 224. DOI: 10.1504/IJSE.2010.030761.
- [3] P. M. Cox, R. A. Betts, C. D. Jones, S. A. Spall, I. J. Totterdell, *Nature* **2000**, 408 (6809), 184 – 187. DOI: 10.1038/35041539.
- [4] R. Schmalensee, T. M. Stoker, R. A. Judson, *Review of Economics and Statistics* **1998**, 80 (1), 15 – 27. DOI: 10.1162/003465398557294.
- [5] United Nations, *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*, [http:// unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php](http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php) **1997**.
- [6] Europäisches Parlament, *Reduktion von CO₂-Emissionen: EU-Klimaziele und Maßnahmen*, <https://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/society/20180305STO99003/reduktion-von-co2-emissionen-eu-klimaziele-und-massnahmen> **2019**.
- [7] J. M. Bermúdez, A. Arenillas, R. Luque, J. A. Menéndez, *Fuel Processing Technology* **2013**, 110, 150 – 159. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.12.007.
- [8] Y. Kim, E. Worrell, *Energy Policy* **2002**, 30 (10), 827 – 838. DOI: 10.1016/S0301-4215(01)00130-6.
- [9] *Carbon2Chem Themenheft* (Eds: Wiley -VCH) **2018**.
- [10] W. Leitmayr, P. Leitgeb, U. Wenning, T. Keller, *EP* 1 967 491 A2, **2008**.
- [11] V. R. Surisetty, A. K. Dalai, J. Kozinski, *Applied Catalysis A: General* **2011**. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.021.
- [12] H. T. Luk, C. Mondelli, D. C. Ferré, J. A. Stewart, J. Pérez-Ramírez, *Chemical Society Reviews* **2017**, 46 (5), 1358 – 1426. DOI: 10.1039/c6cs00324a.
- [13] S. Kaluza, S. Schmidt, C. Göbel, J. Nebel, T. Wiesmann, C. Hamel, A. Reinsdorf, D. Wolf, S. Gehrmann, N. Tenhumberg, M. Muhler, *Chemie Ingenieur Technik* **2018**, 90 (10), 1465 – 1475. DOI: 10.1002/cite.201800023.
- [14] M. Baerns, A. Renken, H. Hofmann, *Chemische Reaktionstechnik: Lehrbuch der technischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1992**.
- [15] K. Hertwig, L. Martens, *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*, Oldenburg, München **2007**.
- [16] A. D. MacNaught, A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations*, 2nd ed., IUPAC chemical data series, Blackwell Science, Oxford **1997**.

- [17] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2013**.
- [18] A. Menne, *Entwicklung eines heterogen-katalytischen Verfahrens zur Herstellung höherer Alkohole aus Ethanol*, UMSICHT-Schriftenreihe / Fraunhofer-Institut Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik UMSICHT, Bd. 67, Laufen, Oberhausen **2012**.
- [19] Chemie.de, *Schneller zum Erfolg: Ceresana untersucht den Weltmarkt für Katalysatoren*, <http://www.chemie.de/news/148479/schneller-zum-erfolg-ceresana-untersucht-den-weltmarkt-fuer-katalysatoren.html> **2014**.
- [20] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Lehrbuch, Springer Spektrum, Berlin **2015**.
- [21] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2010**.
- [22] Chemie.de, *Elementaranalyse*, <http://www.chemie.de/lexikon/Elementaranalyse.html> **2017**.
- [23] F. Ortloff, F. Graf, T. Kolb, in *Introduction to Nonviolence* (Eds: R. Jahanbegloo), Macmillan Education UK. London **2014**.
- [24] T. Peppel, D. Seeburg, G. Fulda, M. Kraus, U. Trommler, U. Roland, S. Wohlrab, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, *40* (1), 153 – 161. DOI: 10.1002/ceat.201600171.
- [25] F. Ortloff, J. Bohnau, F. Graf, T. Kolb, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *182*, 375 – 384. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.025.
- [26] Q. Yan, C. Wan, J. Street, D. W. Yan, J. Han, F. Yu, *Bioresource technology* **2013**, *147*, 117 – 123. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.036.
- [27] W. Koeppel, F. Ortloff, R. Erler, F. Graf, *GWF / Gas, Erdgas* **2012**, *153* (3), 162 – 171.
- [28] J. Han, X. He, R. Li, C. Wan, Q. Yan, F. Yu, *Journal of the Energy Institute* **2014**, *87* (3), 246 – 252. DOI: 10.1016/j.joei.2014.03.005.
- [29] J. Jin, C.-W. Tsang, B. Xu, C. Liang, *Catal Lett* **2014**, *144* (12), 2052 – 2064. DOI: 10.1007/s10562-014-1366-6.
- [30] A. C. Luntz, H. F. Winters **1994**, 1 – 6. DOI: 10.1007/978-1-349-23258-1_1.
- [31] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *AIChE Journal* **1993**, *39* (Vol. 39 No. 7 // 7), 1164 – 1177. DOI: 10.1002/aic.690390708.
- [32] K. Otto, *Langmuir* **1989**, *5* (6), 1364 – 1369. DOI: 10.1021/la00090a018.
- [33] G. R. Schoofs, C. R. Arumainayagam, M. C. McMaster, R. Madix, *Surface Science* **1988**, *1989* (215), 1 – 28.
- [34] J. C. van Giezen, F. R. van den Berg, J. L. Kleinen, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *Catalysis Today* **1999**, *47* (1-4), 287 – 293. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00309-5.

- [35] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (10), 2772 – 2777. DOI: 10.1021/j100792a006.
- [36] P. Hugo, M. Jakubith, *Chemie Ing. Techn.* **1972**, *44* (6), 383 – 387. DOI: 10.1002/cite.330440608.
- [37] P.R. Norton, J.A. Davis, D.K. Creber, C.W. Sitter, T.E. Jackman **1981** (108), 205 – 224.
- [38] T. E. Jackman, K. Griffiths, J. A. Davies, P. R. Norton, *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *79* (7), 3529 – 3533. DOI: 10.1063/1.446206.
- [39] G. A. Somorjai, Y. Li, *Introduction to surface chemistry and catalysis*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ **2010**.
- [40] B. Hammer, O. H. Nielsen, J. K. Nørskov, *Catal Lett* **1997**, *46* (1/2), 31 – 35. DOI: 10.1023/A:1019073208575.
- [41] H. Yoshida, S. Narisawa, S.-i. Fujita, L. Ruixia, M. Arai, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2012**, *14* (14), 4724 – 4733. DOI: 10.1039/c2cp23590k.
- [42] H. Topsøe, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *322*, 3 – 8. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.01.002.
- [43] Sonja Eijsbouts, *Applied Catalysis A: General* **1997** (158), 53 – 92.
- [44] J. L. Michael Echard, *Catalysis Letters* **2001** (72), 83-88.
- [45] H. Topsøe, B. S. Clausen, *Catalysis Reviews* **1984**, *26* (3-4), 395 – 420. DOI: 10.1080/01614948408064719.
- [46] S. Cristol, J. F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (22), 5659 – 5667. DOI: 10.1021/jp0134603.
- [47] E. J.M. Hensen **2000**. DOI: 10.6100/IR531900.
- [48] G. M. Bremner, L. van Haandel, E. J.M. Hensen, J. W.M. Frenken, P. J. Kooyman, *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *243*, 145 – 150. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.014.
- [49] Yuji Yoshimura, Nobuyuki Matsubayashi, Harumi Yokokawa, Toshio Sato, Hiromichi Shimada, and Akio Nishijima, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 1092 – 1099.
- [50] H. T. Luk, C. Mondelli, D. C. Ferre, J. A. Stewart, J. Perez-Ramirez, *Chem. Soc. Rev.* **2017** (46), 1358 – 1426. DOI: 10.1039/C6CS00324A.
- [51] S. Schmidt, C. Göbel, J. Nebel, T. Wiesmann, C. Hamel, A. Reinsdorf, D. Wolf, S. Gehrmann, N. Tenhumberg, M. Muhler, S. Kaluza, *Chemie Ingenieur Technik* **2018**, *90* (10), 1465 – 1475. DOI: 10.1002/cite.201800023.
- [52] M. Ao, G. H. Pham, J. Sunarso, M. O. Tade, S. Liu, *ACS Catal.* **2018**, *8* (8), 7025 – 7050. DOI: 10.1021/acscatal.8b01391.

- [53] H. Ruland, Stationäre und instationäre kinetische Untersuchungen zur heterogenen katalysierten Synthese von Methanol und höherer Alkohole, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum **2011**.
- [54] K. XIAO, Z. BAO, X. Qi, X. Wang, L. Zhong, K. Fang, M. LIN, Y. Sun, *Chinese Journal of Catalysis* **2013**, *34* (1), 116 – 129. DOI: 10.1016/S1872-2067(11)60496-8.
- [55] X. Xiaoding, E.B.M. Doesburg, J.J.F. Scholten, *Catalysis Today* **1987**, *2* (1), 125 – 170. DOI: 10.1016/0920-5861(87)80002-0.
- [56] J. J. Spivey, A. Egbebi, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36* (9), 1514 – 1528. DOI: 10.1039/b414039g.
- [57] N. Yang, A. J. Medford, X. Liu, F. Studt, T. Bligaard, S. F. Bent, J. K. Nørskov, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (11), 3705 – 3714. DOI: 10.1021/jacs.5b12087.
- [58] J. Yu, D. Mao, L. Han, Q. Guo, G. Lu, *Fuel Processing Technology* **2013**, *112*, 100 – 105. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.03.004.
- [59] X. Mo, J. Gao, N. Umnajkaseam, J. G. Goodwin Jr., *Journal of Catalysis* **2009**, *267* (2), 167 – 176. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.08.007.
- [60] Y. Liu, K. Murata, M. Inaba, I. Takahara, K. Okabe, *Catalysis Today* **2011**, *164* (1), 308 – 314. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.087.
- [61] M. Gupta, M. L. Smith, J. J. Spivey, *ACS Catal.* **2011**, *1* (6), 641 – 656. DOI: 10.1021/cs2001048.
- [62] V. Subramani, S. K. Gangwal, *Energy Fuels* **2008**, *22* (2), 814 – 839. DOI: 10.1021/ef700411x.
- [63] R. Andersson, M. Boutonnet, S. Järås, *Fuel* **2014**, *115*, 544 – 550. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.057.
- [64] J. E. Baker, R. Burch, S. E. Golunski, *Applied Catalysis* **1989**, *53* (2-3), 279 – 297. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)80027-5.
- [65] J. A. Dalmon, P. Chaumette, C. Mirodatos, *Catalysis Today* **1992**, *15* (1), 101 – 127. DOI: 10.1016/0920-5861(92)80124-6.
- [66] R. Cao, W. X. Pan, G. L. Griffin, *Langmuir* **1988**, *4* (5), 1108 – 1112. DOI: 10.1021/la00083a008.
- [67] X. Mo, Y.-T. Tsai, J. Gao, D. Mao, J. G. Goodwin, *Journal of Catalysis* **2012**, *285* (1), 208 – 215. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.09.033.
- [68] W. Gao, Y. Zhao, J. Liu, Q. Huang, S. He, C. Li, J. Zhao, M. Wei, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (5), 1324. DOI: 10.1039/c3cy00025g.
- [69] Z. BAO, K. XIAO, X. Qi, X. Wang, L. Zhong, K. Fang, M. LIN, Y. Sun, *Journal of Energy Chemistry* **2013**, *22* (1), 107 – 113. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60014-5.

- [70] K. Fujimoto, T. Oba, *Applied Catalysis* **1985**, *13* (2), 289 – 293. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)81147-1.
- [71] A. Razzaghi, J.-P. Hindermann, A. Kiennemann, *Applied Catalysis* **1984**, *13* (1), 193 – 210. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)83337-0.
- [72] M. Inoue, T. Miyake, Y. Takegami, T. Inui, *Applied Catalysis* **1984**, *11* (1), 103 – 116. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)84044-0.
- [73] S. A. Hedrick, S.S.C. Chuang, A. Pant, A. G. Dastidar, *Catalysis Today* **2000**, *55* (3), 247 – 257. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00245-X.
- [74] G. Prieto, S. Beijer, M. L. Smith, M. He, Y. Au, Z. Wang, D. A. Bruce, K. P. de Jong, J. J. Spivey, P. E. de Jongh, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2014**, *53* (25), 6397 – 6401. DOI: 10.1002/anie.201402680.
- [75] A. Cao, G. Liu, Y. Yue, L. Zhang, Y. Liu, *RSC Adv.* **2015**, *5* (72), 58804 – 58812. DOI: 10.1039/C5RA05190H.
- [76] Y. Pei, S. Jian, Y. Chen, C. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5* (93), 76330 – 76336. DOI: 10.1039/C5RA10804G.
- [77] J. Su, W. Mao, X.-C. Xu, Z. Yang, H. Li, J. Xu, Y.-F. Han, *AIChE J.* **2014**, *60* (5), 1797 – 1809. DOI: 10.1002/aic.14354.
- [78] J. Su, Z. Zhang, D. Fu, D. Liu, X.-C. Xu, B. Shi, X. Wang, R. Si, Z. Jiang, J. Xu, Y.-F. Han, *Journal of Catalysis* **2016**, *336*, 94 – 106. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.01.015.
- [79] G. Collinge, Y. Xiang, R. Barbosa, J.-S. McEwen, N. Kruse, *Surface Science* **2016**, *648*, 74 – 83. DOI: 10.1016/j.susc.2015.10.014.
- [80] J. Xiong, Y. Ding, T. Wang, L. Yan, W. Chen, H. Zhu, Y. Lu, *Catal Lett* **2005**, *102* (3-4), 265 – 269. DOI: 10.1007/s10562-005-5867-1.
- [81] G.-L. Liu, T. Niu, A. Cao, Y.-X. Geng, Y. Zhang, Y. Liu, *Fuel* **2016**, *176*, 1 – 10. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.057.
- [82] Y.-P. Pei, J.-X. Liu, Y.-H. Zhao, Y.-J. Ding, T. Liu, W.-D. Dong, H.-J. Zhu, H.-Y. Su, L. Yan, J.-L. Li, W.-X. Li, *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3620 – 3624. DOI: 10.1021/acscatal.5b00791.
- [83] Z. Wang, N. Kumar, J. J. Spivey, *Journal of Catalysis* **2016**, *339*, 1 – 8. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.03.030.
- [84] R. Zhang, G. Wen, H. Adidharma, A. G. Russell, B. Wang, M. Radosz, M. Fan, *ACS Catal.* **2017**, *7* (12), 8285 – 8295. DOI: 10.1021/acscatal.7b02800.
- [85] V. M. Lebarbier, D. Mei, D. H. Kim, A. Andersen, J. L. Male, J. E. Holladay, R. Rousseau, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (35), 17440 – 17451. DOI: 10.1021/jp204003q.

- [86] O. Ducreux, J. Lynch, B. Rebours, M. Roy, P. Chaumette, *In Situ Characterisation of Cobalt Based Fischer-Tropsch Catalysts A New Approach to the Active Phase*, Vol. 119.
- [87] G. Jiao, Y. Ding, H. Zhu, X. Li, J. Li, R. Lin, W. Dong, L. Gong, Y. Pei, Y. Lu, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 364 (1-2), 137 – 142. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.05.040.
- [88] Y. P. Pei, Y. J. Ding, H. J. Zhu, J. Zang, X. G. Song, D. W. D., W. T., L. Y., *Catal. Lett.* **2014** (144), 1433.
- [89] Z. Zhao, W. Lu, R. Yang, H. Zhu, W. Dong, F. Sun, Z. Jiang, Y. Lyu, T. Liu, H. Du, Y. Ding, *ACS Catal.* **2018**, 8 (1), 228 – 241. DOI: 10.1021/acscatal.7b02403.
- [90] J. Anton, J. Nebel, H. Song, C. Froese, P. Weide, H. Ruland, M. Muhler, S. Kaluza, *Applied Catalysis A: General* **2015**, 505, 326 – 333. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.07.002.
- [91] J. Anton, J. Nebel, C. Göbel, T. Gabrysch, H. Song, C. Froese, H. Ruland, M. Muhler, S. Kaluza, *Top Catal* **2016**, 59 (15-16), 1361 – 1370. DOI: 10.1007/s11244-016-0663-2.
- [92] J. Anton, J. Nebel, H. Song, C. Froese, P. Weide, H. Ruland, M. Muhler, S. Kaluza, *Journal of Catalysis* **2016**, 335, 175 – 186. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.12.016.
- [93] J. Anton, H. Ruland, S. Kaluza, M. Muhler, *Catal Lett* **2015**, 145 (7), 1374 – 1381. DOI: 10.1007/s10562-015-1543-2.
- [94] A. Bordoloi, J. Anton, H. Ruland, M. Muhler, S. Kaluza, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5 (7), 3603 – 3612. DOI: 10.1039/C5CY00421G.
- [95] J. Nebel, S. Schmidt, Q. Pan, K. Lotz, S. Kaluza, M. Muhler, *Chinese Journal of Catalysis* **2019**, 40 (11), 1731 – 1740. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63344-9.
- [96] L. C. S. Kahle **2013**.
- [97] S. P. Liu, M. Zhao, G. E. Sun, W. Gao, Q. Jiang, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2018**, 20 (12), 8341 – 8348. DOI: 10.1039/c8cp00035b.
- [98] R. H. Nibbelke, M. A. J. Campman, J. H. B. J. Hoebink and G. B. Marin, *Journal of Catalysis* **1997** (171), 358 – 373.
- [99] F. Ortlhoff, J. Bohnau, U. Kramar, F. Graf, T. Kolb, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 182, 550 – 561. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.026.
- [100] J. Oudar, *Catalysis Reviews* **2006**, 22 (2), 171 – 195. DOI: 10.1080/03602458008066533.
- [101] B. Liu, Y. Chai, Y. Li, A. Wang, Y. Liu, C. Liu, *Applied Catalysis A: General* **2014**, 471, 70 – 79. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.11.017.
- [102] A. M. Saib, J. L. Gauché, C. J. Weststrate, P. Gibson, J. H. Boshoff, D. J. Moodley, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (5), 1816 – 1824. DOI: 10.1021/ie4027346.

- [103] C. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 261 (1), 146 – 153. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00167-4.
- [104] Mitchell P.C.H., Tomkinson J., Grimblot J.G., Payen E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1993** (89), 1805 – 1807.
- [105] B. Pawelec, R. Navarro, J.L.G. Fierro, P. T. Vasudevan, *Applied Catalysis A: General*, 168 (2), 205 – 217. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00317-7.
- [106] E. van Steen, G. S. Sewell, R. A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. de Lange, C. T. O'Connor, *Journal of Catalysis*, 162 (2), 220 – 229. DOI: 10.1006/jcat.1996.0279.
- [107] H.-Y. Lin, Y.-W. Chen, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (1), 171 – 175. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2003.12.028.
- [108] J. A. Tavizón-Pozos, V. A. Suárez-Toriello, P. del Ángel, J. A. de los Reyes, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2016**, 14 (6), 1211 – 1223. DOI: 10.1515/ijcre-2016-0038.
- [109] H. Topsøe, B.S. Clausen, N.-Y. Topsøe, J.K. Nørskov, C.V. Ovesen and C.J.H. Jacobsen, *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* **1995**, 283 – 291.
- [110] X.-R. Shi, H. Jiao, K. Hermann, J. Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, 312 (1-2), 7 – 17. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.06.025.
- [111] B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* **1990** (121), 31 – 46.
- [112] P. Schneider, P. Hudec, O. Solcova, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (3), 491 – 496. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.02.024.
- [113] G. Berhault, M. La Perez De Rosa, A. Mehta, M. J. Yácaman, R. R. Chianelli, *Applied Catalysis A: General*, 345 (1), 80 – 88. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.04.034.
- [114] M. CROCOLL, S. KURETI, W. WEISWEILER, *Journal of Catalysis* **2005**, 229 (2), 480 – 489. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.11.029.
- [115] L. Kaluža, K. Jirátová, G. Tyuliev, D. Gulková, J. Balabánová, R. Palcheva, M. Koštejn, A. Spojakina, *Reac Kinet Mech Cat* **2018**, 125 (1), 319 – 337. DOI: 10.1007/s11144-018-1436-7.
- [116] Tiandi Tang, Lei Zhang, Wenqian Fu, Yuli Ma, Jin Xu, Jun Jiang, Guoyong Fang, Feng-Shou Xiao, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 1 – 5.
- [117] Dilip G. Kalthod and Sol. W. Weller, *Journal of Catalysis* **1985** (95), 455 – 464.
- [118] A. Dinse, M. Aigner, M. Ulbrich, G. R. Johnson, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* **2012**, 288, 104 – 114. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.01.008.
- [119] X. Lu, D. Hildebrandt, D. Glasser, *Applied Catalysis A: General* **2015**, 506, 67 – 76. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.08.038.

- [120] E. W. Kuipers, I. H. Vinkenburg, H. Oosterbeek, *Journal of Catalysis* **1995**, 152 (1), 137 – 146. DOI: 10.1006/jcat.1995.1068.
- [121] E. W. Kuipers, C. Scheper, J. H. Wilson, I. H. Vinkenburg, H. Oosterbeek, *Journal of Catalysis* **1996**, 158 (1), 288 – 300. DOI: 10.1006/jcat.1996.0028.
- [122] S. NOVAK, *Journal of Catalysis* **1982**, 77 (1), 141 – 151. DOI: 10.1016/0021-9517(82)90154-3.
- [123] L. Zhong, F. Yu, Y. An, Y. Zhao, Y. Sun, Z. Li, T. Lin, Y. Lin, X. Qi, Y. Dai, L. Gu, J. Hu, S. Jin, Q. Shen, H. Wang, *Nature* **2016**, 538 (7623), 84 – 87. DOI: 10.1038/nature19786.
- [124] M. Claeys, *Nature*, 538 (7623), 44 – 45. DOI: 10.1038/538044a.
- [125] J. Paterson, M. Peacock, R. Purves, E. Ferguson, M. Ojeda, *ChemCatChem* **2017** (9), 3463 – 3469. DOI: 10.1002/cctc.201700754.
- [126] G. Liu, Y. Geng, D. Pan, Y. Zhang, T. Niu, Y. Liu, *Fuel Processing Technology* **2014**, 128, 289 – 296. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.07.010.
- [127] H. Du, H. Zhu, X. Chen, W. Dong, W. Lu, W. Luo, M. Jiang, T. Liu, Y. Ding, *Fuel*, 182, 42 – 49. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.05.089.
- [128] G. R. Johnson, A. T. Bell, *Journal of Catalysis*, 338, 250 – 264. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.03.022.
- [129] Z. Li, L. Zhong, F. Yu, Y. An, Y. Dai, Y. Yang, T. Lin, S. Li, H. Wang, P. Gao, Y. Sun, M. He, *ACS Catal.* **2017**, 7 (5), 3622 – 3631. DOI: 10.1021/acscatal.6b03478.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Gesamtvorhabens <i>Carbon2Chem</i> [®] [Selbsterstellt unter Verwendung von Fotos von ©shutterstock].....	1
Abbildung 2: energetisches Ablaufschema einer Reaktion mit und ohne Katalysator [20]	13
Abbildung 3: Vergleich der Katalysatoraktivität über den Umsatz von zwei verschiedenen Reaktoren für eine endotherme Reaktion bei vorgegebener Temperatur, verändert nach [20].....	16
Abbildung 4: Ursachen der Katalysatordeaktivierung: (a) Ablagerung/Blockierung (b) Vergiftung (c) Sinterung (d) Verlust über die Gasphase [20]	18
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion [20].....	19
Abbildung 6: Porenwirkungsgrad in Abhängigkeit vom Korndurchmesser im (1) kinetischen Gebiet, (2) Porendiffusionsgebiet [15]	22
Abbildung 7: Mechanismen der Porendiffusion: a) molekulare Diffusion, b) Knudsen-Diffusion, c) Oberflächendiffusion [15]	23
Abbildung 8: Verhalten der Temperatur, der Oberflächenbedeckung und der Desorptionsrate in Abhängigkeit von der Zeit.....	26
Abbildung 9: Gesamtreaktion des elektrochemischen Sensors [Angelehnt an Foto aus der Betriebsanleitung des elektrochemischer Sauerstoffsensoren der Firma <i>Emerson</i> Model <i>XEGP</i>].....	28
Abbildung 10: Darstellung der Oberflächenreaktion angelehnt an das <i>Blyholder-Modell</i> [35]. Es findet die Ausbildung einer koordinativen σ -Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Platin parallel zu einer π -Rückbindung statt	36
Abbildung 11: Gleichgewichtsbeladung von Platin mit CO bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von ca. 270 K bis 630 K und 3 verschiedenen CO-Partialdrücken. Die Vollkreise bilden den Desorptionszyklus, die Hohlkreise den Adsorptionszyklus ab. In Anlehnung an [38].....	38
Abbildung 12: Dissoziation von H ₂ und H ₂ S unter Ausbildung von –SH- und –OH-Bindungen (angelehnt an [47])	41
Abbildung 13: Kommerzialiserte (blaue) und vorgesehene (rote) Routen für HAS. Die direkte Synthesegasumwandlung, die den Schwerpunkt der Überprüfung bildet, ist schwarz eingefasst. [50].....	42
Abbildung 14: Vereinfachter Reaktionsmechanismus an modifizierten Fischer-Tropsch Katalysatoren zur Bildung höherer Alkohole. a) <i>Fischer-Tropsch-Synthese</i> , b) <i>Methanol-Synthese</i> , c) höhere Alkoholsynthese (Kombination aus a) und b)) [50].....	44

Abbildung 15: schematische Darstellung dual site model für modifizierte FT-Katalysatoren. M1: Zentrum für Kettenwachstum; M2: Zentrum zur Hydroxylierung [54]	45
Abbildung 16: Reaktionsnetzwerk für die Oberflächenreaktion und Bildung von Methanol, höherer Alkohole und Kohlenwasserstoffe [54].....	46
Abbildung 17: Versuchsstand 1 (TomCat) mit Frontansicht (links) und Rückansicht (rechts).....	53
Abbildung 18: Schematisches Fließbild des Versuchstandes 2 (TomCat)	55
Abbildung 19: Versuchstand 2 (Spider) in der Frontansicht	58
Abbildung 20: Schematisches Fließbild des Versuchstandes 2 (Spider).....	61
Abbildung 21: Massenspektrometer Firma <i>Ansyco Modell MAX300 LG</i> Front mit Probeneingang (links), Rückseite mit Vakuumpumpe (rechts) [Angelehnt an Foto aus der Betriebsanleitung des Quadrupol-Massenspektrometers der Firma <i>Ansyco Modell MAX300 LG</i>].....	62
Abbildung 22: Säulenschaltung im Gaschromatograph	64
Abbildung 23: Temperaturverlauf innerhalb des GC-Ofens während einer Messung.....	65
Abbildung 24: Katalysator A (links), B (Mitte) und C (rechts) der <i>Clariant AG</i>	70
Abbildung 25: Vergleichstest zum Nachweis der Parallelität der Reaktoren des Spider-Versuchssystems	78
Abbildung 26: Blindwertbestimmung (Sauerstoff-Blindumsatz) mit H_2/O_2 -, CH_4/O_2 - und CO/O_2 -Mischungen an $\alpha-Al_2O_3$ -Kugeln über einen Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min.....	88
Abbildung 27: Sauerstoffumsatz mit H_2/O_2 -, CH_4/O_2 - und CO/O_2 -Mischungen für Katalysator A in einen Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min	89
Abbildung 28: Hysterese Versuche zum Sauerstoffumsatz mit einer CO/O_2 -Mischung in Abhängigkeit der Schüttbetttemperatur (links) und der Temperatur der Reaktorheizung (rechts). Die Temperatur wurde von 50–550 °C mit einer Temperaturrampe von 2 °C/min erhöht.....	90
Abbildung 29: Einfluss von H_2/O_2 -, CH_4/O_2 -, CO/O_2 - und $H_2/CO/O_2$ -Mischungen auf den Sauerstoffumsatz am Katalysator A in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min	91
Abbildung 30: Einfluss von CH_4 und/oder CO_2 mit H_2/O_2 - bzw. $H_2/CO/O_2$ -Mischungen auf den Sauerstoffumsatz am Katalysator A in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min.....	92
Abbildung 31: Änderung der Standardgaszusammensetzung nach dem Katalysator A in Abhängigkeit der Schüttbetttemperatur.....	93

Abbildung 32: Einfluss von 0, 5 und 10 Vol.-% Wasserdampf im Gasstrom auf Sauerstoffumsatz für Katalysator A in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min	95
Abbildung 33: Einfluss der GHSV auf Sauerstoffumsatz für Katalysator A in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min	96
Abbildung 34: Einfluss von H ₂ S auf den Sauerstoffumsatz unter stationären Bedingungen sowie der Nachweis zur Regenerierung des Katalysators A.....	97
Abbildung 35: MS Signal von H ₂ O, H ₂ S und H ₂ über die Zeit der Sulfidierung von Katalysator B	101
Abbildung 36: Darstellung der ersten fünf Stunden der Sulfidierung von Katalysator B und der beginnenden Ausbildung einer sulfidischen Phase	102
Abbildung 37: Vergleich des Schwefelanteils von Katalysator B und C in Abhängigkeit der Sulfidierungszeit und der Gaszusammensetzung während der Sulfidierung, Ar/H ₂ =1:1; 350 ppm H ₂ S.....	104
Abbildung 38: Einfluss der Gaszusammensetzung sowie der Sulfidierungszeit auf den Schwefelanteil von Katalysator B nach der Sulfidierung.....	105
Abbildung 39: TPR-Messung der Katalysatoren B und C zur Ermittlung der Reduktionstemperatur.....	108
Abbildung 40: Vergleich der ermittelten Konzentration $\Delta H_2S_{\text{Produkt-Edukt}}$ und $\Delta H_2O_{\text{Produkt-Edukt}}$ für eine TPD-Messung mit 60 Vol.-% H ₂ in Argon bzw. reinem Argon unter Verwendung des sulfidierten Katalysators B	109
Abbildung 41: Ermittelte Konzentration $\Delta H_2S_{\text{Produkt-Edukt}}$, $\Delta H_2_{\text{Produkt-Edukt}}$ und $\Delta H_2O_{\text{Produkt-Edukt}}$ für eine TPD-Messung mit 60 Vol.-% H ₂ unter Verwendung des sulfidierten Katalysators B	110
Abbildung 42: Schema der Leerstellenbildung auf der Katalysatoroberfläche (erstellt nach [109])	111
Abbildung 43: Einfluss der H ₂ -Reduktion auf den Sauerstoffumsatz von Katalysator B in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min..	113
Abbildung 44: Sauerstoffumsatz des reduzierten sowie reduzierten + sulfidierten Katalysators B in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min	114
Abbildung 45: Vergleich des Sauerstoffumsatzes des reduzierten, reduzierten + sulfidierten und sulfidierten Katalysators B in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min	115
Abbildung 46: Einfluss einer Sulfidierungszeit von 2,5, 3,5 und 12 h auf den Sauerstoffumsatz des Katalysators B in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min	117

Abbildung 47: Sauerstoffumsatz vor und nach Wiederholung des Light-Off-Versuches des Katalysators B in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min.....	118
Abbildung 48: Vergleich des Sauerstoffumsatzes eines nicht sulfidierten und eines sulfidierten Katalysators C in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min	120
Abbildung 49: Einfluss einer Sulfidierungszeit von 0, 3,5, 12 und 24 h auf den Sauerstoffumsatz des Katalysators C in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min.....	121
Abbildung 50: Vergleich des Sauerstoffumsatzes der Katalysatoren A, B und C unter stationären Bedingungen bei 250 °C, mit H ₂ S und einer Versuchsdauer von 50 h	123
Abbildung 51: Einfluss der Atmosphäre während der Vorbehandlung bei variierendem Co/Cu-Verhältnis und einer Vorbehandlungstemperatur von 250 °C	134
Abbildung 52: Einfluss der Atmosphäre während der Vorbehandlung bei variierendem Co/Cu-Verhältnis und einer Vorbehandlungstemperatur von 400 °C	134
Abbildung 53: Einfluss des Co/Cu-Verhältnisses auf den CO-Umsatz sowie die Selektivität bei den Katalysatoren CoC, Co ⁴ Cu ¹ C und Co ¹ Cu ¹ C.....	136
Abbildung 54: Einfluss des Co/Cu-Verhältnisses auf die Selektivität der C ₂ –C ₄ Alkane sowie Alkene bei den Katalysatoren CoC, Co ⁴ Cu ¹ C und Co ¹ Cu ¹ C	137
Abbildung 55: Einfluss des Co/Cu-Verhältnisses auf die Selektivität der C ₁ –C ₄ -Alkoholen bei den Katalysatoren CoC, Co ⁴ Cu ¹ C und Co ¹ Cu ¹ C.....	138
Abbildung 56: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf den CO-Umsatz bei unterschiedlichem Co/Cu-Verhältnis.....	142
Abbildung 57: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Selektivität der Produktgruppen bei einer Vorbehandlung in Luft und variierendem Co/Cu-Verhältnis.	143
Abbildung 58: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Selektivität der Alkane und Alkene bei einer Vorbehandlung in Luft und variierendem Co/Cu-Verhältnis	144
Abbildung 59: Einfluss der Vorbehandlungstemperatur auf die Selektivität der C ₁ –C ₄ -Alkohole bei einer Vorbehandlung in Luft und variierendem Co/Cu-Verhältnis	145
Abbildung 60: Einfluss der Mangandotierung auf den CO-Umsatz und die Selektivität der Produktgruppen des CoC-Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts).....	148
Abbildung 61: Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu den C ₂ –C ₅ -Alkanen und C ₂ –C ₅ -Alkenen des CoC-Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts).....	149

Abbildung 62: Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu den C ₁ –C ₄ -Alkoholen des CoC-Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts).....	150
Abbildung 63: Einfluss der Mangandotierung auf den CO-Umsatz und die Selektivität zu CO ₂ des Co ⁴ Cu ¹ C -Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts).....	151
Abbildung 64: Selektivität des Katalysatorsystems Co ⁴ -Cu ¹ -C-Mn ^{3%} 350 °C in Abhängigkeit unterschiedlicher CO-Umsätze hervorgerufen durch Veränderung des Volumenstroms des Synthesegases zwischen 10 und 80 ml _n /. A) S _{C1-C4-Alkane} B) S _{C1-C5-Alkene} C) S _{C1-C4-Alkohole} D) S _{CO2}	158
Abbildung 65: Kohlenstoffbilanzlücke in Abhängigkeit des Umsatzes für unterschiedliche Co-Cu-(Mn)/C Katalysatorsysteme.....	159
Abbildung 66: Vergleich der Selektivität zu den C ₁ –C ₄ -Alkoholen in Abhängigkeit der Produktivität für die Katalysatoren aus den Entwicklungsstufen 1–3	161
Abbildung 67: Vergleich der Selektivität zu den C ₂ –C ₅ -Alkenen in Abhängigkeit der Produktivität zu den C ₂ –C ₅ -Alkenen für die Katalysatoren aus den Entwicklungsstufen 2–3	162
Abbildung 68: Vergleich der Summe der Selektivität zu den C ₁ –C ₄ -Alkoholen und C ₂ –C ₅ -Alkenen in Abhängigkeit der Produktivität zu den C ₁ –C ₄ -Alkoholen und C ₂ –C ₅ -Alkenen für die Katalysatoren aus den Entwicklungsstufen 2–3.....	163
Abbildung 69: R&I-Fließschema der Gaszuführung von dem Versuchsstand 1, erstellt durch den Anlagenbauer - <i>ILS-Integrated Lab Solutions GmbH</i>	XXV
Abbildung 70: R&I-Fließschema der Verdampfersysteme von dem Versuchsstand 1, erstellt durch den Anlagenbauer - <i>ILS-Integrated Lab Solutions GmbH</i>	XXVI
Abbildung 71: R&I-Fließschema des Reaktors sowie der Probennahme von dem Versuchsstand 1, erstellt durch den Anlagenbauer - <i>ILS-Integrated Lab Solutions GmbH</i>	XXVII
Abbildung 72: Einfluss der Mangandotierung auf den CO-Umsatz und die Selektivität der Produktgruppen des Co ⁴ Cu ¹ C-Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts).....	XXVIII
Abbildung 73: Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu den C ₂ –C ₅ -Alkanen und C ₂ –C ₅ -Alkenen des Co ⁴ Cu ¹ C-Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts).....	XXVIII
Abbildung 74: Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu den C ₁ –C ₄ -Alkoholen des Co ⁴ Cu ¹ C-Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts).....	XXVIII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Veröffentlichungen im Bereich der katalytischen Entfernung von Sauerstoffspuren.....	32
Tabelle 2: Unterschiede zwischen dem Co-Mo-S Typ I und II	41
Tabelle 3: Gasanschlüsse und Flussregelbereiche von Versuchsstand 1 (TomCat)	54
Tabelle 4: Verwendete Gase zur Kalibrierung und Versuchsdurchführung am Versuchsstand 1	67
Tabelle 5: Verwendete Gase zur Kalibrierung und Versuchsdurchführung am Versuchsstand 2	69
Tabelle 6: Kennzahlen der verwendeten Katalysatoren A, B und C.....	71
Tabelle 7: Verwendete Gaskonzentration der Einzelkomponenten für die Untersuchungen im Rahmen der Sauerstoffentfernung	72
Tabelle 8: Durchgeführte Versuche im Rahmen der katalytischen Sauerstoffentfernung mit Aluminiumoxid und dem Katalysator A.....	73
Tabelle 9: Durchgeführte Versuche im Rahmen der katalytischen Sauerstoffentfernung mit den Katalysatoren B und C	74
Tabelle 10: Durchgeführte Vorbehandlungen der Katalysatoren B und C (Sulfidierung ohne anschließenden Versuch).....	75
Tabelle 11: Parameter der durchgeführten TPD-Versuche.....	76
Tabelle 12: Umsatz und Selektivität des Benchmark_1	77
Tabelle 13: Übersicht der Katalysatoren der Entwicklungsstufe 1; Cu/Co-Verhältnis = 1/0, 4/1, 1/1, 1/4 und 0/1; keine Dotierung; Temperatur der thermischen Vorbehandlung 250 °C & 400 °C unter Luft & N ₂ ; 50 mg Katalysator verdünnt mit 150 mg α-Aluminiumoxid.....	81
Tabelle 14: Übersicht der Katalysatoren der Entwicklungsstufe 2; Cu/Co-Verhältnis = 1/0, 4/1, 1/1, 1/4; keine Dotierung; Temperatur der thermischen Vorbehandlung 300 °C & 350 °C in Luft; 50 mg Katalysator verdünnt mit 150 mg α-Aluminiumoxid	82
Tabelle 15: Übersicht der Katalysatoren der Entwicklungsstufe 3; Cu/Co-Verhältnis = 1/0, 4/1; Mangan Dotierung mit 0–3 Gew.-%; Temperatur der thermischen Vorbehandlung 300 °C & 350 °C in Luft; 50 mg Katalysator verdünnt mit 150 mg α-Aluminiumoxid	83
Tabelle 16: Übersicht der Katalysatoren zur Verweilzeitvariation, Co/Cu-Verhältnis = 4/1 mit Mangan Dotierung, Temperatur der thermischen Vorbehandlung 300 °C & 350 °C unter Luft, 100 mg Katalysator verdünnt mit 100 mg α-Aluminiumoxid	84
Tabelle 17: Vergleich der Schwefelanteile von frischen, sulfidierten und getesteten Katalysatoren B und C	106
Tabelle 18: Schwefelanteile des sulfidierten Katalysators B nach TPD-Messungen.....	107

Tabelle 19: Vergleich der BET- und BJH-Ergebnisse der frischen Katalysatoren B und C mit der Literatur	112
Tabelle 20: BET- und BJH-Ergebnisse des frischen, sulfidierten und getesteten Katalysators B	112
Tabelle 21: BET- und BJH-Ergebnisse des frischen und getesteten Katalysators C....	113
Tabelle 22: Schwefelanteile des sulfidierten Katalysators C vor und nach der Testung in einem Temperaturbereich von 50–550 °C und einer Temperaturrampe von 2 °C/min .	122
Tabelle 23: Schwefelanteile der für 24 h sulfidierten Katalysatoren B und C vor und nach der Testung. Testung unter stationären Bedingungen bei 250 °C, mit H ₂ S und einer Versuchsdauer von 50 h.....	124

REMARKS

Erstellung: 12/2018, Version: 1.00

11

21

31

41

51

61

71

81

XXV

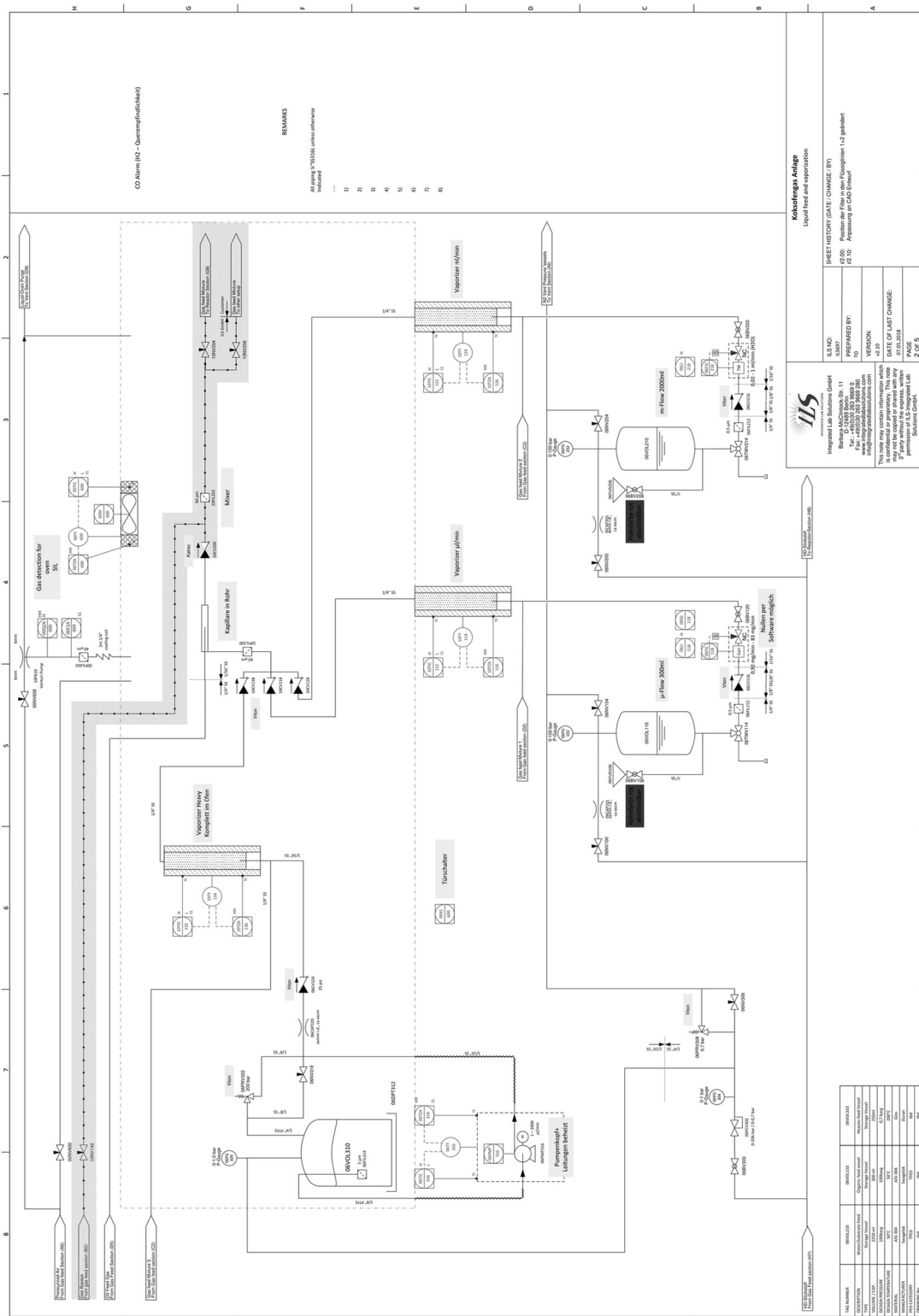
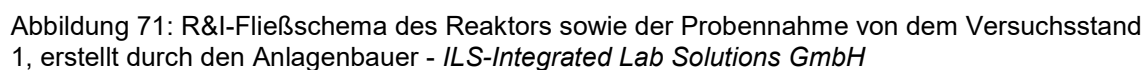


Abbildung 70: R&I-Fließschema der Verdampfersysteme von dem Versuchsstand 1, erstellt durch den Anlagenbauer - ILS-Integrated Lab Solutions GmbH



A.2 – Ergebnisse des $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C}$ -Systems mit Mn-Dotierung

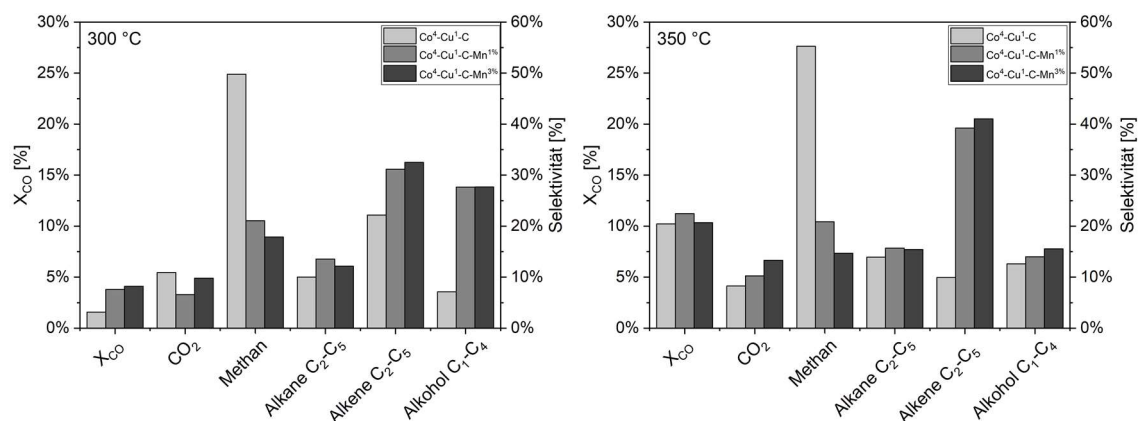


Abbildung 72: Einfluss der Mangandotierung auf den CO-Umsatz und die Selektivität der Produktgruppen des $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C}$ -Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts)

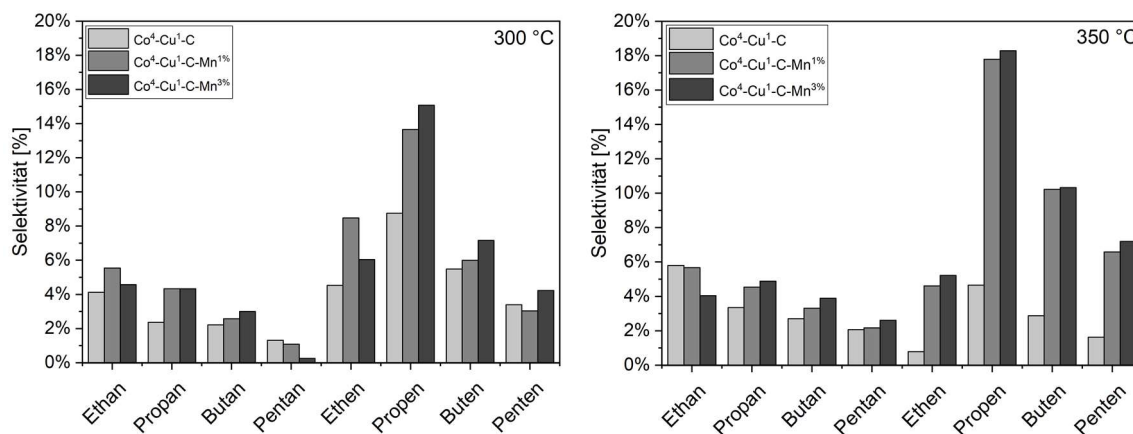


Abbildung 73: Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu den $\text{C}_2\text{--C}_5$ -Alkanen und $\text{C}_2\text{--C}_5$ -Alkenen des $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C}$ -Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts)

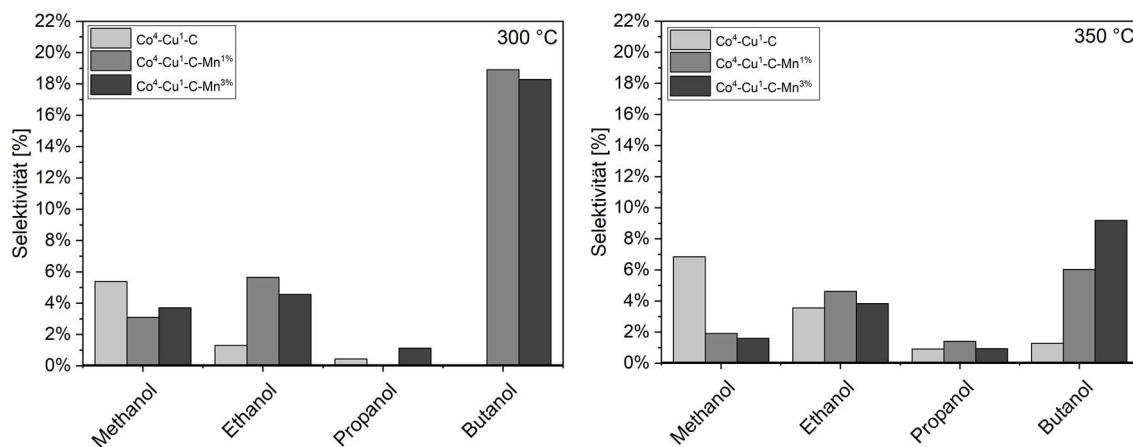


Abbildung 74: Einfluss der Mangandotierung auf die Selektivität zu den $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoholen des $\text{Co}^4\text{Cu}^1\text{C}$ -Systems bei einer thermischen Vorbehandlung von 300 °C (links) und 350 °C (rechts)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Thomas Wiesmann



Berufserfahrung

09.2016 - heute

Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Fraunhofer Institut UMSICHT in Oberhausen

Schwerpunkte:

- Anwendungsnahe Forschung im Bereich der heterogenen Katalyse. Forschungsschwerpunkte: Katalytische Gasaufbereitung, Methanol- und höhere Alkoholsynthese
- Beantragung und Bearbeitung von Teilprojekten im Rahmen des Forschungsvorhabens Carbon2Chem®
- Ermittlung der Zusammensetzung komplexer Gasmischungen
- Planung, Aufbau, Betrieb und Weiterentwicklung von Versuchständen zur Katalysatortestung

09.2016 - heute

Promotion
Fraunhofer Institut UMSICHT in Oberhausen

Tätigkeit:

- Entwicklung und Testung katalytischer Verfahren zur Gasaufbereitung und Synthese in der Stahlindustrie

Erfolge:

- Aufbau und Inbetriebnahme eines automatisierten Katalysator-Versuchsstandes, Investitionskosten im mittleren sechsstelligen Bereich
- Identifikation eines geeigneten Katalysatorsystems zur Sauerstoffentfernung aus synthetischem Koksofengas

- Entwicklung eines Katalysatorsystems zur Synthese von C₂₊-Alkoholen

Angestrebter Abschluss:

Doktor Ingenieur, voraussichtlicher Abschluss 10.2020

Studium

10.2014 - 08.2016 **Maschinenbau mit dem Schwerpunkt Energie- und Verfahrenstechnik**
Ruhr-Universität Bochum

Schwerpunkte:

- Funktion und Aufbau energetischer Anlagen
- Ablauf und Erstellung verfahrenstechnischer Prozesse
- Erstellung und Auslegung von Prozessabläufen

02.2016 - 08.2016 **Masterarbeit (Note 1,3)**
Fraunhofer Institut UMSICHT in Oberhausen

Tätigkeit:

- Inbetriebnahme und Betreuung eines Katalysator-Versuchsstandes
- Durchführung und Auswertung experimenteller Versuche
- Vorbereitung einer Patentanmeldung

Erfolge:

- Umbau und Inbetriebnahme eines Versuchsstandes
- Entwicklung eines neuartigen multifunktionalen Katalysators

Abschluss:

Master of Science in Engineering, Notendurchschnitt: 2,0

10.2010 - 09.2014 **Maschinenbau mit dem Schwerpunkt Energie- und Verfahrenstechnik**
Ruhr-Universität Bochum

Schwerpunkt:

- Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen
- Aufbau und Funktionsweise konventioneller Kraftwerke
- Mögliche erneuerbare Energien und deren Funktionsweise

04.2014 - 10.2014

Bachelorarbeit (Note 1,7)
Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik
an der Ruhr-Universität Bochum

Tätigkeit:

- Bestimmung der Wärmeverteilung in einem Drehrohrföfen
- Wärmeflussmessung innerhalb einer Partikelschüttung

Erfolg:

- Weiterentwicklung der Simulation zur Wärmeübertragung innerhalb einer Partikelschüttung, auf Basis experimenteller Versuche

Abschluss:

Bachelor of Science in Engineering, Notendurchschnitt: 2,6

Studienbegleitende Tätigkeiten und Praktika

04.2013 - 08.2016

Wissenschaftliche Hilfskraft
Fraunhofer Institut UMSICHT in Oberhausen

Tätigkeit:

- Technische Betreuung von Katalysator-Versuchsständen
- Ein- und Ausbau von Katalysatorproben
- Analyse und Bewertung der Ergebnisse

Erfolge:

- Erfolgreicher Umbau und Inbetriebnahme einer neuen Anlage
- Gelungener Projektabschluss zur Testung industrieller Katalysatoren

10.2013 - 11.2013

Praktikum im Bereich Thermische Energiespeicher
Fraunhofer Institut UMSICHT in Oberhausen

Tätigkeiten:

- Herstellung und Einbringung eines latenten Wärmespeichers zur Wärmeaufnahme bei der Bearbeitung von Leiterplatten
- Messungen der Wärmeaufnahme verschiedener wärmespeichernder Materialien

02.2011 - 03.2011
02.2005 - 03.2005

**Praktikum im Bereich der spanenden Fertigung
Hella KGaA Hueck & Co in Recklinghausen**

Tätigkeiten:

- Erlernen verschiedener Fertigungs-, Prüf- und Montageverfahren im Produktionsprozess

Schule

07.2010

**Abitur
Freiherr-vom-Stein-Gymnasium in Recklinghausen**

Leistungskurse:

- Mathematik
- Deutsch

Abschluss:

Allgemeine Hochschulreife, Notendurchschnitt: 2,1

07.2007

**Realschule
Christoph-Stöver-Realschule in Oer-Erkenschwick**

Abschluss

Mittlerer Schulabschluss, Notendurchschnitt: 1,6

Besondere Fähigkeiten

Sprache

- Deutsch – Muttersprache
- Englisch – gute Kenntnisse

EDV

- Ansys Fluent – Grundkenntnisse
- Aspen Plus – Grundkenntnisse
- Ebsilon – Grundkenntnisse
- LabVIEW – Grundkenntnisse
- MS-Office – sehr gute Kenntnisse

Hobby/Interessen

- Vielfältige handwerkliche Tätigkeiten
- Strategische Brett- und Kartenspiele
- Musicals