

**Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen  
zu neuen hochselektiven Methanisierungskatalysatoren  
zur Entfernung geringer Mengen an CO  
aus wasserstoffreichen Gasgemischen**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
**Michael Krämer**

Saarbrücken  
2007

Tag des Kolloquiums: 15.04.2008

Dekan: Prof. Dr. Uli Müller

Berichterstatter: Prof. Dr. Wilhelm F. Maier  
Prof. Dr. Michael Veith  
Prof. Dr. Ferdi Schüth

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Uli Kazmaier

Akademischer Beirat: Dr. Bernd Morgenstern

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von September 2004 bis Oktober 2007 an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, am Lehrstuhl für Technische Chemie auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. F. Maier.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. F. Maier für die interessante Themenstellung, die Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung gewährt hat, die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen, sein reges Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. M. Veith danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Ich danke Herrn Dr. M. Duisberg sowie der Umicore AG und Co. KG für die Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Stöwe danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung und Interpretation zahlreicher XRD-Messungen. Bei Herrn Dr. F. Müller möchte ich mich für die XPS-Analysen, bei Herrn J. Schmauch sowie Herrn W. Weber für die Durchführung der TEM-Untersuchungen und bei Frau H. Feuerhake für die Elementaranalyse bedanken. Herr C. Thome, Herr S. Sticher sowie Frau R. Nagel halfen mir bei der Durchführung diverser Physisorptionsmessungen.

Herr R. Richter und Herr J. Kriesamer unterstützten mich jederzeit bei allen apparativen Fragen mit individuellen, problemangepassten Lösungen. Ebenso dankbar bin ich Frau H. Hölzgen für ihren Beistand bei sämtlichen analytischen Fragen.

Den fleißigen Korrekturlesern Prof. Dr. K. Stöwe, Dr. M. Duisberg, M. Reiser und M. Seyler danke ich für ihre zahlreichen konstruktiven Beiträge.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich recht herzlich für das sehr gute Arbeitsklima, die stetige Hilfe und Diskussionsbereitschaft sowie die vielen wunderbaren Stunden (auch abseits der Chemie).

Meiner Familie danke ich ebenso wie der Familie meiner Freundin für all ihre Unterstützung im Laufe der letzten Jahre.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin Anne für all ihre Liebe, Geduld und Unterstützung. Schön, dass es Dich gibt.

## Zusammenfassung

Neue maßgeschneiderte Katalysatoren für die Feinreinigung wasserstoffreicher Reformate mittels selektiver Methanisierung von CO konnten mit Hilfe kombinatorischer Methoden entwickelt werden. Eine Optimierung der Katalysatoren erfolgte in 3 bzw. 4 Generationen, wobei Ni-basierte Oxide generell über die besten katalytischen Eigenschaften verfügten. Konventionelle Validierungen bestätigten die sukzessive Verbesserung der Materialien. Insgesamt wurde eine Reihe von Katalysatoren entdeckt, die im Vergleich zu einer industriellen Referenz über höhere Aktivitäten gegenüber der Hydrierung von CO bei einer gleichzeitig deutlich reduzierten Tendenz zur ungewollten Methanisierung des im Überschuss vorhandenen CO<sub>2</sub> verfügten. Ausführliche Charakterisierungen innerhalb der Optimierungsfolge Ni<sub>100</sub> – Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> – Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> – Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> ergaben folgendes Modell: Die Katalysatoren liegen im präparierten Zustand als Mischoxid vor, welches sich während der reduktiven Konditionierung (teilweise) entmischt. Die dabei gebildeten (Re)Ni-Partikel stellen die eigentliche Aktivkomponente dar, während ZrO<sub>2</sub> zur Stabilisierung der Dispersion beiträgt. Das Re scheint durch Legieren mit Ni die Oberfläche so zu modifizieren, dass sie nur noch marginal mit CO<sub>2</sub> interagiert. Solo-Methanisierungsuntersuchungen zeigten, dass der Selektivitätsgewinn gegenüber CO nicht an die Konkurrenzsituation zwischen CO und CO<sub>2</sub> gekoppelt ist, sondern auf einem Verlust der intrinsischen Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> basiert.

## Abstract

New tailor-made catalysts for the purification of hydrogen-rich reformates by the selective methanation of CO were developed using combinatorial methods. The optimization of the catalysts was achieved within 3 or 4 generations while Ni-based oxides generally proved most promising. Conventional validations confirmed the successive enhancement of the materials. All in all, a number of catalysts providing higher CO hydrogenation activities combined with a lower reactivity towards the undesired methanation of the excess CO<sub>2</sub> in comparison to an industrial reference was discovered. The application of numerous characterization techniques to the optimization sequence Ni<sub>100</sub> – Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> – Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> – Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> resulted in the following model: The catalysts are present in their as-prepared state as mixed metal oxide, which is (partly) demixed during the reductive pretreatment. The resulting (Re)Ni-particles seem to represent the actual active component while ZrO<sub>2</sub> could stabilize the dispersion. Alloying with

Ni, Re seems to modify the surface of the catalyst in such a way that it only marginally interacts with CO<sub>2</sub>. Solo methanation tests unambiguously reveal that the increase in selectivity is not connected to a competition between CO and CO<sub>2</sub> for adsorption sites but is based on a loss of the intrinsic reactivity of the respective samples towards the methanation of CO<sub>2</sub>.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.1	Die Methanisierung .....	2
1.1.1	Die effiziente Erzeugung von elektrischer Energie mit Hilfe von Niedertemperaturbrennstoffzellensystemen.....	2
1.1.2	Mögliche Nebenreaktionen und Thermodynamik.....	6
1.1.3	Der Mechanismus der Methanisierung über Ni-basierten Katalysatoren .....	8
1.1.4	Stand der Technik: Methanisierungskatalysatoren für CO bzw. CO <sub>2</sub> .....	9
1.2	Kombinatorische Methoden in der heterogenen Katalyse .....	19
1.2.1	Syntheseplanung.....	20
1.2.2	Synthese von Katalysatorbibliotheken .....	20
1.2.3	Die Testung der Katalysatoreigenschaften.....	21
1.2.4	Data Mining.....	24
1.2.5	Kombinatorische Untersuchungen in der heterogen katalysierten Methanisierung .....	25
1.3	Die Präparation anorganischer Feststoffe gemäß dem Sol-Gel-Prozess .....	26
1.4	Zielsetzung .....	29
2	Ergebnisse und Diskussion.....	30
2.1	Allgemeine Vorgehensweise bei der kombinatorischen Entwicklung neuer CO- selektiver Methanisierungskatalysatoren .....	30
2.2	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen in der 1. Katalysatorgeneration.....	35
2.2.1	Startbibliotheken .....	35
2.2.2	Konventionelle Untersuchungen in der 1. Katalysatorgeneration .....	43
2.3	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen in der 2. Katalysatorgeneration.....	56
2.3.1	Kombinatorische Experimente in der Katalysatorgeneration 2 .....	56
2.3.2	Konventionelle Untersuchungen in der Katalysatorgeneration 2 .....	58
2.4	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen in der 3. Katalysatorgeneration.....	62
2.4.1	Kombinatorische Experimente in der Katalysatorgeneration 3 .....	62
2.4.2	Konventionelle Untersuchungen in der Katalysatorgeneration 3 .....	68

2.5	Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen in der 4. Katalysatorgeneration.....	73
2.5.1	Kombinatorische Experimente in der Katalysatorgeneration 4 .....	73
2.5.2	Konventionelle Untersuchungen in der Katalysatorgeneration 4 .....	79
2.6	Die Reaktivität Ni-basierter Katalysatoren in der Solo-Methanisierungsreaktion von CO bzw. von CO <sub>2</sub> .....	82
2.7	Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren.....	85
2.7.1	Untersuchungen im Re-Zr-Ni-System.....	85
2.7.2	Untersuchungen in anderen Systemen .....	103
2.8	Die Bildung höherkettiger Produkte (Fischer-Tropsch).....	105
2.9	Weitere Untersuchungen am Beispiel ausgewählter ternärer Ni-basierter Oxide.....	110
2.9.1	Überprüfung auf Stoffübergangslimitierung an der Phasengrenze sowie auf Diffusionslimitierung am Beispiel von Re <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub> bzw. Re <sub>0,6</sub> Zr <sub>15</sub> Ni <sub>84,4</sub> .....	110
2.9.2	Der Einfluss der reduktiven Vorbehandlung auf die katalytischen Eigenschaften von Re <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>88</sub> .....	114
2.9.3	Das Reformierungsverhalten der aktiven Phasen nach intermediärer Luftbehandlung .....	117
3	Experimenteller Teil.....	121
3.1	Hochdurchsatzexperimente .....	121
3.1.1	Synthese der Katalysatorbibliotheken.....	121
3.1.2	Hochdurchsatzscreening.....	127
3.2	Konventionelle Experimente.....	130
3.2.1	Konventionelle Herstellung von Katalysatoren .....	130
3.2.2	Konventionelle Testung der Katalysatoren.....	132
3.3	Charakterisierung der Katalysatoren.....	136
3.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	136
3.3.2	Photoelektronenspektroskopie (XPS) .....	136
3.3.3	Temperaturprogrammierte Untersuchungen .....	137
3.3.4	Physisorptionsmessungen.....	139
3.3.5	Elementaranalyse .....	139
3.3.6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	139
4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....	140

5	Literaturverzeichnis .....	142
6	Anhang .....	152
6.1	Abkürzungsverzeichnis .....	152
6.2	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien .....	153
6.3	Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software .....	154
6.4	Belegungspläne .....	156
6.5	Katalytische Tests und weitere Charakterisierungen .....	167



## 1 Einleitung und Zielsetzung

Probleme bei der Bereitstellung und Lagerung von Wasserstoff erschweren nach wie vor eine Kommerzialisierung der Niedertemperaturbrennstoffzelle. Für stationäre Systeme, die beispielsweise im Hausenergiesektor aber auch zur dezentralen Produktion von Wasserstoff als Kraftstoff für Personenkraftwagen an Tankstellen von Interesse sind, stellt die Vor-Ort-Erzeugung des Brennstoffs aus fossilen Energieträgern wie Erdgas über Dampfreformierung mit anschließender Wassergasgleichgewichtsreaktion eine viel versprechende Alternative zur Verwendung von flüssigem oder gasförmigem Wasserstoff dar. Das so gebildete Reformat enthält neben  $H_2$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$  jedoch auch geringe Mengen an  $CO$ . Letzteres wirkt als Gift für die Anode der Brennstoffzelle und muss durch einen weiteren Reinigungsschritt weitestgehend aus der Gasmischung entfernt werden [1-5]. Neben der selektiven Oxidation ist vor allem die so genannte Methanisierung – die Hydrierung von  $CO$  zu  $CH_4$  und  $H_2O$  – eine geeignete Möglichkeit, die Konzentration an  $CO$  in wasserstoffreichen Gasgemischen von ca. 1 Vol.-% auf  $< 100$  ppm zu reduzieren [6-13].

Typische Methanisierungskatalysatoren basieren auf Metallen der Gruppe VIII bzw. auf  $Mo$  oder  $Ag$  [14]. Die zumeist verwendeten edelmetallbasierten Materialien bewirken hohe Katalysatorkosten und zeichnen sich durch zum Teil lediglich mittelmäßige Langzeitstabilitäten [15] und Selektivitäten gegenüber einer Umsetzung von  $CO$  aus. Während bei niedrigen Temperaturen zunächst die Hydrierung von  $CO$  überwiegt, setzt, sobald  $CO$  weitestgehend umgesetzt ist, verstärkt die Methanisierung des im Überschuss vorhandenen  $CO_2$  ein [8-10, 12, 13]. Neue Katalysatoren, die  $CO$  in einem weiten Temperaturbereich effektiv umsetzen und gleichzeitig den Verbrauch von weiterem  $H_2$  durch minimale Reaktivitäten gegenüber  $CO_2$  unterbinden, sind aus diesem Grund von höchstem Interesse.

Trotz immenser Fortschritte im Bereich der Katalysatorcharakterisierung sowie der Theoretischen Chemie macht die hohe Komplexität heterogen katalysierter Prozesse ein Entwerfen von Feststoffkatalysatoren mit beliebigen Eigenschaften nahezu unmöglich. Vielmehr basiert die Entdeckung neuer Katalysatoren nach wie vor größtenteils auf Versuch und Irrtum, was sehr arbeits- und kostenintensiv ist. Kombinatorische Methoden stellen aufgrund ihres hohen Maßes an Miniaturisierung, Automatisierung und Parallelisierung eine geeignete Möglichkeit dar, den Prozess der Katalysatorentdeckung wesentlich effizienter zu gestalten [16].

## 1.1 Die Methanisierung

Unter Methanisierung versteht man im Allgemeinen die katalysierte Umsetzung von CO bzw. CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O [17]. Während man sich in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts einen alternativen Zugang zu Erdgas über die Methanisierung von Kohlenstoffoxiden erhoffte [18], dient diese Reaktion heute bevorzugt der Entfernung geringer Mengen an Kohlenstoffmonoxid aus H<sub>2</sub>-reichen Gasen, was sowohl in der Ammoniaksynthese [19, 20], vor allem aber auch in der Brennstoffzellentechnologie [4, 5] von immenser Bedeutung ist.

### 1.1.1 Die effiziente Erzeugung von elektrischer Energie mit Hilfe von Niedertemperaturbrennstoffzellensystemen

Aktuelle öffentliche Diskussionen über begrenzte fossile Rohstoffreserven sowie die anhaltende globale Erwärmung verdeutlichen die Notwendigkeit alternativer Energien bzw. neuer effizienterer Technologien. Brennstoffzellen könnten eine dieser notwendigen Schlüsseltechnologien zur zukünftigen Erzeugung von elektrischer Energie sein [5, 21]. Generell erfolgt in der Brennstoffzelle die Umsetzung von H<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O, wobei sowohl elektrische als auch thermische Energie frei wird. Im Gegensatz zu üblichen Wärme-Kraft-Maschinen wird die chemische Energie des Brennstoffs in einer Brennstoffzelle direkt in elektrische Energie umgewandelt, was zu einer deutlich höheren Effizienz führt. Darüber hinaus entstehen lokal keine bzw. lediglich minimale Mengen an Schadstoffen bzw. Treibhausgasen wie NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub> oder Kohlenwasserstoffen [2-5, 22].

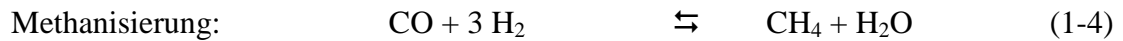
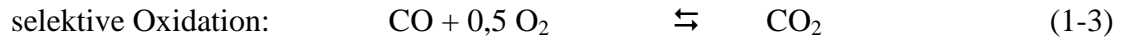
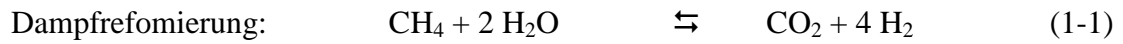
Unabhängig vom Typ besteht eine Brennstoffzelle generell aus zwei räumlich voneinander getrennten porösen Elektroden (Anode bzw. Kathode), die über einen gasdichten Elektrolyten ionenleitend miteinander verbunden sind. Die bei der Oxidation von H<sub>2</sub> freigesetzten Elektronen fließen über einen externen Leiterkreis mit Verbraucher von der Anode zur Kathode, an der die Reduktion von O<sub>2</sub> zu O<sup>2-</sup> abläuft. Die Schließung des Stromkreises erfolgt schließlich durch Wanderung der Ionen (H<sup>+</sup> zur Kathode bzw. O<sup>2-</sup> zur Anode). Die Art und die Richtung der wandernden Ionen richtet sich ebenso wie die Prozesstemperatur nach dem verwendeten Elektrolyten. Gerade im Bereich der mobilen Erzeugung von elektrischer Energie im Automobilbereich, aber auch zur dezentralen Bereitstellung von Energie im Wohnungsbereich könnte ein Technologiewechsel zu Brennstoffzellensystemen ein entscheidender Schritt zur effizienteren Energieversorgung in naher Zukunft sein. Niedertemperaturbrennstoffzellen erweisen sich aufgrund ihrer geringen Betriebstemperatur von 80-120 °C als äußerst geeignet

für diese Anwendungen. Das Herz dieser Brennstoffzelle besteht aus den beiden Elektroden sowie einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembran, die den Protonentransfer zwischen der Anode und der Kathode ermöglicht [3, 5].

Ein wichtiger Aspekt ist die Art der Wasserstoffquelle für die Anodenreaktion. Die Produktion von  $H_2$  durch Elektrolyse von Wasser mit Strom, der aus natürlichen Ressourcen wie Solar-, Wind- oder geothermaler Energie gewonnen wird, wäre ebenso wie die photokatalytische Wasserspaltung optimal [23]. Da sich diese Technologien jedoch noch im Entwicklungsstadium befinden, müssen kurz- bzw. mittelfristig alternative Ausgangsstoffe genutzt werden, die effizient zu Wasserstoff konvertiert werden können wie beispielsweise Erdgas. Dieser Rohstoff ist ideal, da er zum einen wasserstoffreich ist und zum anderen oftmals bereits eine entsprechende Infrastruktur in Wohn- bzw. Industriegebieten vorhanden ist [5]. So könnte Wasserstoff dezentral an Tankstellen aus Erdgas generiert werden, um den Bedarf an dem Brennstoff für Kraftfahrzeuge zu decken. Dadurch würde der Nachteil einer nicht existierenden Infrastruktur für Wasserstoff umgangen werden. Ebenso könnte Erdgas vor Ort zu wasserstoffreichen Gasgemischen umgesetzt werden, welche zur Betreibung von Niedertemperaturbrennstoffzellen in Wohnhäusern, Schulen oder Krankenhäusern verwendet werden könnten.

Industrielle Verfahren nutzen die Konvertierung von Erdgas zu Wasserstoff in der Produktion von Ammoniak oder Alkoholen unter stationären Bedingungen [19]. Gewicht, Größe, Toxizität, Luftempfindlichkeit der Katalysatoren sowie ein zyklisches Betreiben mit täglichen Starts und Stopps sind für industrielle Anlagen nicht kritisch, wohl aber für Brennstoffzellensysteme im mobilen bzw. im Wohnungsbereich. Aus diesem Grund muss die entsprechende großindustrielle Technologie für die hier diskutierte Anwendung deutlich modifiziert werden, was neuer Katalysatoren und Technologien bedarf. Grundsätzlich unterscheidet sich die entsprechende Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas jedoch kaum von der industriellen Produktion. So reagiert zunächst entschwefeltes Erdgas mit Wasserdampf und Luft typischerweise über Ni-Katalysatoren bei ca. 600 °C in der so genannten Wasserdampfreformierung. Gleichung 1-1 zeigt die entsprechende Umsetzung am Beispiel von  $CH_4$ . Daneben werden auch alternative Verfahren wie die partielle Oxidation bzw. die autotherme Reformierung von Erdgas diskutiert [2]. Je nach Ausgangsmaterial enthält das den Reformer verlassende Gasgemisch ca. 10 Vol.-% CO [24]. Niedertemperaturbrennstoffzellen sind jedoch höchst anfällig gegenüber CO, da diese Verbindung die Edelmetallkatalysatoren der Anode vergiftet. Zwar gelang es die Toleranz gegenüber CO durch eine Modifikation der Pt-Anode mit Ru zu erhöhen [25].

Dennoch ist es notwendig, den Gehalt an Kohlenstoffmonoxid auf unter 100 ppm zu reduzieren [4]. Zur weiteren Reduktion des CO-Gehalts wird das den Reformiergas verlassende Gas in der Wassergasgleichgewichtsreaktion gemäß Gleichung 1-2 umgesetzt. Aufgrund der exothermen Hinreaktion bedarf es einer möglichst geringen Reaktionstemperatur, um aus thermodynamischer Sicht hohe Umsätze an CO zu ermöglichen. Üblicherweise ist diese Umsetzung in eine Hoch- und eine Niedertemperaturreaktion unterteilt. Das die Reformierungseinheit verlassende Gasgemisch wird typischerweise zunächst bei 350-450 °C über Fe-Cr-Oxidkatalysatoren geleitet, um dadurch den Gehalt an CO auf ca. 3-4 Vol.-% zu reduzieren [19, 26]. Die anschließende Niedertemperaturumsetzung erfolgt üblicherweise bei 200-250 °C und erlaubt eine Reduktion des CO-Gehalts auf unter 1 Vol.-%. Industrielle Prozesse basieren auf der Verwendung von Cu-Zn-Katalysatoren. Demgegenüber zeichnen sich Brennstoffzellensysteme jedoch durch einen nicht kontinuierlichen Betrieb aus. Die hohe Luftempfindlichkeit sowie die erhöhte Neigung zur Desaktivierung durch Wasser, welches sich im zyklischen Betrieb durch Kondensation abscheiden kann, führten zu einem regen Interesse an Alternativen zum Cu-Zn-Katalysator. Edelmetall- bzw. Gold-basierte Materialien könnten für die entsprechende Anwendung geeignet sein [27, 28]. In der letzten Reinigungsstufe muss die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid auf unter 100 ppm reduziert werden. Unterschiedliche Konzepte werden in der Literatur diskutiert: (a) Membrantrennungsvorverfahren, welche auf einer Diffusion von H<sub>2</sub> durch eine Ag-Pd-Membran basieren, garantieren zwar eine effektive Abtrennung [29]. Sie benötigen aber eine hohe Druckdifferenz zwischen den beiden Membranseiten sowie eine hohe Prozesstemperatur, was zu einer verminderten Systemeffizienz führt [2]. Darüber hinaus verursacht die Membran hohe Materialkosten. (b) Die so genannte selektive Oxidation von CO wird gegenwärtig als Methode der Wahl angesehen [3, 5]. Sie basiert auf einer katalysierten Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> durch O<sub>2</sub>, welches in Form von Luft zusätzlich in das Gasgemisch eingeleitet wird (Gleichung 1-3). Vielversprechende Katalysatoren sind Cu-Ce-Oxide [30, 31], Edelmetall-basierte Materialien [32-34], geträgerte Au-Nanopartikel [35-37] oder Oxide auf der Basis von Co-Mn [38]. Dennoch sind für eine komplette Entfernung des CO zumeist hohe Temperaturen notwendig, bei denen die ungewünschte Oxidation von H<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O nicht verhindert werden kann. Darüber hinaus kann die Anwesenheit größerer Mengen an CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Reaktionsgas zu einer Inhibierung der katalytischen Umsetzung führen [5]. Das zusätzlich notwendige Injektionssystem, welches die exakte Zugabe von Luft steuern muss, bewirkt eine erhöhte Komplexität des gesamten Systems. (c) Seit einigen Jahren wird die Methanisierung von CO als vielversprechende Alternative zur selektiven Oxidation diskutiert (Gleichung 1-4) [8-13, 39-42].



Mehrere Forschergruppen konnten bereits die erfolgreiche Entfernung von CO aus typischen wasserstoffreichen Reformatgemischen mittels Methanisierung demonstrieren [6-13]. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Selektivoxidation ist, dass keine weitere Gaskomponente von außen zugeführt werden muss. Das während der Reaktion gebildete CH<sub>4</sub> stellt kein Katalysatorgift für die Brennstoffzelle dar und kann zur Temperierung der Reformiereinheit verbrannt werden. Die Menge an H<sub>2</sub>, die durch diese Umsetzung verbraucht wird, ist aufgrund der geringen Konzentration an CO zu vernachlässigen. Wesentlich problematischer ist dagegen ein zusätzlicher Verlust an H<sub>2</sub> aufgrund einer gleichzeitig ablaufenden Methanisierung von CO<sub>2</sub>. Der Gehalt dieser Komponente ist im Vergleich zum CO deutlich höher (üblicherweise 15-20 Vol.-%), so dass bereits moderate Umsätze an CO<sub>2</sub> zu einem deutlichen Verlust an H<sub>2</sub> führen. Dies wiederum spiegelt sich in einer erniedrigten Gesamteffizienz des Systems wider. Typische Methanisierungskatalysatoren setzen bei relativ niedrigen Temperaturen zunächst bevorzugt CO um, während bei höheren Temperaturen bzw. Umsätzen an CO die Hydrierung von CO<sub>2</sub> verstärkt einsetzt. Diese ungewollte Konkurrenzreaktion bestimmt bei erhöhten Temperaturen zunehmend die Produktbildung und damit den Verbrauch an H<sub>2</sub> [8-10, 12, 13]. Die Exothermie beider Hydrierungen (siehe Gleichung 1-5 bzw. Gleichung 1-6) kann bei erhöhten Temperaturen (und Umsätzen an CO<sub>2</sub>) zusätzlich zu einer erschwerten Temperaturkontrolle führen. In der Literatur werden unterschiedliche Konzepte diskutiert, um den Einfluss dieser unerwünschten Nebenreaktion zu minimieren. Mikrostrukturierte Reaktoren mit einer optimalen Wärmeabfuhr [10, 13] wurden ebenso wie mehrstufige Reaktoren (mit jeweils unterschiedlichen thermischen Bedingungen) [9, 11] zur verbesserten Temperaturkontrolle entwickelt. Demgegenüber wurde der Katalysator als selektivitätssteuerndes Medium in der aktuellen Literatur nur wenig beachtet. Alles in allem beschränkt sich der Temperaturbereich, in dem CO effektiv hydriert wird und CO<sub>2</sub> gleichzeitig nur geringfügig zu Methan umgesetzt wird, üblicherweise auf ein Arbeitsfenster von ca. 20-40 °C [8-10, 12, 13].

### 1.1.2 Mögliche Nebenreaktionen und Thermodynamik

In Kapitel 1.1.1 wurde die Vor-Ort-Erzeugung von Wasserstoff für eine potentielle Anwendung als Brennstoff in einer Niedertemperaturbrennstoffzelle mittels Dampfreformierung gefolgt von der Wassergasgleichgewichtsreaktion sowie einer finalen Feinreinigung z.B. mit Hilfe der Methanisierung von CO diskutiert. Tabelle 1-1 beschreibt die Zusammensetzung einer standardmäßigen industriellen Modellgasmischung, die zur Simulation eines typischen wasserstoffreichen Reformats nach der Dampfreformierung und Wassergasgleichgewichtsreaktion verwendet wird.

**Tabelle 1-1: Zusammensetzung einer Standardgasmischung vor der finalen Feinreinigung [43].**

Gaskomponente	Gehalt [Vol.-%]
H <sub>2</sub>	59,70
N <sub>2</sub>	9,33
H <sub>2</sub> O	15,40
CO <sub>2</sub>	14,70
CO	0,27

Die relativ hohe Anzahl unterschiedlicher Komponenten ermöglicht während der finalen Gasreinigung neben der bereits diskutierten Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub> (Gleichung 1-5 bzw. Gleichung 1-6) auch eine Reihe weiterer Umsetzungen. Die Art der jeweils ablaufenden Reaktion kann generell durch die Temperatur, den Druck, die Zusammensetzung der Eduktgasmischung (insbesondere durch das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis) sowie den Katalysator beeinflusst werden. Im Falle der Entfernung geringer Mengen an CO aus wasserstoffreichen Gasmischungen sind die Reaktionen (1-6) bis (1-8) unerwünscht, da sie entweder H<sub>2</sub> verbrauchen (Gleichung 1-6 bzw. Gleichung 1-7), zusätzliches CO bilden (Gleichung 1-7) oder zu Kohlenstoffabscheidungen auf der Katalysatoroberfläche führen (Gleichung 1-8), die eine Desaktivierung des Katalysators bewirken können.

- Methanisierung von CO:



- Methanisierung von CO<sub>2</sub>:



- umgekehrte Wassergasgleichgewichtsreaktion:



- Redoxdisproportionierung von CO (Boudouard-Gleichgewicht):



- Fischer-Tropsch Reaktion:

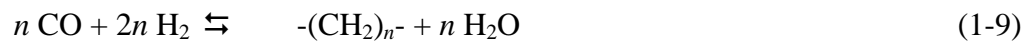
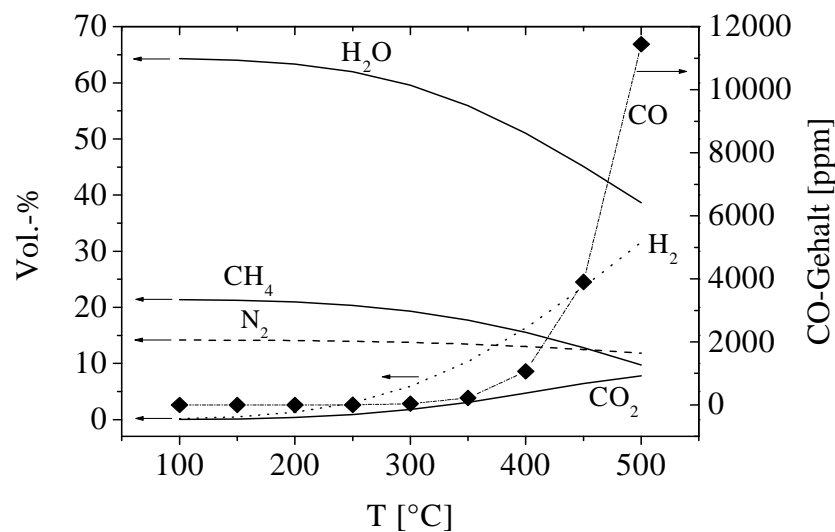


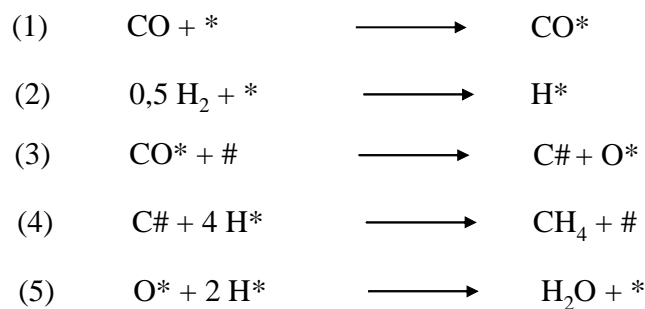
Abbildung 1-1 zeigt die Gleichgewichtszusammensetzung der in Tabelle 1-1 beschriebenen Gasmischung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Berechnung der jeweiligen Werte erfolgte mit Hilfe der Software *equiTherm 2.1* für  $p = 1 \text{ atm}$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Methanisierungsreaktionen (Gleichung 1-5 bzw. Gleichung 1-6) aufgrund ihres hohen exothermen Charakters bei niedrigen Temperaturen dominieren. So stellen die beiden Reaktionsprodukte  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  die Hauptkomponenten der Gasmischung im thermodynamischen Gleichgewicht dar, während die Gehalte der entsprechenden Edukte  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  sehr gering sind. Oberhalb von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  gewinnt jedoch die umgekehrte Wassergasgleichgewichtsreaktion (Gleichung 1-7) immer stärker an Bedeutung, so dass die Gleichgewichtskonzentration an  $\text{CO}$  von  $36 \text{ ppm}$  bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $226 \text{ ppm}$  bei  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  und auf über  $1000 \text{ ppm}$  bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ansteigt. Daraus ergibt sich eine obere Grenze für die Prozesstemperatur der finalen Feinreinigung von wasserstoffreichen Gasgemischen von ca.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Bildung höherkettiger gesättigter Kohlenwasserstoffe spielt aus thermodynamischer Sicht keine Rolle.



**Abbildung 1-1:** Gleichgewichtszusammensetzung der in Tabelle 1-1 beschriebenen Modellgasmischung in Abhängigkeit der Temperatur ( $p = 1 \text{ atm}$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0,27/14,7/9,33/15,4/59,7$ ).

### 1.1.3 Der Mechanismus der Methanisierung über Ni-basierten Katalysatoren

Während man in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts annahm, dass der Mechanismus der Methanisierung von CO auf der Hydrierung von an der Katalysatoroberfläche adsorbierten COH<sub>x</sub>-Spezies basiere, geht man heute von einer dissoziativen Adsorption des CO-Moleküls an der Metalloberfläche mit anschließender Hydrierung der dabei gebildeten C- bzw. O-Adsorbate durch adsorbierte Wasserstoffatome aus [18, 20, 44-49]. Abbildung 1-2 beschreibt den von Sehested et al. vorgeschlagenen Mechanismus für die Methanisierung von CO an Ni für einen niedrigen CO-Partialdruck (2,05 Vol.-% CO in H<sub>2</sub>; p = 1,4 bar):



**Abbildung 1-2: vorgeschlagener Mechanismus für die Methanisierung von CO an Ni für ein hohes H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis gemäß Literatur [20].**

In Analogie zu den theoretischen Arbeiten von Benggaard et al., die eine wesentlich niedrigere Energiebarriere für die Dissoziation von CO an Nickelstufen von Ni (211) im Vergleich zu Ni-Terrassen (111) gefunden haben [50], gehen die Autoren von zwei unterschiedlichen aktiven Zentren (\*/#) aus. Die Schritte (1), (2), (4) und (5) laufen schnell ab, während die dissoziative Adsorption des CO-Moleküls geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Gegensatz dazu sehen andere Autoren bei höheren CO-Gehalten nicht die dissoziative Adsorption des Monoxids, sondern die Hydrierung der adsorbierten CH-Spezies ( $\text{CH}^{\text{ads}} + \text{H}^{\text{ads}} \rightarrow \text{CH}_2^{\text{ads}}$ ) als geschwindigkeitsbestimmend an [47-49].

Untersuchungen über den Mechanismus der Methanisierung von CO<sub>2</sub> legen die Vermutung nahe, dass diese Reaktion – ausgehend von einer dissoziativen Adsorption des CO<sub>2</sub>-Moleküls zu CO<sup>ads</sup> und O<sup>ads</sup> – über ähnliche Reaktionswege wie die Hydrierung des Monoxids ablaufe [44-46, 51, 52]. Höhere Reaktivitäten bzw. Methanselektivitäten während der Umsetzung von CO<sub>2</sub> wurden der Abwesenheit inhibierend wirkender, linear gebundener CO-Adsorbate [44-46] sowie differenten Oberflächenkonzentrationen von CO/H<sub>2</sub> während der unterschiedlichen



Methanisierungen zugeschrieben [51, 52]. Demgegenüber diskutierten Baiker und Mitarbeiter einen Mechanismus, dem eine nicht-dissoziative Adsorption des CO<sub>2</sub>-Moleküls zu Grunde liegt [53]. Sie schlugen eine schrittweise Hydrierung intermediär ausgebildeter Oberflächenformiate vor.

#### 1.1.4 Stand der Technik: Methanisierungskatalysatoren für CO bzw. CO<sub>2</sub>

Die Methanisierung von CO wird generell durch Metalle der Gruppe VIII, durch Mo und Ag katalysiert [17]. Darüber hinaus wurde auch von Ce-Oxiden berichtet, die diese Umsetzung beschleunigen [54]. Die spezifische Methanisierungsaktivität von auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgerten Gruppe VIII-Metallen wurde von Vannice bei 275 °C und einem Druck von 1 bar (H<sub>2</sub>/CO = 3) folgendermaßen bestimmt: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir [55]. Takenaka et al. erhielten bei ihren Untersuchungen von auf SiO<sub>2</sub>-geträgerten Gruppe VIII-Metallen in CO-armen Gasgemischen (0,8 Vol.-% CO in He/H<sub>2</sub> = 2; p = 1 bar) eine ähnliche Aktivitätsfolge: Ru > Co > Ni > Fe > Pd > Pt [8]. Im Folgenden soll der Stand der Technik bezüglich der verschiedenen Katalysatoren wiedergegeben werden. Besonderes Augenmerk wurde dabei vor allem auf eine möglichst hohe Aktivität im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C und auf die Selektivität für CO-Methanisierung in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> gelegt.

##### Ru-Trägerkatalysatoren

Takenaka et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Trägermaterialien auf die CO-Methanisierungsaktivität von Ru-Katalysatoren [8]. Die Synthese erfolgte durch Imprägnieren verschiedener kommerziell erhältlicher Oxide mit 5 Gew.-% Ru. Bei 200 °C respektive 250 °C konnte folgende Aktivitätsreihenfolge festgestellt werden: TiO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> MgO, wobei sowohl Ru/TiO<sub>2</sub> als auch Ru/ZrO<sub>2</sub> bei 250 °C Vollumsatz an CO erreichten (0,8 Vol.-% CO in He/H<sub>2</sub> = 2; p = 1 bar). Als Grund für den positiven Effekt von TiO<sub>2</sub>-Trägern auf die katalytischen Eigenschaften von CO-Hydrierkatalysatoren werden in der Literatur verschiedene Faktoren diskutiert. Während einige Autoren elektronische Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem Metall und dem Träger für die guten Eigenschaften TiO<sub>2</sub>-geträgerter Katalysatoren verantwortlich machen [56], sehen andere Autoren geometrische Faktoren als sehr wichtig an [57, 58]. Burch und Flambard prägten in diesem Zusammenhang den Begriff „interfacial metal support interactions“ [57]. Dieses Modell basiert auf der Ausbildung neuer aktiver Zentren durch eine teilweise Bedeckung der metallischen Partikel durch partiell reduzierte TiO<sub>x</sub>-Spezies.

In Anwesenheit eines Überschusses an  $\text{CO}_2$  konnten Takenaka et al. bei  $220\text{ }^\circ\text{C}$  eine selektive Hydrierung des Monoxids über  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  feststellen. Eine geringfügige Erhöhung der Temperatur resultierte jedoch in einer zusätzlichen Methanisierung von  $\text{CO}_2$ . Als katalytisch aktive Komponente wurde elementares Ru mit Kristallitgrößen  $< 5\text{ nm}$  angegeben. Gupta und Tripathi analysierten den Einfluss der Reduktionstemperatur auf die katalytischen Eigenschaften  $\text{TiO}_2$ -geträgerter Ru-Katalysatoren [59]. Eine schrittweise Erhöhung der Reduktionstemperatur von  $300$  auf  $600\text{ }^\circ\text{C}$  führte zu einer deutlichen Agglomeration der Ru-Partikel und damit einhergehend zu einem Verlust an katalytischer Aktivität. Andere Untersuchungen ergaben, dass ein Gemisch von elementarem Ru neben der oxidischen Form essentiell für die katalytische Aktivität von  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  sei [60]. Dieselbe Studie zeigte darüber hinaus, dass in Abwesenheit des jeweils anderen Kohlenstoffoxids (Solo-Methanisierung) die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  schneller und mit höheren Methanselektivitäten abläuft als die von  $\text{CO}$ . So wurden lediglich bei der Umsetzung des  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Gemischs bei niedrigen Temperaturen ( $130\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ ) neben dem Hauptprodukt Methan zusätzlich geringe Anteile an Ethan und  $\text{CO}_2$  gefunden.

Ähnliche Ergebnisse ergaben sich für die Umsetzung von  $\text{CO}/\text{H}_2$ - bzw.  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Gemischen (jeweils 1:9) über  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  [45]. Als Grund für die geringere Aktivität gegenüber  $\text{CO}$  wurde die Anwesenheit von reversibel adsorbierten  $\text{CO}$ -Molekülen auf der Katalysatoroberfläche diskutiert, welche die Hydrierung anderer C-Spezies hemmen und im  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -System nicht vorkommen. Daneben wurde auch der Einfluss von geringen Mengen Cu an  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren untersucht [61, 62], da dieses Metall bekannt dafür ist, eine Desaktivierung von Katalysatoren durch Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche zu vermindern [63, 64]. Die Modifikation der Ru-basierten Verbindungen mit Cu führte jedoch generell zu einem Aktivitätsverlust der Katalysatoren.

Rehmat und Randhava testeten die Aktivität und Selektivität von  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Methanisierung von  $\text{CO}$  in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  bei Atmosphärendruck ( $0,3\text{ Vol.-% CO}$ ,  $20\text{ Vol.-% CO}_2$  in  $\text{H}_2$ ;  $T = 125\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ ) [6]. Trotz vergleichsweise hoher Selektivitäten und Aktivitäten des Ru-Katalysators (annähernd  $\text{CO}$ -Vollumsatz bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zu Ni-basierten Materialien stieg der Gehalt an  $\text{CO}$  bei höheren Temperaturen signifikant an, was auf den Einfluss des Wassergasgleichgewichts zurückgeführt wurde. Echigo und Tabata untersuchten das Methanisierungsverhalten über  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  unter verschiedenen Bedingungen [9]. In Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  konnte oberhalb von  $220\text{ }^\circ\text{C}$  fast das gesamte  $\text{CO}$  zu  $\text{CH}_4$  umgesetzt werden, während  $\text{CO}_2$  (in Abwesenheit von  $\text{CO}$ ) zu  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$  reagierte.

Die Umsetzung einer Reformat-ähnlichen Gasmischung ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,54/21/58,46/20$ ) erfolgte unterhalb von 200 °C mit einer hohen Selektivität gegenüber der Methanisierung von CO; bei einer Temperatur oberhalb von 205 °C setzte aber verstärkt die Methanisierung von  $\text{CO}_2$  ein. Tabelle 1-2 beschreibt den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Methanisierungsselektivität. Anhand dieses Zusammenhangs wurde ein 3-Stufen-Modell vorgeschlagen, in dem der CO-Gehalt über drei in Serie geschaltete Hydrierungseinheiten mit jeweils unterschiedlichen Temperaturen hochselektiv auf < 10 ppm reduziert werden kann. Ein ähnlicher Ansatz wurde ebenfalls von Xu et al. diskutiert [11].

**Tabelle 1-2: Zusammenhang zwischen Temperatur und  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Selektivität einer typischen wasserstoffreichen Reformatmischung ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,54/21/58,46/20$ ) über  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 Gew.-%) gemäß Echigo und Tabata [9].**

Temperatur [°C]	< 190	213	240
CO-Methanisierungsanteil	1	0,65	0,27
CO-Umsatz [%]	< 60	92	96,6

Dagle und Mitarbeiter untersuchten den Einfluss der Metallladung sowie der Reduktionstemperatur von  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf die strukturellen bzw. katalytischen Eigenschaften unter den Bedingungen der konkurrierenden Methanisierung ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,9/24,5/68,9/5,7$ ) [12]. Sie entdeckten eine generelle Korrelation zwischen mittlerer Partikelgröße und CO- bzw.  $\text{CO}_2$ -Methanisierungsreaktivität, wobei prinzipiell ein geringer Teilchendurchmesser mit einer hohen  $\text{CO}_x$ -Methanisierungsaktivität ( $x = 1$  bzw. 2) einherging. Trotz der vergleichsweise niedrigen Aktivität von  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3 Gew.-%; aktiviert bei 350 °C) wurde dieser Katalysator als vielversprechendes Material hervorgehoben, um den Gehalt an CO in einem relativ weiten Temperaturbereich von 240 bis 280 °C unter 100 ppm zu reduzieren, wobei der Umsatz an  $\text{H}_2$  gleichzeitig unter 10 % lag. Karn und Mitarbeiter untersuchten den Einfluss der Gaszusammensetzung und des Drucks auf die Produktbildung bei der Umsetzung von  $\text{H}_2/\text{CO}$  bzw. von  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Gemischen über  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [65]: Niedrige Drücke begünstigten die Bildung von Methan, während höhere CO-Gehalte (v.a. bei Drücken > 20 atm) verstärkt zur Ausbildung von höheren Kohlenwasserstoffen führten. Die Umsetzung von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2$  ergab selbst bei 21,4 atm fast ausschließlich Methan (~ 98 %).

## Ni- bzw. Ni-Trägerkatalysatoren

Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts erkannten Sabatier und Senderens, dass die CO-Methanisierung durch metallisches Co und im Besonderen durch elementares Ni beschleunigt wird [66]. Seit dieser Entdeckung gehören Ni-Katalysatoren zu den am häufigsten untersuchten Methanisierungskatalysatoren. Sie zeichnen sich zum einen durch relativ geringe Kosten gegenüber anderen aktiven Metallen wie z.B. Ru oder Rh, zum anderen durch ihre hohe Selektivität zur Bildung von Methan aus [14, 67]. Des Weiteren sind Co- und Fe-Katalysatoren dafür bekannt, bereits nach wenigen Tagen aufgrund von Kohlenstoffabscheidungen auf der Katalysatoroberfläche stark zu desaktivieren [14]. Industrielle Anwendung findet die Methanisierung über Ni-Katalysatoren zurzeit in Ammoniakanlagen, um geringe Mengen an Kohlenstoffoxiden vor der Synthese aus dem Reaktionsgas zu entfernen [20].

Sabatier und Senderens erkannten bereits 1902, dass die Umsetzung von H<sub>2</sub>/CO-Gemischen über reduziertem Ni oberhalb von 380 °C ausschließlich zur Bildung von Methan führt, während bei niedrigeren Temperaturen zusätzlich die Disproportionierung von CO auftrat [66]. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Methanisierung von CO<sub>2</sub> (in Abwesenheit von CO) an Ni-Katalysatoren bereits bei niedrigeren Temperaturen (350 °C) abläuft. In Analogie dazu zeigten Fujita et. al., dass an Ni die Methanisierungsrate von CO<sub>2</sub> um einen Faktor von bis zu 6 größer war als die von CO, wobei die Umsetzung des Dioxids zu Methan wesentlich selektiver verlief als die Hydrierung von CO [44, 45]. Im Gegensatz zu [66] berichten die Autoren von [20] von Desaktivierungserscheinungen von elementarem Ni bei Temperaturen oberhalb von 350 °C, die auf die Abscheidung von Kohlenstoff zurückgeführt wurden. Goodman et al. untersuchten die Methanisierungsrate über wohldefinierten Ni-Oberflächen [68]. Sie erkannten, dass die Umsatzraten an Ni (111) quasi ebenso groß waren wie an Ni (100). Als möglicher Grund dafür wurde die Ansammlung von adsorbierten C-Zwischenstufen auf den Metalloberflächen diskutiert, die zur Ausbildung identischer Oberflächencarbide auf beiden Ni-Katalysatoren führen, welche die Methanisierung schließlich beschleunigen könnten [69].

Neben reinen Ni-Katalysatoren werden jedoch vor allem geträgerte Ni-Verbindungen verwendet. In Analogie zu den Ru-Verbindungen untersuchten Takenaka et al. den Einfluss verschiedener Trägermaterialien auf die CO-Methanisierungsaktivität von Ni-Katalysatoren [8]. Bei 250 °C ergab sich folgende Aktivitätsreihenfolge: ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> MgO. In Anwesenheit von CO<sub>2</sub> und Wasser erfolgte über Ni/ZrO<sub>2</sub> zunächst eine selektive Umsetzung des Monoxids, während oberhalb von 300 °C ein deutlicher Anstieg der Methan- und

CO-Konzentration (CO<sub>2</sub>-Methanisierung/ umgekehrte Wassergasgleichgewichtsreaktion) konstatiert wurde. In Übereinstimmung mit [55] wurde elementares Ni als aktive Komponente identifiziert. Zahlreiche Veröffentlichungen behandeln den Einfluss unterschiedlicher ZrO<sub>2</sub>-Polymorphe auf die CO<sub>2</sub>-Methanisierungsaktivität über ZrO<sub>2</sub>-geträgerten Ni-Katalysatoren [70-73]. Die Ausbildung der bei Raumtemperatur metastabilen tetragonalen ZrO<sub>2</sub>-Phase scheint in diesem Zusammenhang einen positiven Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften auszuüben. Habazaki et al. konnten eine deutliche Verbesserung der katalytischen Aktivität von auf ZrO<sub>2</sub> geträgerten Ni-Katalysatoren durch Zugabe von 10 % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> feststellen [74]. So wurde unter den Bedingungen der konkurrierenden Methanisierung zunächst selektiv fast die gesamte Menge an CO umgesetzt, wobei es bei höheren Temperaturen zusätzlich zur Hydrierung des Dioxids kam (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 14,4/13,3/64,8/5,4/2,1). Grundsätzlich konnte eine höhere Langzeitstabilität der Ni/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren im Vergleich zu den entsprechenden Co-basierten Systemen erkannt werden, wobei der Zusatz von Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine deutliche Verbesserung dieser Eigenschaft bewirkte. Als möglicher Grund wurde die Stabilisierung der tetragonalen ZrO<sub>2</sub>-Phase diskutiert. Ähnlich wie über geträgerten Ru- bzw. reinen Ni-Katalysatoren war die Solo-Methanisierung von CO<sub>2</sub> schneller als die von CO. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Methanisierungsrate von CO während der konkurrierenden Hydrierung höher war als die in CO/H<sub>2</sub>, was auf eine Unterdrückung von Kohlenstoffabscheidungen auf der Katalysatoroberfläche durch Redoxdisproportionierung des CO aufgrund der Anwesenheit des Dioxids zurückgeführt wurde.

Tavares et al. untersuchten den Einfluss von Cu auf Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, wobei höhere Gehalte an Cu (ca. 10 Gew.-% bezogen auf Gesamtmenge an Ni und Cu) sowohl eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit als auch eine verbesserte Resistenz gegenüber der Abscheidung von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche bewirkten [75, 76]. Vergleiche zwischen der Verkokungs- und der Methanisierungsrate ergaben, dass beide Reaktionen unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte besitzen und dass die Methanisierung durch die Kohlenstoffabscheidung vergiftet wird [75]. Mirodatos und Mitarbeiter führten detaillierte Untersuchungen während der Hydrierung von CO (CO/H<sub>2</sub> = 10/90) über Ni/SiO<sub>2</sub> durch [77, 78]. Sie erkannten, dass es unter Reaktionsbedingungen innerhalb der ersten Stunden zu einer deutlichen Umstrukturierung der Ni-Phase kommt, wobei eine intermediäre Ausbildung von subcarbonylischen Ni-Spezies eine entscheidende Rolle einzunehmen scheint. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass es gleichzeitig zur Ausbildung einer carbidischen Schicht mit einer Gleichgewichtskonzentration von  $C/Ni_{\text{Oberfläche}} = 0,4$  kommt. Die Autoren

diskutierten ein Reaktionsmodell, bei dem das aktive Zentrum aus einem bzw. zwei Ni-Atomen besteht, an denen keine CO-Moleküle adsorbiert sind und die damit die Hydrierung von C-Atomen aus dem carbidischen Reservoir ermöglichen.

Hu et al. erkannten bei ihren Untersuchungen an Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, dass 3 verschiedene aktive Phasen für die Methanisierung von CO respektive CO<sub>2</sub> existieren, die aus der Reduktion verschiedener oxidischer Ni-Spezies bei unterschiedlichen Temperaturen herrühren [79]. Diese Phasen verfügten zusätzlich jeweils über unterschiedliche Aktivitäten gegenüber der Solo-Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub>, so dass teilweise die Hydrierung des Monoxids schneller verlief als die des Dioxids bzw. umgekehrt. Huang und Schwarz beschreiben die Auswirkung differenter Präparationsmethoden auf strukturelle und katalytische Eigenschaften von Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80]. Shalabi und Mitarbeiter untersuchten den Einfluss verschiedener Reduktionsparameter auf die katalytische Leistungsfähigkeit von Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Hydrierung von CO [81]. Sie erkannten, dass eine Reduktion generell unerlässlich ist, da elementares Ni die Aktivkomponente darstellt, wobei vor allem die Temperatur und die Dauer der Vorbehandlung eine zentrale Rolle einnehmen. Ähnliche Resultate konnten von Chang et al. erzielt werden [82]. Zahlreiche Literaturstellen beschreiben die Wirkung von Promotoren auf das Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System. Vor allem Seltenerdmetalloxide der Elemente Ce, La, Pr und Nd sind bekannt für ihre aktivitätssteigernde Wirkung auf Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren [83-87]. Liu et al. bestimmten folgende Reihenfolge für die Erhöhung der katalytischen Wirkung: Pr > Nd > La > Ce [86]. Diese Promotoren bewirken zum einen eine verbesserte Ni-Dispersion, zum anderen eine Verstärkung der  $\sigma$ - $\pi$ -Rückbindung vom besetzten d-Orbital des Ni-Atoms in das unbesetzte antibindende  $2\pi^*$ -Orbital des chemisorbierten CO-Moleküls, was zu einer beschleunigten dissoziativen Chemisorption des CO-Moleküls führt [86]. Dieser aktivierende Schritt wird häufig in der Literatur als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Ahmd und Mitarbeiter analysierten den Einfluss unterschiedlicher Edelmetall- bzw. Lanthanoxiddotierungen auf die katalytische Aktivität von Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter den Bedingungen der konkurrierenden Methanisierung (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 6/6/44/44) [40]. Bereits bei 220 °C setzte ein Ru-Rh-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modifizierter Ni-Katalysator CO vollständig um, wobei jedoch gleichzeitig signifikante Mengen an CO<sub>2</sub> hydriert wurden (> 40 %). Men et al. untersuchten die konkurrierende Methanisierung über Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem Mikroreaktor (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1,6/12,5/37,5/48,6) [13]. Es zeigte sich, dass der Zusatz von MgO bzw. von CaO eine deutliche Erhöhung der Aktivität bewirkte. So wurde über Ni/CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei niedrigen Temperaturen zunächst selektiv das Monoxid umgesetzt. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte dagegen zu einer zusätz-

lichen Methanisierung von  $\text{CO}_2$ , so dass bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ein maximaler Umsatz an  $\text{CO}$  (89 %) mit einem deutlichen Verlust an Wasserstoff durch die ungewollte Hydrierung des Dioxids (Umsatz:  $> 15\%$ ) einherging. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf  $350\text{ }^\circ\text{C}$  resultierte in einer Zunahme des  $\text{CO}$ -Gehalts (Einfluss des Wassergasgleichgewichts) sowie in einem drastischen Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes auf 59 %. Unter den Bedingungen der Solo-Methanisierung wurden während der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung höhere Methanisierungsraten gefunden als im Falle der  $\text{CO}$ -Hydrierung. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Wasserdampf einen positiven Effekt auf die Umsetzung des Monoxids kombiniert mit einem negativen Einfluss auf die Aktivität gegenüber  $\text{CO}_2$  hatte.

### Co-Trägerkatalysatoren

Bereits in ihren frühen Veröffentlichungen berichteten Fischer und Tropsch, dass  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  und  $\text{Co}$  die aktivsten Materialien zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas sind, wobei letzteres eine erhöhte Selektivität zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe besitzt [67, 88]. Die katalytischen Eigenschaften von  $\text{Co}$ -Katalysatoren werden von der Art des Trägers, der Partikelgröße des Metalls sowie dem Gehalt an reduziertem  $\text{Co}$  beeinflusst [17]. Niemela beschreibt folgende Reihenfolge sinkender Aktivität von geträgerten  $\text{Co}$ -Katalysatoren:  $\text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{C} > \text{MgO}$ . Takenaka et al. fanden dagegen eine etwas andere Reihenfolge für die Umsetzung einer  $\text{CO}$ -armen Gasmischung bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (0,8 Vol.-%  $\text{CO}$  in  $\text{He}/\text{H}_2 = 2$ ;  $p = 1\text{ bar}$ ):  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$ , wobei jedoch unter diesen Bedingungen kein Vollumsatz an  $\text{CO}$  erreicht werden konnte [8].

Reuel und Bartholomew untersuchten den Einfluss des  $\text{Co}$ -Gehaltes von  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren auf die Aktivität und die Produktselektivität bei  $225\text{ }^\circ\text{C}$  und 1 bar [89]. Sie stellten einen drastischen Anstieg der katalytischen Aktivität und der Selektivität zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe mit steigendem  $\text{Co}$ -Gehalt fest. So ergab eine Probe mit 15 Gew.-%  $\text{Co}$  einen 20 mal höheren Umsatz als ein Katalysator mit 3 Gew.-%  $\text{Co}$ , wobei der Anteil der  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Fraktion im ersten Fall 86 % und im zweiten 18 % betrug. Agrawal et al. untersuchten die Langzeitstabilität von  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  während der Hydrierung von  $\text{CO}$  bei Atmosphärendruck (0,5 bzw. 4 Vol.-%  $\text{CO}$  in  $\text{H}_2$ ) [18]. Sie erkannten, dass zunächst ein geringer Aktivitätsverlust (ca. 30 % in 24 h) stattfand. Nach einer gewissen Zeit setzte jedoch ein starker Abfall des Umsatzes ein, bevor ein zweiter pseudo-stationärer Zustand erreicht wurde, bei dem ähnlich wie am Anfang ein langsamer Aktivitätsverlust zu erkennen war. Die Autoren führten diese Desaktivierung auf eine starke Kohlenstoffanreicherung auf der Katalysator-

oberfläche zurück. Verschiedene Autoren untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Promotoren auf die CO-Hydrierungsaktivität. Ledford et al. beobachteten ein Absinken der Aktivität von Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch die Zugabe von La bei gleichzeitiger Erhöhung der Selektivität für höhere Kohlenwasserstoffe (Reaktionsbedingungen: 185 °C, p = 1 bar) [90]. Stranick et al. analysierten den Einfluss von TiO<sub>2</sub> bei 185 °C (H<sub>2</sub>/CO = 3) [91]. Sie erkannten eine drastische Abnahme der Umsatzraten mit steigendem TiO<sub>2</sub>-Anteil, was auf eine Blockierung der aktiven Zentren bzw. auf eine Änderung der Co-Partikelgröße sowie des Anteils an reduziertem Co zurückgeführt wurde.

In Analogie zu den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geträgerten Co-Katalysatoren zeigten Reuel und Bartholomew, dass sowohl die katalytische Aktivität als auch die Selektivität zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe mit steigendem Co-Gehalt über Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren zunimmt [89]. Dent und Lin erhielten durch die Modifikation von Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit Cr bzw. ZrO<sub>2</sub> eine deutliche Erhöhung der katalytischen Aktivität sowie der Selektivität gegenüber Methan (CO/H<sub>2</sub>/He = 10/30/60; p = 7,8 bar; T = 227 °C) [92].

Co/ZrO<sub>2</sub> zeigte in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 14,4/13,3/64,8/5,4/2,1) das gleiche Verhalten wie Ni-Katalysatoren. Während bei niedrigen Temperaturen eine selektive Reaktion des CO erfolgte, wurde oberhalb von 250 °C zusätzlich CO<sub>2</sub> methanisiert [74].

### **Fe- bzw. Fe-Trägerkatalysatoren**

Ähnlich wie bei Co-basierten Materialien handelt es sich bei Fe-Verbindungen um typische Fischer-Tropsch-Katalysatoren mit einer erhöhten Tendenz zur Bildung von C<sub>2+</sub>. Forney et al. zeigten beispielsweise, dass aus einer typischen Methanisierungsgasmischung (H<sub>2</sub>/CO = 3; T = 320 °C) über einem Fe-Katalysator neben Methan 10,6 % C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> und 3,2 % Öle gebildet wurden [93]. Die Autoren von [94] konnten selbst bei einem 20 fachen Wasserstoffüberschuss geringe Mengen an C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> nachweisen (T = 225 -350 °C, p = 1 bar). Auch die Desaktivierung des Katalysators innerhalb der ersten Stunden unter Reaktionsgas durch die Abscheidung von Kohlenstoff wurde in der Literatur häufig diskutiert [93-96].

Wesner et al. stellten fest, dass die Dotierung eines Fe-Katalysators mit K zu einer erhöhten Tendenz zur Verkokung bzw. zur Bildung von C<sub>2+</sub> führte [94]. Kulshretha et al. untersuchten die CO-Methanisierungsaktivität von FeTi<sub>1+x</sub> (x = 0-0,15) [97, 98] bzw. von Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Ti (M = Mn oder Ni; x = 0-0,5) [96].



Sie erkannten, dass eine Erhöhung des Ti-Gehalts zu einer verbesserten katalytischen Aktivität führte, was auf die Ausbildung von Fe/Ti-Suboxidphasen zurückgeführt wurde, die eine stärkere Wasserstoffaktivierung bewirkten. Durch zusätzliche Substitution von Ti gegen Sn konnte die Methanisierungsaktivität weiter verbessert werden [98]. Ein teilweiser Ersatz des Fe durch Mn ergab ebenfalls eine Erhöhung der katalytischen Aktivität (optimal  $x = 0,1$ ), während der Zusatz von Ni einen gegenteiligen Effekt hatte [96].

Chang et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Trägeroxide auf die katalytische Aktivität durch einfaches mechanisches Mischen dieser Materialien mit kleinen, über Verdampfung präparierten Fe-Partikeln [99]. Dabei ergab sich folgende Aktivitätsfolge:  $\text{TiO}_2 \gg \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NaZSM-5} > \text{HZSM-5}$ , wobei aufgrund der Reaktionsbedingungen ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ;  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) generell nur eine geringe Selektivität gegenüber der Bildung von Methan festgestellt werden konnte. Ishihara et al. erkannten, dass das Legieren von Fe mit Co bzw. von Fe mit Ni zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität bei gleichzeitiger Erniedrigung der Selektivität zur Methanbildung ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1,88$ ;  $p = 10 \text{ atm}$ ;  $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) führte, wobei  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{TiO}_2$  als optimale Zusammensetzungen identifiziert wurden [100]. Chen und Yan beschreiben eine z.T. deutliche Erhöhung der katalytischen Aktivität bei gleichzeitiger Erniedrigung der Selektivität gegenüber Methan durch eine Dotierung von Fe/ $\text{ZrO}_2$  mit Ce bzw. La ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1,7$ ;  $p = 1 \text{ atm}$ ;  $T = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [101]. Eine erhöhte Elektronendichte am Fe bzw. die Ausbildung neuer aktiver Zentren wurde für die Erhöhung der katalytischen Aktivität verantwortlich gemacht.

### **Weitere edelmetallfreie bzw. -haltige Katalysatoren**

Shultz et al. testeten die Methanisierungsaktivität einer Reihe von Mo-Katalysatoren bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $21 \text{ atm}$  ( $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ ) [102]. Ein über Kofällung erhaltenes  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  erreichte unter diesen Bedingungen einen Umsatz von knapp  $40 \%$  bei  $84 \%$  Methanselectivität. Durch eine Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  konnte sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Katalysators verbessert werden. Saito und Anderson untersuchten die Methanisierung von CO bzw. von  $\text{CO}_2$  über verschiedenen Mo-Katalysatoren bei  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Atmosphärendruck ( $\text{H}_2/\text{CO} = 3,1$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3,7$ ) und verglichen die Ergebnisse mit denen eines Ni-Katalysators [103]. Dabei ergab sich für beide Reaktionen folgende Reihenfolge sinkender Aktivität:  $\text{Ni} \gg \text{Mo-C-4} > \text{Mo} > \text{Mo-N} > \text{MoO}_2 > \text{MoS}_2 > \text{MoO}_3$ . Bemerkenswert dabei ist, dass – im Gegensatz zu zahlreichen anderen Katalysatoren – die Umsetzung von CO an sämtlichen Mo-Katalysatoren schneller verlief als die des Dioxids, wobei die Methanselectivitäten

bei der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  höher waren als bei  $\text{CO}$ . Zusätzlich zeigten diese Materialien, mit Ausnahme von  $\text{MoS}_2$  und  $\text{MoO}_3$ , bei der Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2$  hohe Aktivitäten für die umgekehrte Wassergasgleichgewichtsreaktion. Chen et al. demonstrierten eine hohe katalytische  $\text{CO}$ -Methanisierungsaktivität von am Ende geöffneten  $\text{MoS}_2$ -Nanoröhren (äußerer Durchmesser: 25 nm; innerer Durchmesser: 12 nm) [104]. Diese Materialien bewirkten bereits bei 200 °C Vollumsatz an  $\text{CO}$  und verfügten gleichzeitig über eine hohe Langzeitstabilität. Dao und Pruchnik verglichen die  $\text{CO}$ - bzw.  $\text{CO}_2$ -Methanisierungsaktivität von  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit denen der entsprechenden  $\text{Ru}$ - bzw.  $\text{Rh}$ -Verbindungen [105]. Sie erkannten, dass beide Reaktionen durch  $\text{Ru}$  und  $\text{Rh}$  wesentlich besser katalysiert werden als durch  $\text{Pd}$ . Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass  $\text{Pd}$  – ähnlich wie  $\text{Pt}$  und  $\text{Ir}$  – nur bedingt fähig ist, das  $\text{CO}$ -Molekül zu dissoziieren [106]. Durch Erhöhen der Elektronendichte am  $\text{Pd}$  durch die Zugabe von  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{MoO}_3$  konnte die katalytische Aktivität  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erhöht werden, wobei die Methanisierung des Dioxids sowohl schneller als auch selektiver verlief. Bell und Rieck untersuchten die katalytische Aktivität des  $\text{Pd-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems im Temperaturbereich zwischen 200-400 °C bei Atmosphärendruck ( $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ ) [107]. Durch die Zugabe von  $\text{La}$  zu  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  bzw. durch Verwendung von  $\text{La}_2\text{O}_3$  als Trägermaterial konnte eine deutliche Steigerung des  $\text{CO}$ -Umsatzes erreicht werden, wobei bei den  $\text{La}$ -haltigen Materialien neben Methan auch geringe Mengen an Methanol gebildet wurden. Gloor und Prins erkannten einen starken Einfluss verschiedener Promotoren sowie der Art der verwendeten Metallprecursoren auf die katalytische Aktivität von  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  bzw. von  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  [106]. Sie konnten zeigen, dass  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  der bessere Katalysator ist und dass die Verwendung der entsprechenden Metallchloride deutlich aktivere, langzeitstabilere und methanselektivere Materialien hervorbringt als die entsprechenden Nitrate. Dies wurde zum einen auf eine geringere Kohlenstoffabscheidungsrate an der Katalysatoroberfläche durch teilweise Belegung durch  $\text{Cl}$ -Atome und zum anderen auf eine verlangsamte  $\text{CO}$ -Dissoziation, die ebenfalls in einer geringeren  $\text{C}$ -Abscheidung resultierte, zurückgeführt. Eine Dotierung von  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  mit  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$  und  $\text{Fe}$  und eine Dotierung von  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  mit  $\text{Al}$  und  $\text{Fe}$  führten zu einer Verbesserung der katalytischen Wirkung. Demgegenüber hatten die Alkalimetalle in beiden Fällen eine inhibierende Wirkung bei gleichzeitiger Erniedrigung der Selektivität zur Bildung von Methan. Jenewein et al. konnten zeigen, dass die  $\text{CO}$ -Methanisierungsaktivität eines  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ - bzw. eines  $\text{CeO}_2/\text{Rh}$ -Katalysators stark durch die reduktive Vorbehandlung beeinflusst werden kann [108]. Höhere Reduktionstemperaturen führten zwischen 200-450 °C jeweils zu einer Desaktivierung. Temperaturen  $> 500$  °C resultierten in irreversiblen Änderungen wie Agglomeration und Legierungsbildung.

Je nach Reaktionstemperatur bewirkte die Modifikation eines Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysators mit K eine Steigerung bzw. eine Erniedrigung der katalytischen Aktivität [109]. Während bei hohen Temperaturen (300-400 °C) eine Blockierung der aktiven Zentren durch K-Atome eine deutliche Verringerung der Methanisierung von CO hervorrief, dominierte zwischen 230-280 °C eine Verbesserung der CO-Dissoziationswirkung durch den Promotor über den sterischen Effekt.

## 1.2 Kombinatorische Methoden in der heterogenen Katalyse

Bereits im Jahr 1970 erkannte Hanak, dass die Suche nach neuen Materialien durch die klassische Vorgehensweise der sequentiellen Einzelexperimente sowohl teuer als auch äußerst zeitaufwendig ist [110]. Durch die Einführung seines „*Multiple Sample Concept*“, das auf der Darstellung und schnellen Testung von Materialbibliotheken basierte, gelang es ihm, diesen Prozess wesentlich effizienter zu gestalten [111]. Diese Arbeiten führten zu mehreren neuen Produkten sowie zahlreichen Publikationen und Patenten. Dennoch dauerte es weitere 15 Jahre, bis die Arbeiten von Schulz und Mitarbeitern über neue supraleitende Materialien einen weltweiten Startpunkt für die kombinatorische Materialforschung markierten [112]. Heute dokumentieren mehrere tausend Publikationen die Entwicklung bzw. Anwendung kombinatorischer Arbeitsmethoden in weiten Bereichen der akademischen bzw. industriellen Materialforschung (z.B. Polymere, Formulierungen, elektronische, optische und magnetische Materialien, Katalysatoren oder Farbstoffe) [16]. Kombinatorische Arbeitsprinzipien haben im Laufe der letzten Jahre einen zentralen Platz in der Forschung und Entwicklung vieler bedeutender Unternehmen (z.B. BASF, BP, Bayer, Degussa, Exxon Mobile, GE, UOP) eingenommen. Darüber hinaus wurden mehrere Firmen gegründet, die sich auf die Entwicklung bzw. Anwendung von Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung spezialisierten (z.B. AMTEC, Avantium, Bosch Lab Systems, hte-AG oder Symyx Technologies).

Ein typisches kombinatorisches Experiment zur Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren umfasst folgende Arbeitsschritte:

- Syntheseplanung
- Synthese der Katalysatorbibliothek
- Testung der Katalysatoreigenschaften
- Data mining

### 1.2.1 Syntheseplanung

Während die kombinatorische Suche nach neuen pharmazeutischen Wirkstoffen auf einer simplen Variation der organischen Bausteine potentieller Zielmoleküle beruht, stellt die Untersuchung von Materialien und insbesondere von Feststoffkatalysatoren ein wesentlich komplexeres System dar. Die Eigenschaften dieser Substanzen hängen nicht nur von ihrer Zusammensetzung, sondern auch von einer Reihe weiterer Parameter wie beispielsweise der spezifischen Oberfläche, der Kristallinität oder der Oxidationszustände unterschiedlicher Metalle ab. Diese Größen können entweder durch die Synthese- oder aber durch die Reaktionsbedingungen verändert werden. Insgesamt ergibt sich ein multidimensionales System an unterschiedlichen Variablen, deren Einfluss im Laufe eines Entwicklungs- bzw. Optimierungsprozesses untersucht werden kann. So führt bei 75 zugänglichen chemischen Elementen bereits die Variation der Zusammensetzung sehr schnell zu einer unüberschaubaren Menge an verschiedenen Substanzen [113]. Durch die Entwicklung automatisierter Synthese- und Testverfahren gelang es zwar, den Probendurchsatz in einem kombinatorischen Experiment im Vergleich zu konventionellen Versuchsreihen um einen Faktor von 10-100 zu erhöhen [16]. Aufgrund der nahezu unendlichen Menge an Zusammensetzungen, Syntheseparametern und Testbedingungen ist die Anwendung einer geeigneten Strategie dennoch unerlässlich. Während man sich bei der Auswahl von Elementen entweder auf literaturbekannte Komponenten begrenzen oder neue Ausgangsstoffe in die Syntheseplanung implementieren kann [114], stellt deren Kombination (unter Umständen unter Einbeziehung weiterer Edukte wie Säuren, Lösemittel oder Detergentien) ebenso wie die Variation weiterer Synthese- bzw. Reaktionsparameter ein äußerst komplexes System dar. Aus diesem Grund wurden unterschiedliche Methoden wie die faktorielle Versuchsplanung [115, 116], genetische Algorithmen [117-122], evolutionäre Strategien [38, 123-125] bzw. eine Kombination aus den unterschiedlichen Strategien [126, 127] verwendet, um die Suche nach neuen Katalysatoren möglichst effizient zu gestalten.

### 1.2.2 Synthese von Katalysatorbibliotheken

In der aktuellen Literatur werden unterschiedliche Konzepte zur (halb-)automatisierten Präparation von Katalysatorbibliotheken beschrieben. Während Bedampfungstechnologien (häufig in Kombination mit Masken) in vielen Bereichen der Materialforschung zur Darstellung von Bibliotheken genutzt werden, spielt dieses Verfahren im Bereich der Feststoffkatalyse lediglich eine stark untergeordnete Rolle [128, 129]. Eine entscheidende Modifikation dieser Me-

thode für die Anwendung im Bereich der heterogenen Katalyse gelang Senkan und Mitarbeitern [130, 131]. Ausgehend von unterschiedlichen metallischen Substraten konnten polynäre metallische Verbindungen mit Hilfe von Laserablation auf typischen oxidischen Trägermaterialien aufgebracht werden. Wesentlich verbreiteter ist die Verwendung von Flüssigphasensynthesen zur Darstellung von Katalysatorbibliotheken. Klassische Methoden zur Synthese von Katalysatoren wie beispielsweise die Imprägnierung geeigneter Trägermaterialien [125, 132-134], Kofällung [135], Hydrothermalsynthesen [136-140] oder Sol-Gel Chemie [141] konnten sowohl automatisiert als auch parallelisiert werden und somit erfolgreich in den kombinatorischen Arbeitsprozess implementiert werden. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Feststoffbibliotheken aus der Flüssigphase basiert auf der so genannten Inkjet-Technik [142, 143].

### 1.2.3 Die Testung der Katalysatoreigenschaften

Im Hinblick auf eine potentielle Anwendung eines Katalysators stellt seine katalytische Leistungsfähigkeit die interessanteste Eigenschaft dieses Materials dar. Unterschiedlichste Methoden wurden entwickelt, um die zeitaufwendige Untersuchung des katalytischen Verhaltens differenter Materialien zu beschleunigen respektive zu parallelisieren. Diese Verfahren können generell in Phase I (*primary screening*) und Phase II (*secondary screening*) unterteilt werden. Das *primary screening* ermöglicht die Untersuchung einer sehr hohen Anzahl hochdiverser Verbindungen und somit die Entdeckung neuer Leitverbindungen. Die entsprechenden Versuchsbedingungen stellen häufig einen Kompromiss zwischen Probendurchsatz und realen Konditionen dar, so dass es verstärkt zu so genannten *false positives* bzw. *false negatives* kommen kann, weshalb eine konventionelle Validierung der erhaltenen Ergebnisse durchgeführt werden sollte [16]. Demgegenüber zeichnet sich das *secondary screening* durch eine wesentlich geringere Probenanzahl aus, deren katalytische Eigenschaften sehr nahe an den realen Versuchsbedingungen analysiert werden. Diese Methoden dienen eher der Optimierung bekannter Systeme als der Entdeckung neuer Materialien.

Typische Phase I-Methoden zur Untersuchung heterogen geführter Gasphasenreaktionen beinhalten optische Verfahren sowie räumlich aufgelöste MS bzw. GC. Die parallele Durchführbarkeit der optischen Methoden bedeutet im Vergleich zu den sequentiellen Analysen der räumlich aufgelösten Messverfahren eine wesentlich geringere Messzeit/Katalysator bei verminderter Information. Optische Verfahren umfassen beispielsweise die laser-induzierte-Fluoreszenz-Bildgebung (LIFI) [144], die Farbindikationsmethode [145] sowie die Infrarot-

Thermografie. Die IR-Thermografie ermöglicht die parallele Untersuchung kompletter Katalysatorbibliotheken durch Aufnahme der entsprechenden Wärmetönung während einer chemischen Umsetzung. Für exotherme Reaktionen lassen sich die katalytischen Aktivitäten verschiedener Materialien auf einer Bibliothek anhand ihrer jeweils freiwerdenden Reaktionswärme untereinander vergleichen. Willson und Mitarbeiter verwendeten diese Methode zur parallelisierten Analyse einer aus 16 konventionell präparierten Katalysatoren bestehenden Bibliothek während der Knallgasreaktion [146]. Durch Einführung der so genannten Emissivitätskorrektur gelang es wenig später Holzwarth et al., die unterschiedlichen Emissivitäten der verschiedenen Substanzen zu berücksichtigen und somit Temperaturdifferenzen von 0,1 °C an sehr geringen Katalysatormengen für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen sichtbar zu machen [147]. Zahlreiche Beispiele beschreiben die Verwendung dieses Verfahrens zur Entwicklung neuer Katalysatoren für die unterschiedlichsten Anwendungen (CO-Oxidation [38, 124, 126, 148], Verbrennung von flüchtigen organischen Verbindungen [149, 150] sowie Rußverbrennung [151]). Auch andere Gruppen nutzten die Visualisierung von Reaktionswärmen mittels Infrarottechnologie zur Untersuchung heterogener Gasphasenreaktionen [152, 153]. Problematisch ist die Verwendung dieser Messmethode jedoch bei der Untersuchung selektiver Umsetzungen, da sie keine Informationen über mögliche Reaktionsprodukte liefert. Daher wurden weitere parallelisierte Konzepte vorgestellt, die auf einer Detektion der Reaktionsprodukte beruhen. Während bei der LIFI fluoreszierende Produkte visualisiert werden können [144], basiert die resonanzverstärkte Multiphotonenionisierung (REMPI) auf einer selektiven Ionisierung der Produkte kombiniert mit einer parallelisierten Aufzeichnung der resultierenden Ionenströme [154]. Ein wesentlicher Nachteil beider Konzepte ist, dass sie nur auf spezielle Systeme angewendet werden können. Aus diesem Grund werden häufig massenspektroskopische Methoden genutzt, die auf einer sequentiellen Analyse der Reaktionsprodukte der einzelnen Katalysatoren beruhen. Bei dem von Cong et al. entwickelten Verfahren wurde die Katalysatorbibliothek auf einem xy-Tisch unmittelbar unter einer Sonde mit konzentrischen Kapillaren für die Gaszu- und -abfuhr angeordnet, so dass nur die getestete Probe dem Reaktandenstrom ausgesetzt wurde. Mit Hilfe eines CO<sub>2</sub>-Lasers konnte die zu vermessende Substanz von der Rückseite beheizt werden [155]. Maier und Mitarbeiter koppelten in ihrem Ansatz ein gewöhnliches MS mit einem Pipettierroboter, dessen Dosiereinheit durch ein Kapillarbündel ersetzt wurde. Dieses Bündel bestand aus zwei inneren Kapillaren, wobei eine als Einlass für das Eduktgas und die andere als Verbindung zum MS fungierte. Eine äußere Stahlkapillare diente als Ummantelung der inneren. Die gesamte Bibliothek befand sich in einem offenen, thermisch isolierten Reaktorsystem. Mit Hilfe des Synthe-

seroboters konnte jede beliebige Position auf der Katalysatorbibliothek angesteuert werden und die potentiell aktive Substanz mit Eduktgas überströmt werden [156]. Claus und Mitarbeiter verwendeten einen monolithischen Mikroreaktor in Kombination mit einem Quadrupol-MS zur sequentiellen Analyse von bis zu 128 unterschiedlichen Katalysatoren [157]. Senkan und Mitarbeiter koppelten einen auf einem xyz-Tisch positionierten Mehrkammerreaktor mit einer Kapillarmikroprobenentnahme, welche direkt mit einem MS verbunden war. Dieses System ermöglicht im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Konzepten eine Untersuchung der Langzeitstabilitäten unterschiedlicher Katalysatoren einer Bibliothek [158]. Neben den räumlich aufgelösten massenspektroskopischen Methoden wurden ebenfalls entsprechende Konzepte beschrieben, deren Analytik auf der Verwendung eines Gaschromatographen basierte [159].

Methode der Wahl für die so genannten Phase II-Experimente sind Parallelreaktoren. Ihr Messprinzip beruht auf einer Reihe von parallel angeordneten Reaktoren, die mit unterschiedlichen Katalysatoren belegt und gleichzeitig durchströmt werden können. Zur Untersuchung der Produktgaszusammensetzung werden standardmäßige Verfahren wie Gaschromatographie oder Massenspektroskopie verwendet. Die Kopplung der einzelnen Reaktoren mit den entsprechenden Geräten geschieht meist über ein Mehrfachventil, welches die unterschiedlichen Reaktoren sequentiell mit der Analytik verbindet, während die Reaktionsprodukte der jeweils anderen Reaktionskammern zusammengeführt und in die Abluft geleitet werden. In Bezug auf den Grad der Parallelisierung, die Art und Weise der Gasdosierung bzw. -verteilung sowie den anwendbaren Temperatur- und Druckbereichen existieren differente Konzepte [127, 160-162]. Firmen wie hte-AG, AMTEC oder Symyx Technologies bieten entsprechende Systeme kommerziell an. Lauterbach und Mitarbeitern gelang unter Verwendung eines FT-IR-Spektrometers eine simultane Analyse der Produktgase von 16 Parallelreaktoren [163].

Neben der Bestimmung der katalytischen Eigenschaften von unterschiedlichen Materialien stellt auch ihre detaillierte Charakterisierung einen wichtigen Beitrag zum genaueren Verständnis der jeweiligen katalytischen Prozesse dar. Da diese Verfahren ebenfalls sehr zeitintensiv sind, wurden diverse Konzepte entwickelt, um verschiedene Methoden durch Parallelisierung bzw. Automatisierung effizienter zu gestalten. So berichten Wang et al. von einem Aufbau, in dem temperaturprogrammierte Analysen von bis zu 10 unterschiedlichen Katalysatoren simultan durchgeführt werden können [164]. Kommerziell erhältlich sind Röntgenfluoreszenzgeräte bzw. Röntgendiffraktometer, die eine automatisierte Analyse der chemischen

bzw. kristallinen Zusammensetzung einer Materialbibliothek ermöglichen. Schröder und Mitarbeiter beschreiben einen Aufbau, der eine schnelle sequenzielle Untersuchung von bis zu 96 verschiedenen Katalysatoren mittels Röntgenabsorptionsmessungen ermöglicht [165].

### 1.2.4 Data Mining

Die Verwendung von Hochdurchsatztechnologien führt dazu, dass innerhalb kürzester Zeit enorme Mengen an Daten generiert werden. Aus diesem Grund ist die Nutzung von Datenbanken zur Sicherung und Interpretation dieser Informationen unerlässlich. Unterschiedliche Techniken des *Data Mining* können zu einer systematischen Analyse der multidimensionalen Rohdaten genutzt werden, um aus konkreten Beziehungen zwischen den unterschiedlichen Variablen (z.B. Katalysatorzusammensetzung, Präparations- oder Reaktionsbedingungen sowie den daraus resultierenden Materialeigenschaften) Wissen zu entdecken (*discovery of knowledge*) [16, 166]. Typische Verfahren basieren auf Clustering, Hauptkomponentenanalyse (*principle component analysis*), künstlichen neuronalen Netzwerken (*artificial neural networks*) oder *support vector machine*. Die Gruppen von Schüth und Mirodatos untersuchten das katalytische Verhalten von 467 verschiedenen zum Teil unterschiedlich präparierten Materialien in der katalytischen Oxidation von Propen [167-169]. Ausgehend von einer Vielzahl von Eigenschaften, die entweder den gesamten Feststoffkatalysator bzw. seine einzelnen Komponenten beschreiben, suchten sie nach allgemein gültigen Deskriptoren, die mit der katalytischen Aktivität korrelierten. Insgesamt konnten lediglich sechs relevante Deskriptoren identifiziert werden (z.B. die Elektronegativität der verschiedenen Metalle bzw. Halbmetalle). Corma et al. nutzten unterschiedliche Techniken des *Data Mining*, um auf der Basis von Synthesedaten, strukturellen Informationen sowie katalytischen Aktivitäten quantitative Struktur-Eigenschaftsbeziehungsmodelle aufzustellen und somit einerseits Wissen zu generieren, andererseits aber auch Vorhersagen über das katalytische Verhalten anstellen zu können [170]. So erhaltenes Wissen kann zur Planung der nächsten Katalysatorgeneration genutzt werden, weshalb die Methoden des *Data Mining* häufig mit denen der Syntheseplanung gekoppelt werden. Mehrere Beispiele beschreiben die erfolgreiche Verwendung einer Kombination aus *artificial neural network* und genetischem Algorithmus zur Optimierung von heterogenen Katalysatoren [171, 172]. Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen der Startgeneration wurde zunächst das Verhalten der durch Mutation „gebildeten“ Folgematerialien anhand des im neuronalen Netzwerks entdeckten Wissens *in silico* getestet und schließlich wurden nur die besten dieser Verbindungen in der Folgegeneration real hergestellt und untersucht.



### 1.2.5 Kombinatorische Untersuchungen in der heterogen katalysierten Methanisierung

Obwohl das Interesse an der katalytischen Methanisierung in den vergangenen Jahren wieder stark zugenommen hat, wurden nur wenige kombinatorische Ansätze verfolgt, um neue bzw. bessere Methanisierungskatalysatoren zu entwickeln. Nørskov und Mitarbeiter nutzten eine Kombination aus Dichtefunktionaltheorie (DFT) und so genannten Computer-Screeningexperimenten zur Vorhersage optimaler binärer Zusammensetzungen von geträgerten Fe-Ni-Legierungskatalysatoren [41]. Diese Methode basiert im Wesentlichen auf einer Korrelation zwischen der katalytischen Aktivität und einem Deskriptor, der über DFT-Rechnungen zugänglich ist. In diesem Fall wurde die Dissoziationsenergie von adsorbierten CO-Molekülen als Deskriptor verwendet. Daraufhin wurde der Effekt eines Legierens von verschiedenen Metallen auf die Dissoziationsenergie berechnet. Darüber hinaus ging zusätzlich der Preis für die verschiedenen Metalle als weiteres Auswahlkriterium ein. So wurden unter Berücksichtigung aller Faktoren  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  und  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$  als potente Methanisierungskatalysatoren identifiziert. Ein Vergleich der katalytischen Eigenschaften von  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  bzw. von  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mit den entsprechenden geträgerten Basiselementen bzw. anderen binären Zusammensetzungen wurde schließlich zur Validierung der Methode durchgeführt. Weiterführende Untersuchungen analysierten den Einfluss der Metallladung und des Trägermaterials auf die katalytische Aktivität und Produktselektivität [42].

Yaccato et al. analysierten die Methanisierungsaktivitäten einer Vielzahl von differenten Materialien mittels sequentieller Massenspektrometrie [39, 173]. Die Synthese der Katalysatorbibliotheken basierte auf einer hochdiversen Imprägnierung von unterschiedlichen oxidischen Trägermaterialien, die zuvor in die 121 bzw. 256 Vertiefungen eines Siliziumwafers in Form einer Dispersion appliziert wurden. Die katalytischen Eigenschaften der unterschiedlichen Materialien wurden zwischen 300 und 400 °C in  $\text{CO}/\text{H}_2$  bzw. in  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$  untersucht, wobei die einzelnen Gasmischungen zusätzlich mit ca. 10 Vol.-% Kr als internem Standard versetzt wurden. Die Analyse der Messwerte erfolgte unter den Bedingungen der konkurrierenden Methanisierung durch eine Visualisierung der Massenbilanzen (CO- bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Umsatz vs.  $\text{CO}_2$ -Produktion), um die intrinsischen Reaktivitäten gegenüber der Methanisierung von CO respektive von  $\text{CO}_2$  bzw. gegenüber der umgekehrten Wassergasgleichgewichtsreaktion abschätzen zu können. Ru und Rh verfügten über die höchsten Methanisierungsaktivitäten unter den  $\text{ZrO}_2$ -geträgerten Metallen, wobei Ru und Ni als die besten intrinsischen Methanisierer identifiziert wurden. Demgegenüber war Pt am aktivsten und selektivsten für die umge-

kehrte Wassergasgleichgewichtsreaktion. Auch Fe verfügte über eine hohe Selektivität gegenüber der partiellen Hydrierung von  $\text{CO}_2$ . Generell zeigte sich, dass die Methanisierungskativität durch verschiedene saure bzw. redoxaktive Dotierelemente erhöht werden konnte, während eine Modifikation mit basischen Elementen eher einen gegenteiligen Effekt hervorrief.

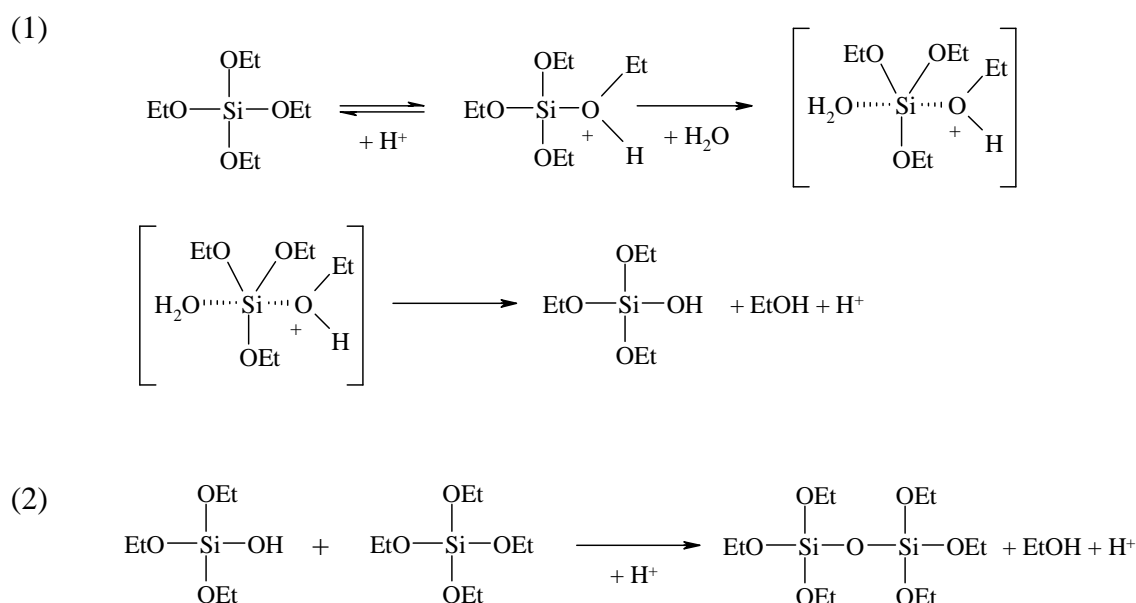
### 1.3 Die Präparation anorganischer Feststoffe gemäß dem Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist eine chemische Synthesemethode zur Darstellung und Entwicklung anorganischer Feststoffe [174]. Das Reaktionsprinzip dieser Methode beruht auf der Hydrolyse einer geeigneten Metallvorstufe (meist Metallalkoxide) mit anschließender Polykondensation. Die hydrolysierte Metallverbindung wird zunächst durch Kondensation in eine kolloidale Dispersion von festen Teilchen in einer Flüssigkeit, das so genannte Sol, überführt [175]. Im weiteren Reaktionsverlauf bildet sich durch fortschreitende Kondensation das so genannte Gel aus, welches als ein weitmaschiger, dreidimensionaler Festkörper, in dem eine flüssige Phase verteilt ist, beschrieben werden kann [176]. Während die anschließende Verdrängung der Porenflüssigkeit unter Normalbedingungen zur Ausbildung des Xerogels führt, resultiert eine Trocknung unter überkritischen Bedingung in der Bildung von Aerogelen [174]. In den überwiegenden Fällen werden diese Verbindungen abschließend thermisch behandelt, um sämtliche organische Komponenten oxidativ zu entfernen.

Durch Kopolymerisation unterschiedlicher Metallvorstufen bietet diese Methode unter relativ moderaten Synthesebedingungen zusätzlich einen eleganten Zugang zu polynären Mischoxiden mit einer homogenen Elementverteilung sowie einer hohen spezifischen Oberfläche [141]. Daneben erlaubt der Sol-Gel-Prozess eine einfache Kontrolle der Porosität sowie der Porengrößenverteilung [177]. Durch Verwendung unterschiedlicher Elementvorstufen konnte zusätzlich die Polarität der Oberfläche modifiziert werden [178].

Obwohl generell die Anwesenheit von Wasser genügen würde, um den Sol-Gel-Prozess zu initiieren, wird die Synthese meist katalytisch durchgeführt, wobei zwischen saurer, basischer und fluoridischer Katalyse differenziert wird. Abbildung 1-3 beschreibt den protoneninduzierten Sol-Gel-Prozess anhand von Tetraethoxysilan. Die saure Hydrolyse des Alkoxids basiert auf einer Protonierung der Alkoxygruppe, gefolgt von einem nukleophilen Angriff durch das Wasser. Abspaltung des Ethanol und Deprotonierung führen zur Bildung des entsprechenden Hydroxids [174]. Die anschließende Kondensation erfolgt ebenfalls protonenkatalysiert. Während bei der basischen Katalyse die Polykondensation meist nicht an den terminalen Enden

der entstehenden Kette, sondern an den zentralen Positionen stattfindet, was schließlich zur Entstehung von stark verzweigten kugelartigen Kondensaten führt, resultiert die terminal-ablaufende Polykondensation unter sauren Bedingungen bevorzugt in der Bildung linearer Ketten [175]. Diese richten sich im Laufe der Gelierung parallel zueinander aus und bilden schließlich unter Einlagerung von Wasser und Lösemittel dreidimensionale Netzwerke.



**Abbildung 1-3: Der Mechanismus des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses am Beispiel des Tetraethoxysilans. (1) Hydrolyse, (2) Kondensation.**

Tilgner et al. untersuchten den Einfluss der unterschiedlichen Katalysearten auf die Mikrostruktur von  $\text{SiO}_2$  [179]. So führte der protonenkatalysierte Prozess zur Ausbildung eines mikroporösen Oxids mit einer engen Porenverteilung und einer hohen Oberfläche. Die basisch geführte Umsetzung resultierte dagegen in der Bildung eines mesoporösen Materials mit einer breiten Porenverteilung sowie einer geringen spezifischen Oberfläche.  $\text{SiO}_2$ , welches mit Hilfe der Fluorkatalyse dargestellt wurde, verhielt sich ähnlich wie das über den sauer katalysierten Prozess erhaltene Material. Darüber hinaus ist die Wahl des richtigen pH-Werts wichtig für die Synthese von Mischoxiden [141]. Während unter basischen Bedingungen der Angriff des Hydroxidions am elektrophilen Zentralatom aufgrund differenter Elektronegativitäten bei verschiedenen Metallen zu unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten und damit zu einer sequentiellen Bildung der reinen Oxide führt, sind Mischoxide lediglich über den sauer katalysierten Sol-Gel-Prozess zugänglich. Da hier die Protonierung bevorzugt an den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms der Alkoxidgruppe stattfindet, deren Basizität lediglich

marginal von den chemischen Eigenschaften des Zentralatoms beeinflusst wird, werden sämtliche Metallvorstufen mittels Protonenkatalyse gleichmäßig hydrolysiert. Diese verschiedenen Vorstufen können schließlich durch Polykondensation und entsprechende thermische Behandlung in ein Mischoxid überführt werden.

Eine andere Möglichkeit, oxidische Materialien darzustellen, beruht auf den komplexierenden Eigenschaften polymerer Precursoren [180, 181]. Bei der so genannten Ethylenglykolroute werden die entsprechenden Metalle in Form ihrer Salze (meist als Nitrate) in einem Gemisch aus Ethylenglykol, Wasser und konzentrierter Salpetersäure gelöst. Letztere oxidiert bei erhöhten Temperaturen einen Teil des Diols zur Oxalsäure, die schließlich unter Kondensation mit dem Ethylenglykol einen Polyester ausbildet. Diese Polyester können als Chelatligand für alle vorhandenen Metallionen fungieren (siehe Abbildung 1-4). Während der abschließenden Kalzinierung wird der organische Anteil verbrannt und das Metalloxid bleibt als Feststoff übrig.

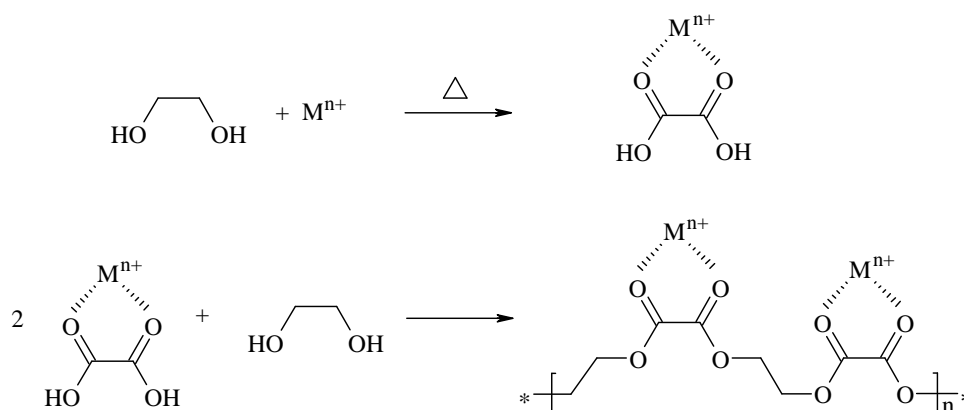


Abbildung 1-4: Mechanismus der Ethylenglykolroute.

## 1.4 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung neuer Katalysatoren zur effektiven Entfernung geringer Mengen an CO aus wasserstoffreichen Reformaten mittels Methanisierung zur finalen Feinreinigung während der Vor-Ort-Erzeugung von Wasserstoff für die Niedertemperaturbrennstoffzelle. Diese Materialien sollten sich auszeichnen durch:

- eine möglichst hohe Aktivität gegenüber der Hydrierung von CO, um im Temperaturbereich zwischen ca. 80 und 250 °C (Arbeitstemperaturen der Brennstoffzelle respektive der Niedertemperatur-Shift-Stufe) durch einen hohen Umsatz an CO eine Reduktion des CO-Gehalts auf  $< 100$  ppm zu gewährleisten und, damit einhergehend, den negativen Einfluss des Wassergasgleichgewichts durch eine möglichst niedrige Prozessstemperatur zu minimieren.
- keine bzw. lediglich eine geringe Reaktivität gegenüber der konkurrierenden Methanisierung von CO<sub>2</sub>, da (aufgrund der wesentlich höheren Anteile an CO<sub>2</sub>) der enorme zusätzliche Verlust an H<sub>2</sub> zu einer deutlichen Reduzierung der Gesamteffizienz des kompletten Systems führen würde. Aufgrund der relativ hohen Exothermie beider Methanisierungsreaktionen könnte eine hohe Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> zusätzlich in einer erschwerten Temperaturkontrolle bzw. im Extremfall in einer hot spot-verstärkten Umsetzung des CO<sub>2</sub> resultieren.
- eine hohe Langzeitstabilität.
- eine hohe Beständigkeit der aktiven Phase gegenüber einem Atmosphärenwechsel von reduktiven zu oxidativen Bedingungen, da der Katalysator in seinem geplanten Anwendungsbereich mit täglichen Starts und Stopps nicht kontinuierlich denselben Bedingungen ausgesetzt sein wird.

Zur Entwicklung dieser Katalysatoren wurden Methoden der kombinatorischen Materialforschung (kombinatorische Synthesepaltung basierend auf den evolutionären Prinzipien der Variation und Selektion, halbautomatisierte Bibliothekssynthese, parallele Testung der Katalysatoraktivitäten mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermografie sowie ein entsprechendes Datenmanagement) in Kombination mit konventionellen Validierungen genutzt.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Allgemeine Vorgehensweise bei der kombinatorischen Entwicklung neuer CO-selektiver Methanisierungskatalysatoren

Die Entwicklung effektiver Hochdurchsatztechnologien führte zu einer drastischen Änderung in sämtlichen Bereichen der Materialforschung vom klassischen Einzelexperiment zu hochparallelierten Versuchen, in denen eine große Anzahl von Verbindungen simultan untersucht werden kann [16]. Die Verwendung automatisierter Synthese- und Screeningmethoden ermöglicht beispielsweise die Präparation und Testung einiger Hundert Katalysatoren pro Tag. Dennoch ist die Anzahl an polynären Elementkombinationen nahezu unendlich [113], weshalb die Verwendung einer geeigneten Strategie unerlässlich ist. Diese erhöht die Wahrscheinlichkeit, innerhalb eines vernünftigen zeitlichen und experimentellen Rahmens bessere Katalysatoren zu entdecken.

Prinzipiell muss man bei der Auswahl geeigneter chemischer Elemente für die kombinatorische Entwicklung neuer Katalysatoren zwischen zwei Strategien differenzieren [114]. Zum einen können nur solche Elemente ausgewählt werden, von denen bekannt ist, dass sie eine bestimmte Reaktion beschleunigen. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, in einem relativ überschaubaren Parameterraum aktive Materialien zu finden. Der Nachteil ist jedoch, dass die Entdeckung völlig neuer Katalysatoren begrenzt ist. Zum anderen kann man ohne chemisches Vorwissen Elemente zufällig miteinander kombinieren. Der hier verwendete Ansatz zeichnet sich durch eine Kombination beider Strategien aus.

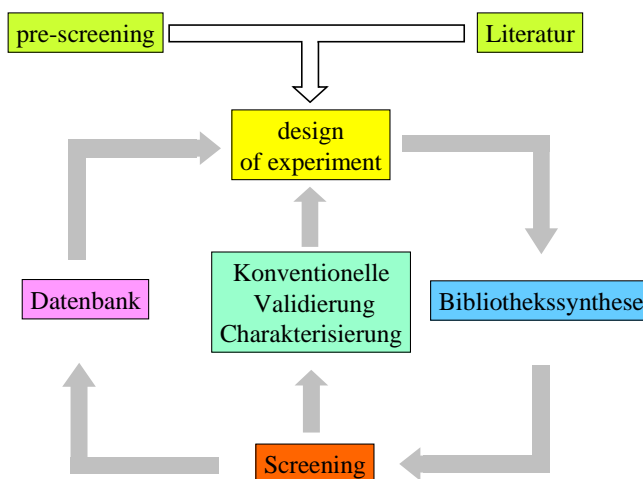


Abbildung 2-1: Kombinatorischer Entwicklungsprozess.

Abbildung 2-1 gibt eine Übersicht über die allgemeine Vorgehensweise der kombinatorischen Entwicklung neuer CO-selektiver Methanisierungskatalysatoren. Als Startpunkt diente die Untersuchung zahlreicher bereits in der Arbeitsgruppe existierender Katalysatorbibliotheken mit insgesamt mehr als 2000 binären, ternären und quaternären Oxiden (vornehmlich edelmetallfreie Kombinationen von Übergangsmetallen). Die Ergebnisse dieser so genannten „pre-screening“-Experimente, kombiniert mit den Daten einer umfangreichen Literaturrecherche, führten zur Auswahl einer Reihe von Elementen, auf deren Basis mehrere Startbibliotheken mit einer Vielzahl hochdiverser binärer Oxidkatalysatoren geplant und synthetisiert wurden. Hohe chemische Diversität wurde entweder durch systematische Variation zweier ausgewählter Basismetalle über den gesamten Zusammensetzungsbereich (Composition Spread) bzw. durch Dotieren verschiedener Basismetalle mit annähernd 60 unterschiedlichen Elementen (üblicherweise in zwei Konzentrationen) erreicht.

Die Synthese der verschiedenen Katalysatoren erfolgte gemäß der Sol-Gel Methode. Diese ermöglicht die Herstellung polynärer Mischoxide unter milden Reaktionsbedingungen mit einer homogenen Elementverteilung sowie hohen Oberflächen. Darüber hinaus garantiert die Verwendung identischer Reaktionsbedingungen eine gute Vergleichbarkeit der erhaltenen Daten für Gruppen hochdiverser Katalysatoren [141]. Da ausschließlich flüssige Reagenzien miteinander gemischt werden, kann die Synthese unter Nutzung eines kommerziellen Pipettierroboters leicht automatisiert werden. In einer typischen Bibliothekssynthese wurden die unterschiedlichen Reaktionsmischungen dadurch präpariert, dass die entsprechenden Volumina der verschiedenen Reagenzienlösungen (positioniert in 10 mL Rollrandgläsern auf dem so genannten Reagenzienrack) durch den Roboter in 2 mL Probenfläschchen (arrangiert in Racks mit 50 Positionen) zusammengegeben wurden. Die Planung sämtlicher Bibliothekssynthesen erfolgte mit Hilfe der Software *Plattenbau* [182]. Basierend auf parametrisierten Rezepten berechnet dieses Programm die Volumina sämtlicher Reagenzien und generiert eine Pipettierliste, die direkt in den Roboter eingelesen werden kann. Nach Beendigung des Pipettierprozesses von einem Rack wurden die Ansätze in den Fläschchen auf einem Orbitalschüttler durchmischt, bevor sie getrocknet und kalziniert wurden. Die so erhaltenen Feststoffe wurden mit einem Glasstab zerkleinert und manuell in die 206 Vertiefungen eines Probenträgers aus Schiefer überführt. Sämtliche Bibliotheken der ersten Generation wurden zusätzlich mit mehreren Proben eines Referenzkatalysators der Firma Umicore AG & Co. KG bzw. mit selbst dargestellten Referenzmaterialien (in allen Fällen Ru/TiO<sub>2</sub>) versehen. Aufgrund des drastischen Einflusses der Vorbehandlungs- bzw. der Reaktionsbedingungen auf die katalytischen

Eigenschaften dieser Materialien (siehe Kapitel 2.2.2) und der damit einhergehenden inkonsistenten Reaktivität in unterschiedlichen Messungen (auf verschiedenen Bibliotheken) wurde in den höheren Generationen darauf verzichtet. Stattdessen wurden in den Folgegenerationen vorherige Hits auf die Bibliotheken mitaufgenommen, um so positive Effekte der Variation aufdecken zu können.

Parallele Testung der katalytischen Aktivität erfolgte mit Hilfe der emissivitätskorrigierten IR-Thermografie. Diese Methode ermöglicht orts aufgelöst die quantitative Erfassung von Reaktionswärmen sämtlicher Katalysatoren einer Bibliothek in einem Experiment [147, 148, 183]. Die unterschiedlichen stoffspezifischen Emissivitäten der untersuchten Materialien werden durch die so genannte 6-Punkt-Kalibration berücksichtigt. Zu diesem Zweck werden die Strahlungsintensitäten sämtlicher Katalysatoren bei sechs Temperaturen (typischerweise in einem Temperaturfenster von Messtemperatur  $-4\text{ °C}$  bis Messtemperatur  $+6\text{ °C}$ ) in einem Referenzgas bestimmt und über Ausgleichspolynome angepasst, welche schließlich eine Umrechnung der IR-Intensitäten in Temperaturen ermöglichen [184]. Die Subtraktion eines Wärmebildes, welches bei Reaktionstemperatur im Referenzgas aufgenommen wird, von dem eigentlichen Reaktionsbild ermöglicht die Visualisierung von reaktionsbedingten Temperaturerhöhungen an den einzelnen Katalysatoren. Die Steuerung sämtlicher Prozesse während der Messung sowie die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software *IRTestRig* [184].

Im Falle von komplexeren Reaktionsmischungen, in denen mehrere Umsetzungen gleichzeitig stattfinden können, gestaltet sich eine Untersuchung der unterschiedlichen Katalysatorreaktivitäten mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermografie als äußerst schwierig, da diese Methode neben der Erfassung von relativen Temperaturänderungen während der Reaktion keine Aussagen über Selektivitäten bzw. Reaktionsprodukte trifft. Die in dieser Arbeit untersuchte katalytische Feinreinigung von wasserstoffreichen Reformatgemischen mit Hilfe der selektiven Methanisierung von Kohlenstoffmonoxid, die neben CO erhebliche Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und vor allem  $\text{CO}_2$  enthalten, stellt aufgrund diverser möglicher Nebenreaktionen eine solche komplexe Mischung dar. Allgemein führt die katalytische Umsetzung solcher Reformate bei niedrigen Temperaturen zunächst zu der gewünschten Methanisierung von CO, während bei höheren Umsätzen von CO schließlich die Methanisierung von  $\text{CO}_2$  immer dominierender wird [8-10, 12, 13]. Andere mögliche Nebenreaktionen (wie beispielsweise die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe bzw. eine partielle Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu CO) spielen dagegen unter den gewählten Bedingungen eine stark untergeordnete Rolle [8, 9, 41, 42]. Demgegenüber



konnten über verschiedenen Katalysatoren im Falle der Solo-Methanisierung von CO<sub>2</sub> (Gleichung 2-2), d.h. der Umsetzung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O in Abwesenheit von CO, höhere Umsatzraten als während der Solo-Methanisierung von CO (Gleichung 2-1) gefunden werden [44, 45, 60, 74, 185-187]. Dies verdeutlicht, dass diese Katalysatoren grundsätzlich über eine höhere Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> verfügen, welche jedoch durch die stärkeren Wechselwirkungen des gleichzeitig vorhandenen Monoxids mit der Katalysatoroberfläche so lange unterbunden wird, wie CO anwesend ist. Kombinatorische Untersuchungen von Katalysatorbibliotheken in klassischen wasserstoffreichen Reformaten mit CO und CO<sub>2</sub> mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermografie wären somit nicht geeignet, neue Methanisierungskatalysatoren zu entwickeln, die sich zum einen durch eine hohe CO-Aktivität, gleichzeitig aber auch durch eine geringe Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> auszeichnen. Vielmehr bestünde unter diesen Umständen die Gefahr, dass – aufgrund des deutlich höheren Gehalts an CO<sub>2</sub> – die unerwünschte Methanisierung von CO<sub>2</sub> das Wärmebild dominieren würde.



Aus diesem Grund wurde entschieden, die Aktivitäten der unterschiedlichen Katalysatoren für die Methanisierung von CO (Gleichung 2-1) und für die Methanisierung von CO<sub>2</sub> (Gleichung 2-2) sequentiell bei derselben Temperatur zu untersuchen. Da beide Umsetzungen exotherm sind, kann die während der Reaktion freiwerdende Wärme direkt mit der katalytischen Aktivität korreliert werden. Erste Untersuchungen ergaben, dass verglichen mit einer typischen Reformatmischung eine geringfügig höhere Konzentration an CO in H<sub>2</sub> nötig war, um ausreichend hohe Reaktionswärmen während der Umsetzungen detektieren zu können. Weitere Gaskomponenten einer typischen Reformatmischung wie N<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O wurden in den Hochdurchsatzexperimenten nicht berücksichtigt. Konventionelle Untersuchungen mit Reformatmischungen mit und ohne zusätzlicher Feuchtigkeit ergaben, dass die katalytischen Eigenschaften der hier entwickelten Materialien nicht bzw. nur geringfügig von der Anwesenheit von Wasser im Eduktgas beeinflusst werden (vgl. Kapitel 2.2.2). Diese Experimente rechtfertigten daher den hier gewählten Ansatz, lediglich die unterschiedlichen Solo-Methanisierungsreaktivitäten unter Vernachlässigung sämtlicher weiterer Komponenten zu untersuchen. Eine typische Gassequenz während eines Hochdurchsatzexperiments bei einer gegebenen Temperatur war wie folgt:

1. 6-Punkt-Temperaturkalibrierung in einer Wasserstoffatmosphäre
2. Untersuchung der CO-Methanisierungsreaktivität (2 Vol.-% CO in H<sub>2</sub>)
3. Spülen des Reaktors mit Wasserstoff
4. Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Methanisierungsreaktivität (13 Vol.-% CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>)

Die Auswahl neuer Leitverbindungen basierte in allen Katalysatorgenerationen sowohl auf den relativen Aktivitäten für die Methanisierung von CO als auch auf den Reaktivitäten für die Hydrierung von CO<sub>2</sub>. Aufgrund der differenten Reaktionswärmen für die unterschiedlichen Methanisierungen sowie der großen Unterschiede bezüglich der Gehalte an CO bzw. CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>, die in Anlehnung an die jeweiligen Konzentrationen in einer Reformatmischung nach einem Niedertemperaturshifter gewählt wurden, konnte die Reaktivität einer bestimmten Katalysatorzusammensetzung für die Solo-Methanisierung von CO und der von CO<sub>2</sub> nicht anhand der jeweiligen absoluten Temperaturerhöhungen während den entsprechenden Umsetzungen verglichen werden. Daher wurden die verschiedenen Katalysatoren einer gegebenen Bibliothek jeweils entsprechend ihrer relativen Platzierung während der Methanisierung von CO bzw. der von CO<sub>2</sub> gerankt (1: bester Katalysator mit der höchsten Erwärmung während der Umsetzung, 206: schlechtestes Material mit der geringsten Reaktionswärme). Vergleiche der entsprechenden Rankings unter den differenten Gasatmosphären gaben Hinweise auf mögliche Selektivitäten. So wurden bevorzugt die Materialien ausgewählt, die gute Platzierungen während der Methanisierung von CO (Ranking: 1, 2, 3, ...) kombiniert mit moderaten bis schlechten Platzierungen während der Methanisierung von CO<sub>2</sub> (Ranking: > 20) aufzeigten. Im fortgeschrittenen Stadium des Optimierungsprozesses wurde zusätzlich zu der CO-Aktivität und -Selektivität ebenfalls die Langzeitstabilität der parallel untersuchten Materialien als weiteres Auswahlkriterium berücksichtigt. Darüber hinaus wurden die Änderungen der jeweiligen Gaskonzentrationen während der Hochdurchsatzexperimente mit Hilfe von Gassensoren aufgezeichnet, um Informationen über den Umsatz der gesamten Katalysatorbibliothek bei den verschiedenen Temperaturen zu erhalten.

Die interessantesten Kandidaten der unterschiedlichen Katalysatorgenerationen wurden in größeren Mengen (einige hundert Milligramm) präpariert und konventionell im Strömungsrohrreaktor getestet. Dabei wurden die Testbedingungen so gewählt, dass sie möglichst nahe an den realistischen Einsatzbedingungen liegen (hohe WHSV [75000 mL · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>], Temperaturbereich [160-350 °C], Gaszusammensetzung [CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3; in den meisten Fällen angereichert mit H<sub>2</sub>O (~3 Vol.-%)]). Die katalytischen Eigenschaften ausge-

wählter Verbindungen aus unterschiedlichen Generationen wurden zusätzlich im industriellen Maßstab unter realen Bedingungen (geringerer Gehalt an CO sowie höhere Konzentration an H<sub>2</sub>O) in den Laboratorien der Umicore AG & Co. KG analysiert. Darüber hinaus wurden zahlreiche konventionell untersuchte Materialien bereits im Verlauf des Entwicklungsprozesses charakterisiert (v.a. strukturelle Analysen). Alle so gewonnenen Daten konnten schließlich bei der Syntheseplanung der nächsten Katalysatorgeneration verwendet werden. Zusätzlich wurde eine MS-Access basierte Datenbank verwendet, um alle Daten, die während der Hochdurchsatzversuche generiert wurden, zu sammeln und zu visualisieren [188].

## 2.2 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen in der 1. Katalysatorgeneration

### 2.2.1 Startbibliotheken

Die Strategie zur Entwicklung neuer hochselektiver CO-Methanisierungskatalysatoren beruhte auf den evolutionären Prinzipien der Variation und Selektion. Als Startpunkt diente eine Vielzahl hochdiverser binärer Metalloxide. Abbildung 2-2 gibt eine Übersicht über die Elemente, welche bei der Synthese dieser Materialien berücksichtigt wurden.

H																				He
Li	Be											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>			
Na	Mg											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>			
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>			
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>			
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>			
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt												
<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>							
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

**E** Dotierelement

**Matrixelement**

**Abbildung 2-2: Übersicht über die verwendeten chemischen Elemente zur Synthese hochdiverser Startbibliotheken (Bibliothek 1 - Bibliothek 6).**

Basierend auf den Ergebnissen zahlreicher Prescreeningexperimente, bei denen bereits in der Arbeitsgruppe Maier existierende Katalysatorbibliotheken mit insgesamt mehr als 2000 überwiegend edelmetallfreien Übergangsmetall-basierten polynären Oxiden auf potentielle CO-Methanisierungsaktivität getestet wurden, sowie einer umfangreichen Literaturrecherche wurden 17 so genannte Matrixelemente ausgewählt (grau unterlegte Kästchen). Diese dienten als Hauptkomponenten der Katalysatoren der 1. Generation. So wurden beispielsweise Bestandteile literaturbekannter CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Hydrierkatalysatoren wie Fe, Co, Ni, Ag, Mo, La und Ce [8, 17, 18, 40, 42, 44, 54, 66, 74, 79, 83, 86-89, 94, 96-100], klassische oxidische Trägermaterialien wie Si, Al, Ti oder Zr, aber auch Elemente wie Cu, Mn oder Cr [63, 64, 75] ausgewählt. Hohe chemische Diversität wurde erzielt durch:

1. Variation der binären Zusammensetzung zweier Matrixelemente über den gesamten Zusammensetzungsbereich (Bibliothek 1 und Bibliothek 2)
2. Hochdiverses Dotieren ausgewählter Matrixelemente mit annähernd 60 verschiedenen Elementen. Der Gehalt an Dotierstoff lag üblicherweise bei 2 und 10 Mol-%. Lediglich Edelmetalle wurden nur in der niedrigeren Konzentration zugegeben (Bibliothek 2 - Bibliothek 5).
3. Dotieren klassischer Trägermaterialien mit literaturbekannten Aktivkomponenten in Gehalten von 2 und 6 Mol-% (Bibliothek 6).

Als Dotierstoffe wurden prinzipiell alle zugänglichen Elemente des Periodensystems gewählt, deren Precursoren (meist Metallsalze oder -alkoxide) sich in Form alkoholischer Lösungen flüssig applizieren ließen, wobei jedoch auf hochtoxische bzw. flüchtige Bestandteile wie Hg, As, Tl oder Pb verzichtet wurde. Die verwendeten Dotierelemente sind in Abbildung 2-2 anhand ihres schwarzen Elementsymbols hervorgehoben.

Die Darstellung sämtlicher Katalysatoren erfolgte über modifizierte Sol-Gel-Routen. Je nach Art des gewünschten Matrixelements wurden drei unterschiedliche Grundrezepturen verwendet. Tabelle 2-1 fasst die verschiedenen Präparationsrouten in Abhängigkeit der jeweiligen Hauptkomponenten zusammen. Details zur Synthesedurchführung, den Elementvorstufen und ihren Gehalten in Lösung sowie der Art des Lösemittels befinden sich in Kapitel 3.1.1. Alle in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Materialien stellen polynäre Metalloxide dar, deren tatsächlicher Gehalt an Sauerstoff nicht näher bestimmt und somit unbekannt ist. Darüber hinaus muss davon ausgegangen werden, dass aufgrund der thermischen Vorbehandlung in reinem Wasserstoff sowie der reduktiven Versuchsbedingungen der Sauerstoffanteil im präparierten Katalysator nicht mit dem im aktivierten Zustand übereinstimmt. Daher wird bei

der Beschreibung sämtlicher Katalysatoren lediglich das molare Verhältnis der unterschiedlichen Metallkomponenten zueinander berücksichtigt.  $Zr_{10}Ni_{90}$  bezeichnet beispielsweise ein Oxid, welches aus 10 Mol-% Zr und 90 Mol-% Ni besteht.

**Tabelle 2-1: Übersicht über die verwendete Präparationsmethode in Abhängigkeit von den entsprechenden Matrixelementen.**

Matrixelement	Syntheseroute
Co, Cr, Ni	Propionatsynthese [124, 189]
Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, La, Ce, Mg, Zn	Ethylenglykolroute [180, 181]
V, Al, Zr, Si, Ti, Mo	Alkoxidroute [190, 191]

Tabelle 2-2 fasst die Zusammensetzungen sämtlicher Materialien der ersten Katalysatorgeneration zusammen. Eine Übersicht mit der genauen Belegung der einzelnen Bibliotheken befindet sich im Anhang (Kapitel 6.4). Insgesamt wurden ca. 1000 unterschiedliche Metalloxide in der ersten Generation präpariert und ihre katalytischen Eigenschaften untersucht.

**Tabelle 2-2: Belegung der Katalysatorbibliotheken der 1. Generation.**

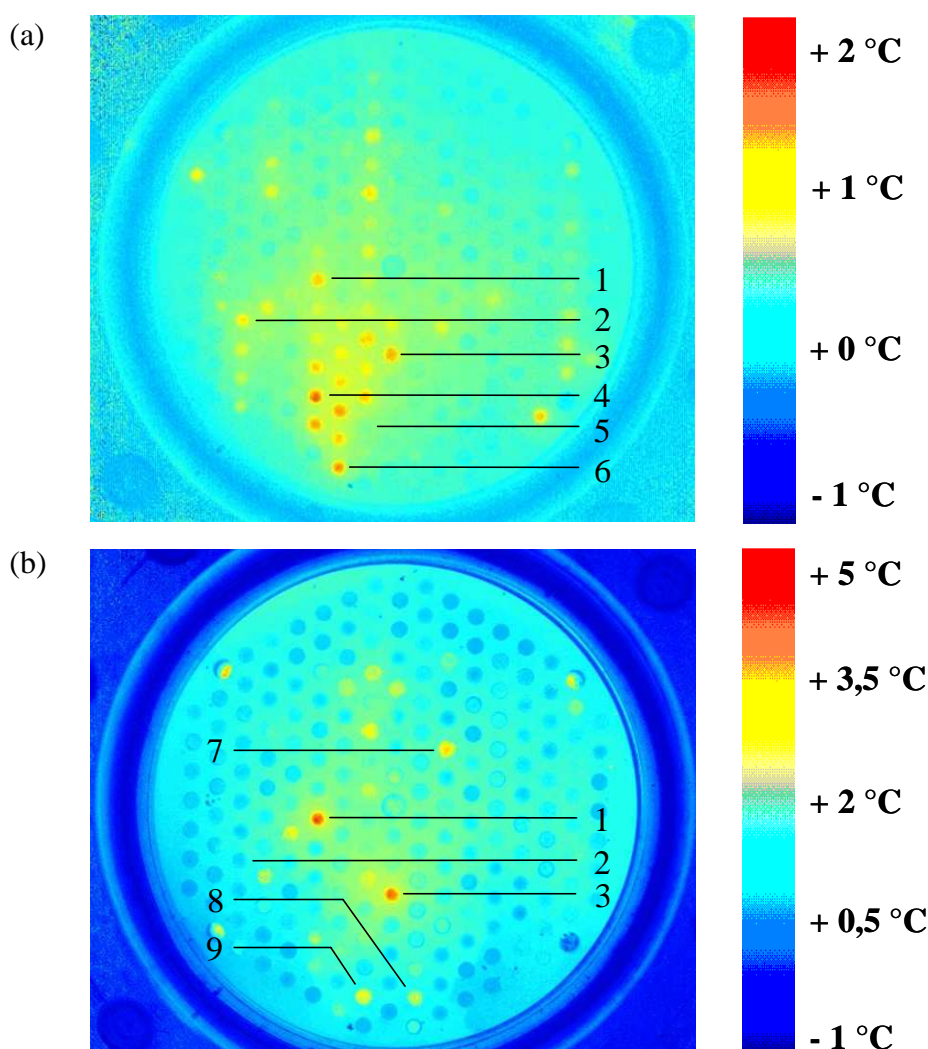
Bibliothek	Katalysatorzusammensetzung
1	$M_xM^*_{100-x}$ mit M bzw. $M^* = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ce, La$ und $x = 0, 2, 10, 25, 50, 75, 90, 98, 100$ Mol-%
2	$M_xM^*_{100-x}$ mit M bzw. $M^* = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ce, La$ und $x = 0, 2, 10, 25, 50, 75, 90, 98, 100$ Mol-%  $E_xNi_{100-x}$ <sup>a</sup> mit $x = 2$ bzw. 10 Mol-%
3	$E_xMo_{100-x}$ <sup>a</sup> , $E_xAg_{100-x}$ <sup>b</sup> mit $x = 2$ und 10 Mol-%
4	$E_xCo_{100-x}$ <sup>a</sup> , $E_xCe_{100-x}$ <sup>c</sup> mit $x = 2$ und 10 Mol-%
5	$E_xCe_{100-x}$ <sup>c</sup> , $E_xFe_{100-x}$ <sup>c</sup> mit $x = 2$ und 10 Mol-%
6	$M_xM^*_{100-x}$ mit $M = Ag, Ce, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru$ ; $M^* = Al, Cr, Mg, Si, Ti, V, Zn, Zr$ und $x = 2$ bzw. 6 Mol-%

<sup>a</sup> E = Dotierelement gemäß Abbildung 2-2.

<sup>b</sup> E = Dotierelement gemäß Abbildung 2-2 ohne Au, Hf, Ir, Nb, Re, Rh, Ru, Sb, Sn, Ta, Te, Ti und W.

<sup>c</sup> E = Dotierelement gemäß Abbildung 2-2 ohne Nb, Sb, Ta, Ti und W.

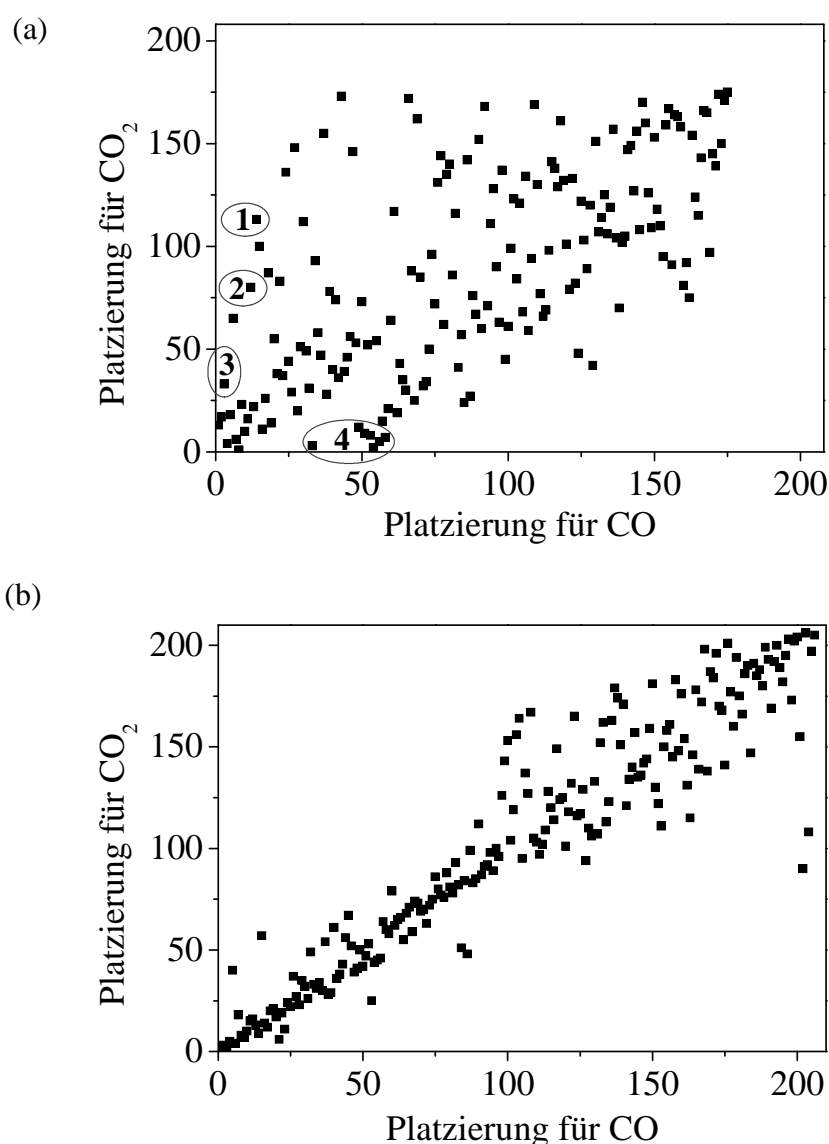
Die Testung der Reaktivitäten erfolgte mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermografie. Da für eine effektive Reinigung einer typischen wasserstoffreichen Reformatmischung sowohl eine hohe Aktivität als auch Selektivität für die Hydrierung von CO unabdingbar sind, basierte die Selektion neuer Leitzusammensetzungen auf den relativen katalytischen Reaktivitäten für die Solo-Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub>. Abbildung 2-3 vergleicht die Wärmeentwicklung über den verschiedenen Materialien von Katalysatorbibliothek 2 während der Methanisierung von CO (a) bzw. von CO<sub>2</sub> (b) bei 200 °C. Dabei zeigte sich, dass die absoluten Temperaturerhöhungen während der Methanisierung des Dioxids deutlich höher waren als im Falle des Monoxids. Dies kann auf die höhere Konzentration des Reaktanden in der CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Mischung in Kombination mit hohen Umsätzen an CO<sub>2</sub> zurückgeführt werden.



**Abbildung 2-3:** IR-thermografische Aufnahme von Katalysatorbibliothek 2 nach 60 Minuten bei 200 °C. (a) Methanisierung von CO (CO/H<sub>2</sub> = 2/98) ; (b) Methanisierung von CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 13/87). Gesamtfluss jeweils 50 mL/min. 1: Ce<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>; 2: Hf<sub>2</sub>Ni<sub>98</sub>; 3: Cr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>; 4: Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>; 5: Ni<sub>100</sub>; 6: Sm<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>; 7: Cu<sub>10</sub>Ag<sub>90</sub>; 8: Cu<sub>2</sub>Ag<sub>98</sub>; 9: Ag<sub>100</sub>.

Eine on-line Aufzeichnung der Konzentrationsänderungen sämtlicher Edukte sowie des entstandenen Methans während der unterschiedlichen Reaktionen ließ sowohl auf hohe Umsätze an CO als auch an CO<sub>2</sub> schließen. Im Falle der Methanisierung von CO zeigten Ni-basierte Katalysatoren die höchsten Aktivitäten. Dabei resultierte eine Dotierung des Basismetalls mit einer Reihe von Übergangsmetallen wie Cr, Hf, Y, Ti oder Zr bzw. mit diversen Seltenerdmetallen wie Ce, Ho, Nd oder Sm in einer deutlichen Aktivitätssteigerung gegenüber dem undotierten Ni-Oxid, welches unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Erwärmung aufwies. Entsprechende Materialien sind beispielhaft in Abbildung 2-3 (a) hervorgehoben (Probe 1 – Probe 6). Unter der CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Atmosphäre zeigten einige Verbindungen derselben Katalysatorbibliothek teilweise unerwartete Reaktivitäten. Es ist bekannt, dass typische Methanisierungskatalysatoren auf der Basis von Ni, Ru oder anderen Gruppe VIII-Metallen höhere Umsatzraten während der Solo-Methanisierung von CO<sub>2</sub> im Vergleich zu denen von CO bewirken [44, 45, 60, 74, 185, 186]. Für solche Materialien kann daher eine lineare Korrelation zwischen der Aktivität für die gewünschte Umsetzung von CO und der Reaktivität gegenüber der zu vermeidenden Methanisierung von CO<sub>2</sub> erwartet werden. Vor allem Ce<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> (Probe 1) und Cr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> (Probe 3) zeichneten sich durch ein solches Verhalten aus, indem sie sowohl während der Hydrierung von CO als auch während der Solo-Methanisierung von CO<sub>2</sub> hohe katalytische Aktivitäten aufzeigten. Andere Verbindungen wie beispielsweise Hf<sub>2</sub>Ni<sub>98</sub> (Probe 2) oder Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> (Probe 4) erwiesen sich dagegen als äußerst interessant, da sie lediglich für die gewünschte Umsetzung hohe Reaktivitäten zeigten. Im Gegensatz dazu zeichneten sich verschiedene Ag-basierte Systeme durch ein gegenteiliges Verhalten aus (Probe 7 - Probe 9). Inaktiv für die Solo-Methanisierung von CO unter den gewählten Bedingungen deuten die Erwärmungen unter CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> auf eine entsprechende Aktivität hin. Zur Visualisierung der relativen Reaktivitäten sämtlicher Katalysatorproben unter den verschiedenen Gasatmosphären wurden die jeweiligen Platzierungen während der Solo-Methanisierung von CO mit denen von CO<sub>2</sub> verglichen. Hohe Rankings während der Hydrierung von CO (1, 2, 3, ...) kombiniert mit moderaten bzw. schlechten Platzierungen während der Hydrierung von CO<sub>2</sub> (> 20) wurden als Anzeichen für eine hohe CO-Aktivität und -Selektivität gesehen. Abbildung 2-4 (a) zeigt die entsprechende Auftragung für die in Abbildung 2-3 dargestellten IR-thermografischen Aufnahmen von Katalysatorbibliothek 2. Generell ist ein annähernd linearer Trend zu erkennen, wobei jedoch zahlreiche Punkte oberhalb und unterhalb der 1. Winkelhalbierenden auf eine Vielzahl von Verbindungen mit erhöhten Selektivitäten gegenüber CO (Proben oberhalb der Winkelhalbierenden) bzw. CO<sub>2</sub> (unterhalb der Winkelhalbierenden) hindeuten. Interessante Materialien wie Zr- oder vor allem Hf-dotierte Ni-Oxide (Probe 1 und

Probe 2) können ebenso wie Materialien mit den gegenteiligen Selektivitäten (Probengruppe 4) leicht identifiziert werden. Eine vollständige Auflistung sämtlicher interessanter Verbindungen kann dem Anhang entnommen werden (siehe Abbildung 6-2 bzw. Tabelle 6-17). Abbildung 2-4 (b) beschreibt das Verhalten dotierter Ce- und Co-Oxide unter den verschiedenen Gasatmosphären (Katalysatorbibliothek 4). Im Gegensatz zu den Materialien von Katalysatorbibliothek 2 zeichneten sich die hier untersuchten Stoffe durch eine lineare Korrelation zwischen der Reaktivität gegenüber der Solo-Methanisierung von CO bzw. der von CO<sub>2</sub> aus.



**Abbildung 2-4:** Vergleich der jeweiligen Katalysatorreaktivitäten für die Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub> nach 60 Minuten bei 200 °C anhand der entsprechenden relativen Platzierungen. (a) Katalysatorbibliothek 2, 1: Hf<sub>2</sub>Ni<sub>98</sub>; 2: Zr<sub>2</sub>Ni<sub>98</sub>; 3: Y<sub>2</sub>Ni<sub>98</sub>; 4: Co-, Cr-, Fe- und Cu-dotiertes Ag; (b) Katalysatorbibliothek 4.



Diese Katalysatoren scheinen somit ein klassisches Verhalten vergleichbar mit den in der Literatur beschriebenen Materialien aufzuzeigen. Aus diesem Grund wurden sie – trotz hoher Gesamtumsätze an CO unterhalb von 200 °C – nur bedingt als potentielle Leitverbindungen eingestuft. Eine Übersicht über die verschiedenen Messbedingungen sowie die resultierenden Hits sämtlicher Startbibliotheken kann Tabelle 2-3 entnommen werden. Unter Hits versteht man dabei eine Katalysatorzusammensetzung mit einer hohen Aktivität gegenüber CO bei bzw. unterhalb von 200 °C kombiniert mit einer moderaten respektive geringen Reaktivität gegenüber der unerwünschten Umsetzung von CO<sub>2</sub>.

**Tabelle 2-3: Übersicht über die jeweiligen Messtemperaturen und Hits der unterschiedlichen Startbibliotheken.**

Bibliothek	Reaktionstemperatur [°C]	Hits
1	160; 200; 230	$E_xNi_{100-x}$ mit $E = Ce, Cr$ und $2 \leq x \leq 25$ Mol-%; ( $E_xCe_{100-x}$ mit $E = Ni, Cr$ und $0 \leq x \leq 25$ Mol-%)
2	160; 200; 230	$E_xNi_{100-x}$ mit $E = Y, Ce, Zr, Hf, Cr$ , Seltenerdmetalle und $x = 2$ bzw. 10 Mol-%
3	200; 250; 300	–
4	160; 180; 200; 230	( $E_xCe_{100-x}$ mit $E = V, B, Cs, (Rb, Ge, Zr, Mo)$ und $x = 2$ bzw. 10 Mol-%)
5	180; 200; 230 250; 300	( $E_xFe_{100-x}$ mit $E = Li, Na, K, Rb$ und $x = 2$ bzw. 10 Mol-%)
6	200; 250; 300	( $M_xMg_{100-x}, Rh_xV_{100-x}$ und $Co_xV_{100-x}$ ) mit $M = Co,$ Fe, Ni und $x = 2$ bzw. 6 Mol-%

Die Vermessung zahlreicher binärer Metalloxide der Elemente Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ce und La (Katalysatorbibliotheken 1 und 2) ergab größtenteils dieselben Leitzusammensetzungen, die auch während der Untersuchungen mit den dotierten Ni-Oxiden ( $E_xNi_{100-x}$  mit  $E = Ce$  bzw.  $Cr$ ) entdeckt wurden. Ag- und Mo-basierte Materialien zeigten dagegen selbst bei einer Temperatur von 300 °C lediglich geringe Aktivität für die gewünschte Umsetzung, weshalb sie nicht weiter berücksichtigt wurden (Katalysatorbibliothek 3). Die Dotierung typischer CO-Hydriermetalle wie Fe oder auch Ce resultierte in aktiven Materialien (Katalysatorbiblio-

theiken 4 und 5). Änderungen der Emissivitäten<sup>1</sup> Fe-basierter Verbindungen während der Messung unter CO/H<sub>2</sub> legten jedoch die Vermutung nahe, dass diese Materialien während der Umsetzung irreversibel modifiziert wurden. Mögliche Gründe hierfür sind Redoxprozesse am Katalysator bzw. eine Verkokung der Proben [96, 97, 149, 192]. Ähnliches gilt für einige der dotierten Mg-Oxide von Katalysatorbibliothek 6.

Unter Berücksichtigung aller Auswahlkriterien (CO-Aktivität bei gewünschter Temperatur sowie gleichzeitige Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub>, bibliotheksbezogene Gesamtumsätze bei den unterschiedlichen Messtemperaturen und Änderung der Materialemissivitäten im Laufe der Experimente) wurden folgende Metalloxide als Leitverbindungen der 1. Generation ausgewählt:

- |                                      |                                      |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Zr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> | 5. Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> |
| 2. Ho <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> | 6. Y <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>   |
| 3. Sm <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> | 7. Hf <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>  |
| 4. Cr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> |                                      |

Die während der Hochdurchsatzexperimente erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit entsprechenden literaturbeschriebenen Untersuchungen. So konnten Sabatier und Senderens bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine Erhöhung der CO-Methanisierungsrate über reduziertem Co, Fe oder Ni entdecken [66]. In aktuellen Untersuchungen analysierten Habazki et al. den Einfluss verschiedener ZrO<sub>2</sub>-Polymorphe auf die Methanisierungseigenschaften ZrO<sub>2</sub>-geträgerter Ni-Katalysatoren [70-73]. Dieselbe Forschergruppe entdeckte ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Langzeitstabilität von Ni/ZrO<sub>2</sub> durch den Zusatz von Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [74]. Mehrere Publikationen beschreiben einen positiven Einfluss von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [193] bzw. einer Reihe von Seltenerdmetallen [83, 86, 87] auf die katalytischen Eigenschaften von Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

---

<sup>1</sup> Der Vergleich von IR-Bildern, die vor bzw. nach einer Messung unter Kalibrierbedingungen (in diesem Fall: in strömendem Wasserstoff) aufgenommen wurden, ermöglichte die Visualisierung potentieller Änderungen der Katalysatorproben während der jeweiligen katalytischen Umsetzungen.

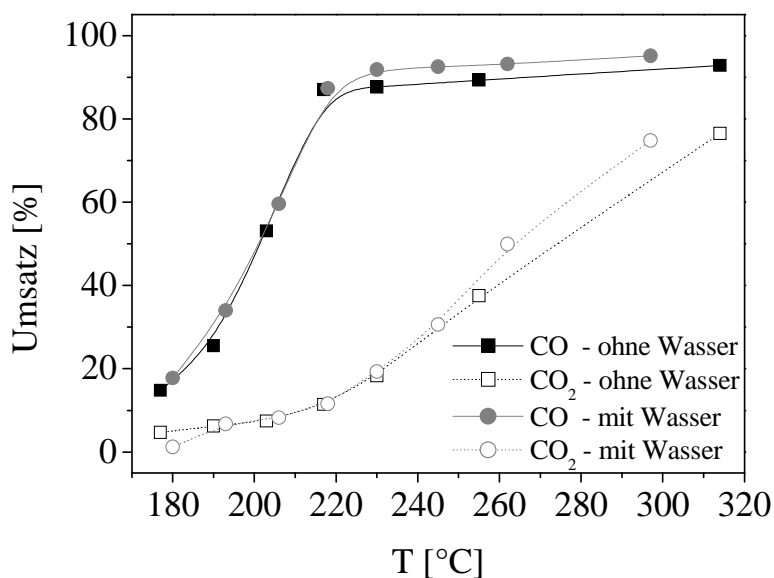
### 2.2.2 Konventionelle Untersuchungen in der 1. Katalysatorgeneration

Zur Validierung der im Hochdurchsatzscreening erhaltenen Ergebnisse wurden ausgewählte Hits der 1. Generation in Analogie zu den Robotersynthesen in einem größeren Maßstab manuell präpariert und konventionell in einem Festbettreaktor vermessen. Detaillierte Informationen zum Aufbau des konventionellen Messstandes sowie zur Durchführung der Versuche können dem Experimentellen Teil in Kapitel 3.2.2 entnommen werden.

#### Bestimmung der Versuchsbedingungen für die Testung im Festbettreaktor

Die Versuchsbedingungen wurden in Anlehnung an das bei der Umicore AG & Co. KG verwendete Verhältnis von Katalysatorgewicht/Volumenstrom gewählt. Standardmäßig wurden 100 mg Katalysator in einer Siebfraktion von 100-200  $\mu\text{m}$  mit 125 mL/min einer vorgemischten Gasmischung, die sämtliche Komponenten mit Ausnahme des Wassers in den gewünschten Verhältnissen enthielt, umgesetzt. Erste Experimente ergaben, dass aufgrund der hohen Exothermie beider konkurrierender Methanisierungen eine Verdünnung des Katalysators mit Quarzsand derselben Siebfraktion (Massenverhältnis Quarzsand/Katalysator = 5/1) zur besseren Temperaturkontrolle nötig war. Daneben wurde der Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  im Reaktionsgemisch auf die katalytische Aktivität sämtlicher konventionell untersuchter Katalysatoren der 1. Generation untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Gasmischung vor dem Reaktor bei Raumtemperatur durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet. Experimente ergaben eine gute Übereinstimmung für den theoretisch berechneten Wert einer mit  $\text{H}_2\text{O}$  gesättigten Gasatmosphäre und dem über Differenzwägung bestimmten Gehalt an Wasser, welches in einer Kühlfalle über einen Zeitraum von mehreren Stunden unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen auskondensiert wurde. Die Konzentration an Wasser lag unter diesen Bedingungen bei ca. 3 Vol.-%. Abbildung 2-5 zeigt exemplarisch den Einfluss von Feuchtigkeit auf die katalytischen Eigenschaften von  $\text{Cr}_{10}\text{Ni}_{90}$ . Man kann erkennen, dass sowohl die Hydrierung von CO als auch die von  $\text{CO}_2$  lediglich geringfügig durch die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  beeinflusst wurden. Eine Erniedrigung der katalytischen Aktivität, wie sie aufgrund der entsprechenden Reaktionsgleichungen zu erwarten wäre (Gleichung 2-1 und Gleichung 2-2), wurde nicht beobachtet. Men et al. erhielten bei ihren Untersuchungen ähnliche Ergebnisse [13]. Etwaige andere negative Einflüsse auf die katalytische Aktivität, die durch den Zusatz von Wasser und durch das somit vorhandene Redoxpaar  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  auftreten können, wurden

ebenfalls nicht gefunden<sup>2</sup>. Stattdessen schien die Anwesenheit von H<sub>2</sub>O einen positiven Effekt auf die Gleichgewichtsumsätze an CO bei erhöhten Temperaturen gehabt zu haben, was auf einer Unterdrückung der umgekehrten Wassergasgleichgewichtsreaktion basieren könnte. Vergleichbare Ergebnisse wurden mit sämtlichen Materialien der 1. Generation gefunden. Diese Resultate legitimierten zum einen die Vernachlässigung des Wassers in den Hochdurchsatzexperimenten und führten zum anderen dazu, dass bei allen folgenden konventionellen Untersuchungen lediglich die mit Wasser angereicherte Gasmischung verwendet wurde.



**Abbildung 2-5:** Einfluss von Wasser in der Eduktgasmischung auf die katalytischen Eigenschaften von Cr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200 µm); Gasfluss: 125 mL/min (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3; z.T. angereichert mit H<sub>2</sub>O). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min H<sub>2</sub> bei 300 °C.

<sup>2</sup> Wasserdampf stellt besonders bei hohen Temperaturen ein starkes Oxidationsmittel dar. Basiert die aktive Phase eines Katalysators auf dem reduzierten Zustand einer bzw. mehrerer Komponenten kann in Abhängigkeit von dem verwendeten Metall, der Temperatur und dem Verhältnis von H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> eine Oxidation stattfinden, die zu einer Desaktivierung des Katalysators führen kann [192]. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass die aktiven Zentren durch adsorbierte Wassermoleküle blockiert werden, was ebenfalls zu einer Desaktivierung des Katalysators führen kann [194].

### Der Referenzkatalysator

Die katalytischen Eigenschaften sämtlicher konventionell präparierter und untersuchter Katalysatoren wurden mit einem Referenzmaterial der Firma Umicore AG & Co. KG verglichen. Dabei handelte es sich um einen typischen Methanisierungskatalysator der chemischen Zusammensetzung Ru/TiO<sub>2</sub> (4 Gew.-%).

Erste Untersuchungen ergaben, dass die katalytische Aktivität dieses Materials stark von der Art der Vorbehandlung respektive der gewählten Reaktionsbedingungen abhängt. Eine thermische Vorbehandlung bei 300 °C in einem Wasserstoffstrom über einen Zeitraum von 2 h, wie sie standardmäßig bei allen Hochdurchsatz- und Strömungsrohrversuchen durchgeführt wurde, resultierte in einer völligen Desaktivierung des Katalysators. Wurde die Verbindung ohne reduktive Vorbehandlung einer mit Wasser angereicherten Gasmischung ausgesetzt, zeigte sie dagegen die erwartete Reaktivität (siehe Abbildung 2-6). Die Umsetzung einer nicht mit Wasser versetzten Gasmischung über einem unkonditionierten Katalysator führte schließlich zu einer drastischen Verschiebung der Reaktivität gegenüber CO zu höheren Temperaturen sowie einer verstärkten Tendenz zu einer zeitlichen Desaktivierung. Diese Experimente zeigten somit eine deutliche Abhängigkeit der Bildung bzw. der Beständigkeit der aktiven Phase von der Anwesenheit von Wasser und somit dem Redoxpaar H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>. Rein reduktive Reaktionsbedingungen resultierten in stärkeren Desaktivierungen des Katalysators als Versuche, bei denen zusätzlich H<sub>2</sub>O in der Reaktionsmischung vorhanden war.

Als mögliche Erklärung für dieses Verhalten können die so genannten SMSI-Effekte (Strong Metal-Support Interaction) angeführt werden. Dieser erstmals von Tauster et al. verwendete Begriff beschreibt eine drastische Änderung der Adsorptionseigenschaften von geträgerten Gruppe VIII-Metallen nach einer Reduktion bei hohen Temperaturen. Charakteristisch dabei ist neben dem Metall im Besonderen auch die Art des Trägers, da es sich hierbei ausschließlich um relativ leicht zu reduzierende Halbleiteroxide wie TiO<sub>2</sub> oder Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> handelt [195]. Als mögliche Gründe für die starken Metall-Träger-Wechselwirkungen werden in der Literatur elektronische Faktoren bzw. meist die Ausbildung einer suboxidischen TiO<sub>x</sub>-Spezies, die die katalytisch aktiven Metallpartikel bedeckt, diskutiert [196-200]. Generell geht die Änderung der Adsorptionseigenschaften meist mit einer Modifikation der katalytischen Eigenschaften einher, welche je nach Art der Umsetzung variiert [196, 199, 201]. Die Hydrierung von CO bzw. CO<sub>2</sub> nimmt dabei eine Sonderstellung ein, da sie die einzige Reaktion ist, bei der die Überführung in den SMSI-Zustand zu einer Erhöhung der Umsatzrate führen kann [198, 199,

202]. Die Ausbildung neuer aktiver Zentren zwischen der Metalloberfläche und einem teilweise reduzierten Ti-Ion, welches in einer suboxidischen Schicht das Metall teilweise bedeckt, könnte zu einer Lockerung der CO-Dreifachbindung und damit zu einer Beschleunigung der dissoziativen Adsorption von CO an der Katalysatoroberfläche führen. Burch und Mitarbeiter beschrieben dies als „interfacial metal support interactions“, ein Effekt, der im SMSI-Zustand auftreten kann, jedoch nicht notwendigerweise daran gebunden ist [203]. Darüber hinaus lassen sich in der Literatur jedoch auch Beispiele für eine deutliche Reduzierung der Reaktivität für die CO<sub>x</sub>-Hydrierung von Ru/TiO<sub>2</sub> im SMSI-Zustand finden [202, 204].

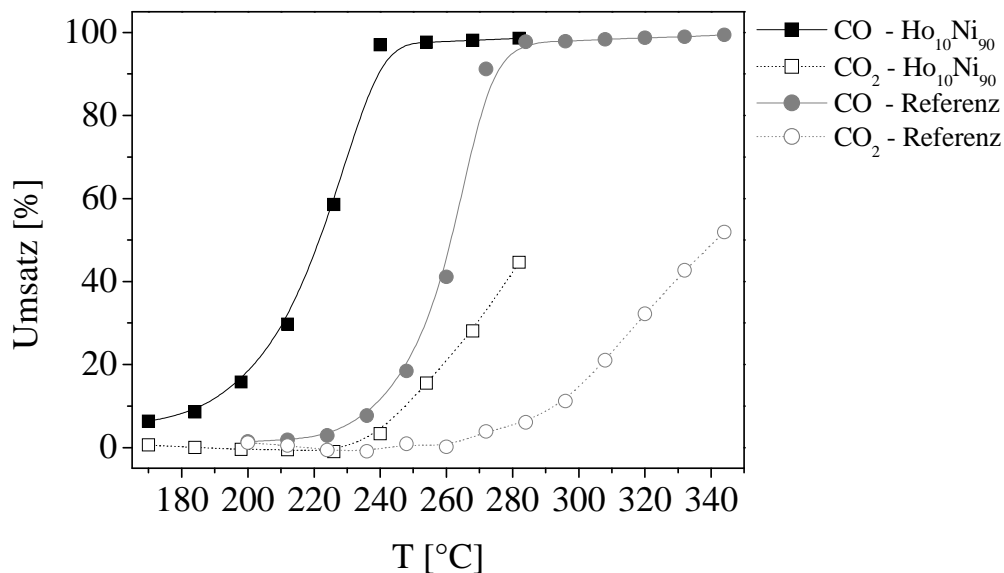
In Analogie dazu könnte eine Bedeckung der aktiven metallischen Ru-Spezies durch eine suboxidische TiO<sub>x</sub>-Schicht zu einer Blockierung der aktiven Zentren und damit einhergehend zu einer Desaktivierung des Referenzkatalysators führen. Obwohl die meisten in der Literatur beschriebenen Überführungen in den SMSI-Zustand höhere Reduktionstemperaturen (typischerweise 500 °C) benötigten, existieren auch Beispiele einer teilweisen Einkapselung des Ru durch TiO<sub>x</sub> nach einer Wasserstoffbehandlung bei 300 °C [205]. Ein Hinweis darauf konnte anhand von temperaturprogrammierten Reduktionsexperimenten mit unterschiedlichen Ru/TiO<sub>2</sub>-Referenzen, welche alle eine starke Abhängigkeit ihrer katalytischen Eigenschaften von der Art der Vorbehandlung respektive der Reaktionsbedingungen aufwiesen, gefunden werden. So zeigten diese Proben bei niedrigen Temperaturen zunächst einen relativ scharfen Wasserstoffverbrauchpeak, der der Reduktion von RuO<sub>2</sub> zu metallischem Ru zuzuordnen ist, während ein kontinuierlicher Wasserstoffverbrauch oberhalb von 250 °C auf so genannten Spillover-Wasserstoff zurückzuführen sein könnte. Dieser am Ru (durch Dissoziation) aktivierte Wasserstoff könnte auf das TiO<sub>2</sub> überspringen und teilweise reduzieren. Gerade Ru/TiO<sub>2</sub> ist für diesen Spillover-Effekt besonders bekannt [61]. Der positive Einfluss von H<sub>2</sub>O im Reaktionsgas könnte durch eine partielle Wiederherstellung des Ru-Partikels bzw. durch eine (teilweise) Unterdrückung der Reduktion des Trägers erklärt werden.

Trotz zahlreicher Bemühungen während der letzten drei Jahrzehnte sind die komplexen Zusammenhänge zwischen thermischer Behandlung in H<sub>2</sub>, Änderung der Adsorptionseigenschaften und deren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften bislang kaum verstanden. Daher wurde entschieden, das Verhalten des Referenzmaterials nicht weiter zu untersuchen und die Resultate, die ohne reduktive Vorbehandlung in einer mit Wasser angereicherten Gasmischung bestimmt wurden, als Vergleichswerte für die in dieser Arbeit entwickelten Materialien zu verwenden (siehe Abbildung 2-6).

### Konventionelle Validierung der Hochdurchsatzergebnisse der 1. Katalysatorgeneration

Entsprechend den Hochdurchsatzmessungen mit den Katalysatorbibliotheken der 1. Generation wurden  $E_xNi_{100-x}$  mit  $E = Zr, Ho, Sm, Cr, Ce, Y$  und  $Hf$  und  $x = 2$  bzw. 10 Mol-% in einem größeren Maßstab synthetisiert und ihre katalytische Aktivität unter den bereits diskutierten Bedingungen mit denen des Referenzmaterials verglichen.

Abbildung 2-6 vergleicht beispielhaft die katalytische Aktivität von  $Ho_{10}Ni_{90}$  mit der des Referenzmaterials. Beide Materialien setzten bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt CO um, während die unerwünschte Methanisierung von  $CO_2$  erst bei höheren Temperaturen – nachdem das CO größtenteils hydriert war – einsetzte. Dieses Verhalten unter den Bedingungen der konkurrierenden Methanisierung von CO bzw. von  $CO_2$  ist typisch für aktive Methanisierungskatalysatoren und kann auf die stärkeren Wechselwirkungen des CO-Moleküls mit der Oberfläche des Katalysators im Vergleich zum  $CO_2$  zurückgeführt werden. So setzen klassische Ru- bzw. Ni-basierte Materialien unter typischen Reformatbedingungen über einen Temperaturbereich von ca. 20-40 °C bevorzugt CO um, während die Hydrierung des Dioxids bei höheren Temperaturen verstärkt einsetzt und damit den Verbrauch von Wasserstoff maßgeblich bestimmt [8-10, 12, 13].



**Abbildung 2-6:** Vergleich der Umsätze an CO und  $CO_2$  über  $Ho_{10}Ni_{90}$  mit denen über dem Referenzkatalysator. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu m$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $CO/CO_2/N_2/H_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $H_2O$ ). Vorbehandlung  $Ho_{10}Ni_{90}$ : 2 h in 100 mL/min  $H_2$  bei 300 °C; Referenz: ohne Vorbehandlung.

Analoge Ergebnisse konnten ebenfalls während der Umsetzung von Gasmischungen mit höheren CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnissen gefunden werden [40, 74]. Darüber hinaus zeigte Ho<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> eine deutlich höhere CO-Aktivität als der Referenzkatalysator bei vergleichbaren Reaktivitäten gegenüber CO<sub>2</sub>. Diese entscheidenden katalytischen Eigenschaften können jedoch schwierig anhand solch etablierter Größen wie Umsatz und Selektivität beschrieben werden, da zum einen die Konzentration an CO<sub>2</sub> deutlich höher ist als die von CO und zum anderen der Umsatz an CO<sub>2</sub> von der CO-Konzentration abhängt. Aus diesem Grund wurde entschieden, sämtliche konventionell ermittelten katalytischen Eigenschaften anhand von drei Temperaturen zu beschreiben, die die entscheidenden Charakteristika der untersuchten Materialien (hohe Aktivität für die Methanisierung von CO kombiniert mit einer geringen Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub>) zusammenfassen:

- $T_{50}^{\text{CO}}$  [°C]: Temperatur, bei der **50 % CO** umgesetzt wurden. Da die in dieser Arbeit verwendete Modellgasmischung einen im Vergleich zu einer realen Reformatzusammensetzung höheren Gehalt an CO aufwies (2 Vol.-% anstatt < 1 Vol.-%), wurde diese Temperatur als unterste mögliche Arbeitstemperatur gewählt. Entsprechende Untersuchungen unter realen Bedingungen in den Laboratorien der Umicore AG & Co. KG rechtfertigten diese Annahme (siehe Abbildung 2-8).
- $T_{10}^{\text{CO}_2}$  [°C]: Temperatur, bei der **10 % CO<sub>2</sub>** umgesetzt wurden. Wegen des exothermen Charakters beider konkurrierender Methanisierungen könnte die Ausbildung von Hotspots in einer weiteren Hydrierung von CO<sub>2</sub> resultieren, was zu einem starken H<sub>2</sub>-Verbrauch führen würde. Daher sind solche Katalysatoren, die über einen weiten Temperaturbereich effektiv CO hydrieren, in dem CO<sub>2</sub> jedoch nur geringfügig umgesetzt wird, von besonderem Interesse. Die Temperaturdifferenz  $T_{10}^{\text{CO}_2} - T_{50}^{\text{CO}}$  wurde zur Beschreibung dieses bevorzugten Arbeitstemperaturbereichs verwendet.
- $T_{20}^{\text{CO}_2}$  [°C]: Temperatur, bei der **20 % CO<sub>2</sub>** umgesetzt wurden. Die Reaktivität eines Katalysators für die Methanisierung von CO<sub>2</sub> oberhalb des optimalen Arbeitstemperaturbereichs wird durch die Temperaturdifferenz  $T_{20}^{\text{CO}_2} - T_{10}^{\text{CO}_2}$  beschrieben.

Da für eine effektive Feinreinigung eines wasserstoffreichen Reformatgemischs mittels Methanisierung neben einer bevorzugten Arbeitstemperatur von 200-250 °C [4, 5] vor allem eine hohe Selektivität für die Umsetzung des CO unerlässlich ist, sollten sich die hier untersuchten Katalysatoren durch eine möglichst kleine  $T_{50}^{\text{CO}}$  und insbesondere durch einen möglichst großen Wert für  $T_{10}^{\text{CO}_2} - T_{50}^{\text{CO}}$  auszeichnen. Ebenso sollte  $T_{20}^{\text{CO}_2} - T_{10}^{\text{CO}_2}$  möglichst groß sein, da dieser Wert als Indikator für die CO<sub>2</sub>-Methanisierungsrate bei hohen Temperaturen dient.



Tabelle 2-4 vergleicht die entsprechenden Werte für alle im Strömungsrohr untersuchten Katalysatoren der 1. Generation mit denen des Referenzkatalysators.

**Tabelle 2-4: Vergleich der konventionellen Ergebnisse der Katalysatoren der 1. Generation mit dem industriellen Referenzmaterial. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min  $\text{H}_2$  bei 300  $^\circ\text{C}$ ; Referenz: ohne Vorbehandlung.**

Katalysator	$T_{50}^{\text{CO}}$ [ $^\circ\text{C}$ ] <sup>a</sup>	$T_{10}^{\text{CO}_2}$ [ $^\circ\text{C}$ ] <sup>b</sup>	$T_{20}^{\text{CO}_2}$ [ $^\circ\text{C}$ ] <sup>c</sup>
Referenz <sup>d</sup>	262	294	307
Zr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	189	227	251
Cr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	202	223	235
Ho <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	222	248	260
Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	225	249	263
Sm <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	232	249	265
Y <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	235	265	283
Hf <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	240	308	331

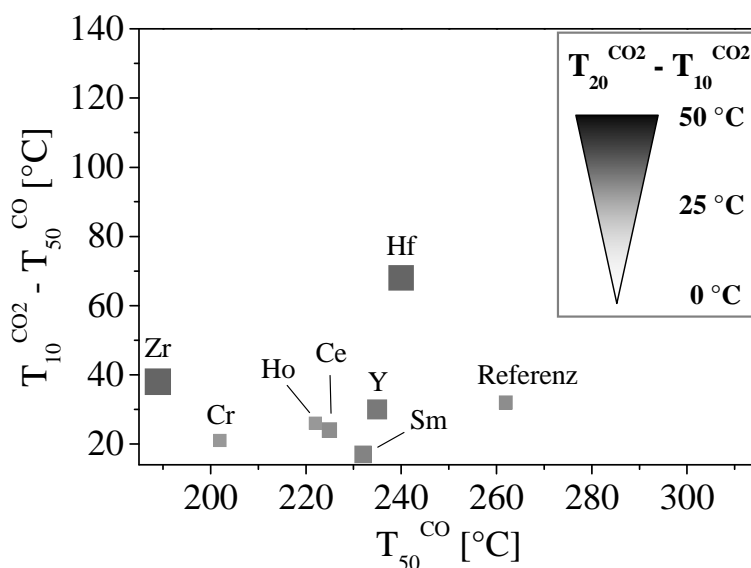
<sup>a</sup> Temperatur, bei der 50 % CO umgesetzt wurden.

<sup>b</sup> Temperatur, bei der 10 % CO<sub>2</sub> umgesetzt wurden.

<sup>c</sup> Temperatur, bei der 20 % CO<sub>2</sub> umgesetzt wurden.

<sup>d</sup> Mittelwert aus 2 Messungen.

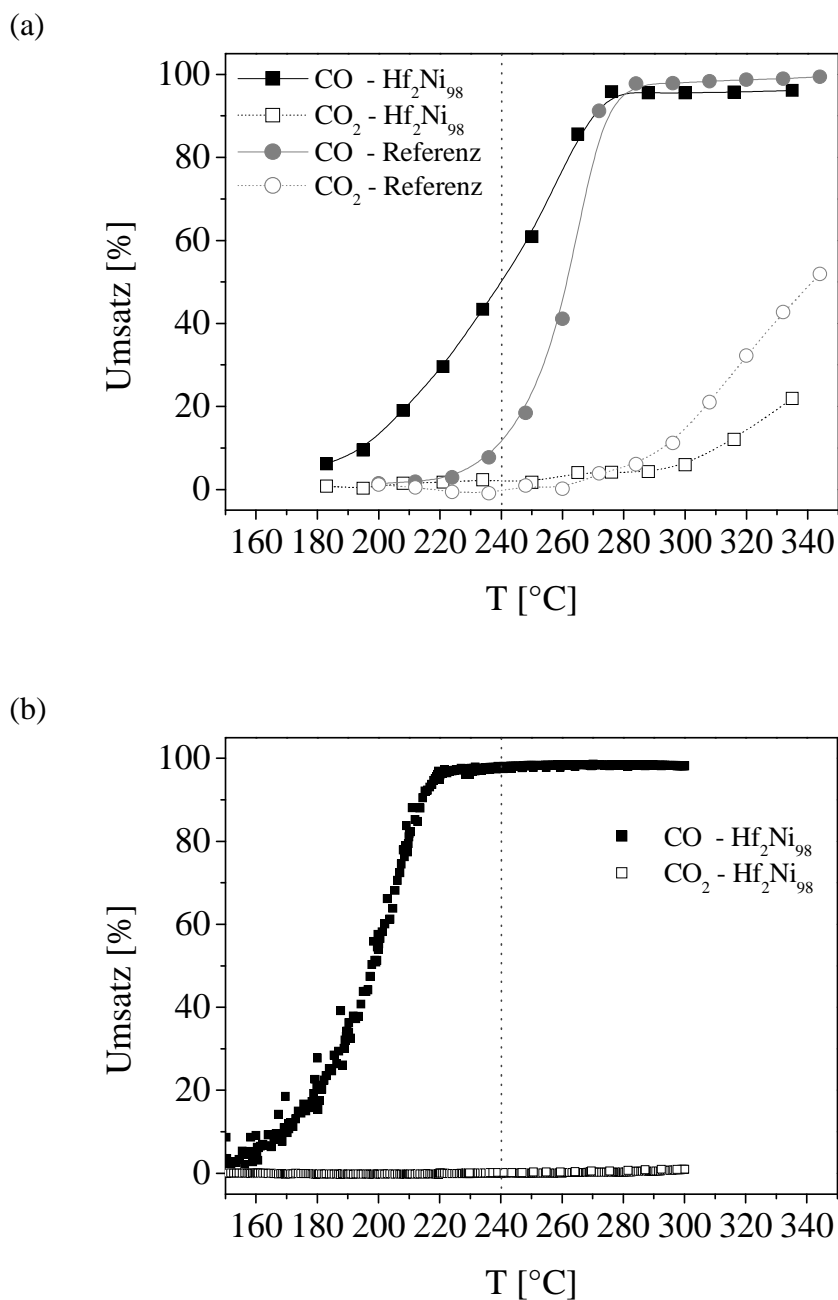
Abbildung 2-7 visualisiert diese Ergebnisse durch Auftragung von  $T_{50}^{\text{CO}}$  gegen die Weite des bevorzugten Arbeitstemperaturbereichs ( $T_{10}^{\text{CO}_2} - T_{50}^{\text{CO}}$ ). Die Temperaturdifferenz  $T_{20}^{\text{CO}_2} - T_{10}^{\text{CO}_2}$  wird anhand der Größe und Farbe der jeweiligen Datenpunkte beschrieben. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle im Hochdurchsatzscreening entdeckten Ni-basierten Materialien im konventionellen Experiment höhere Aktivitäten für die Hydrierung von CO aufzeigten als Ru/TiO<sub>2</sub>. Insbesondere Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> zeichnete sich durch eine besonders hohe Fähigkeit zur Hydrierung von CO aus. Diese Verbindung konnte bereits in den Infrarotmessungen als aktivstes Material identifiziert werden. Neben den relativen Aktivitäten für die Solo-Methanisierung von CO wurden bei der Auswahl der Leitverbindungen zusätzlich die im Hochdurchsatzexperiment bestimmten Reaktivitäten der einzelnen Materialien gegenüber der Hydrierung von CO<sub>2</sub> berücksichtigt. Neben einer Dotierung mit Zr schien insbesondere der Zusatz von Hf die gewünschten Eigenschaften, d.h. eine hohe Aktivität für die Hydrierung von CO kombiniert mit einer moderaten Reaktivität gegenüber der Umsetzung von CO<sub>2</sub>, zu bewirken.



**Abbildung 2-7:** Übersicht über die Ergebnisse der konventionellen Untersuchungen über den binären Katalysatoren der 1. Generation im Vergleich zum Referenzmaterial. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min  $\text{H}_2$  bei 300 °C; Referenz: ohne Vorbehandlung.

Diese Ergebnisse konnten in den konventionellen Messungen bestätigt werden. So zeigte  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  trotz der hohen Aktivität gegenüber CO eine vergleichsweise geringe Reaktivität für die Methanisierung von  $\text{CO}_2$ : Sowohl die Weite des bevorzugten Arbeitsbereichs als auch die Temperaturdifferenz  $T_{20}^{\text{CO}_2} - T_{10}^{\text{CO}_2}$  waren größer als die des Referenzmaterials und die der Cr-, Ho-, Ce-, Sm- oder Y-dotierten Ni-Oxide. Lediglich  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{98}$  verfügte über deutlich höhere Selektivitäten für die Umsetzung von CO. Die Weite des bevorzugten Temperaturfensters war mit knapp 70 °C wesentlich höher als die von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  (~ 40 °C) bzw. die der übrigen Materialien ( $\leq 32$  °C). Abbildung 2-8 (a) zeigt die entsprechenden Umsatzkurven an CO respektive  $\text{CO}_2$  über dem Hf-dotierten Ni-Oxid und vergleicht sie mit den entsprechenden Werten des Referenzkatalysators. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{98}$  im Vergleich zu dem geträgerten Ru-Katalysator durch eine höhere Aktivität gegenüber der Umsetzung des Monoxids sowie durch eine geringe Reaktivität gegenüber der Methanisierung von  $\text{CO}_2$  auszeichnete. Eine Validierung dieser Ergebnisse erfolgte in den Laboratorien der Umicore AG & Co. KG unter realistischen Bedingungen [siehe Abbildung 2-8 (b)]. Auch unter diesen Bedingungen demonstrierte  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{98}$  eine hohe katalytische Aktivität gegenüber CO kombiniert mit einer äußerst moderaten  $\text{CO}_2$ -Methanisierungsreaktivität. Die Verschiebung der CO-Umsätze zu niedrigeren Temperaturen während der Untersuchungen unter industriellen Bedingungen im Vergleich zu den standardmäßig in dieser Arbeit verwendeten Konditionen

kann durch die deutlich geringere Konzentration an CO in der realistischen Reformatmischung erklärt werden.



**Abbildung 2-8:** (a) Vergleich der Umsätze an CO und CO<sub>2</sub> über Hf<sub>2</sub>Ni<sub>98</sub> mit denen über dem Referenzkatalysator. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200 µm); Gasfluss: 125 mL/min (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3; angereichert mit H<sub>2</sub>O). Vorbehandlung Hf<sub>2</sub>Ni<sub>98</sub>: 2 h in 100 mL/min H<sub>2</sub> bei 300 °C; Referenz: ohne Vorbehandlung. (b) Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Umsätze von CO bzw. von CO<sub>2</sub> über Hf<sub>2</sub>Ni<sub>98</sub> unter industriellen Bedingungen: GHSV = 8000/h (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> = 0,27/14,67/10/15,39/59,67).

Darüber hinaus bestätigt der Vergleich der Reaktivität des unterschiedlich vermessenen  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{98}$  die Verwendung von  $T_{50}^{\text{CO}}$  als unterste Grenze für einen möglichen Einsatz: Unter realistischen Bedingungen setzte  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{98}$  bei der entsprechend bestimmten Temperatur ( $T_{50}^{\text{CO}} = 240 \text{ °C}$ ) 98 % CO um, was einem Restgehalt an Kohlenstoffmonoxid von 56 ppm entspricht. Somit konnte gezeigt werden, dass die hier entdeckten Materialien bereits in diesem Entwicklungsstadium die an sie gestellten Anforderungen weitestgehend erfüllten. Neben  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{98}$  wurde ebenfalls  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  unter industriellen Bedingungen untersucht. Die entsprechende Auftragung befindet sich im Anhang (siehe Abbildung 6-5).

Zusammenfassend bedeuten die konventionellen Untersuchungen mit den Katalysatoren der 1. Generation an der Universität des Saarlandes (UdS) bzw. bei der Umicore AG & Co. KG:

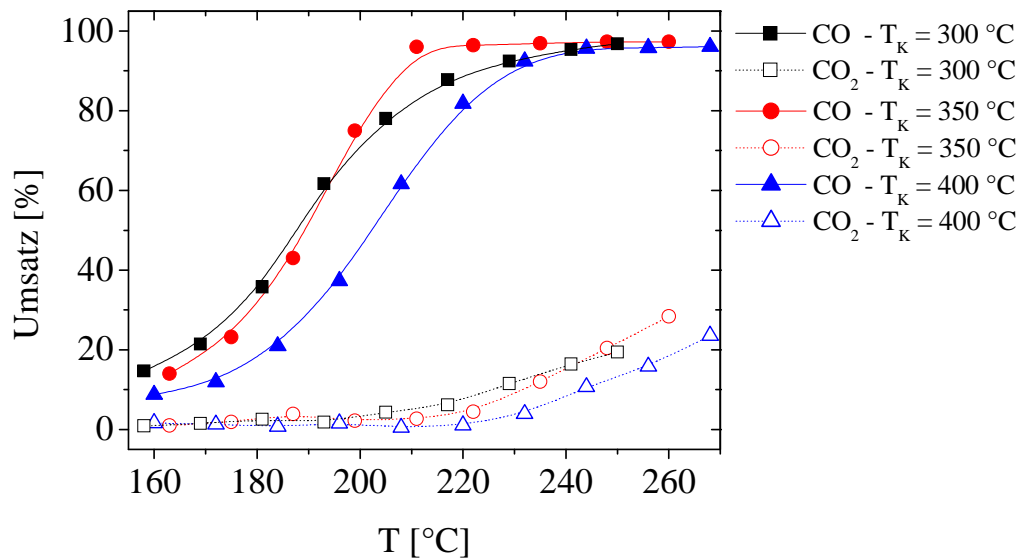
- eine erfolgreiche Validierung der Hochdurchsatzexperimente sowie des gewählten Ansatzes der sequentiellen Analyse beider konkurrierender Reaktionen zur gezielten Entwicklung aktiver und gleichzeitig selektiver CO-Methanisierungskatalysatoren (siehe  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  und  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{98}$ ).
- eine Demonstration des enormen Potentials der hier entdeckten Katalysatoren, die sich im Vergleich zu einem industriellen Methanisierungskatalysator durch eine höhere katalytische Aktivität für die gewünschte Umsetzung kombiniert mit einer vergleichbaren bzw. besseren Selektivität auszeichneten.
- eine Bestätigung der Stabilität der aktiven Phase der in dieser Arbeit entwickelten Materialien gegenüber Feuchtigkeit, da der Wassergehalt in der realistischen Reformmischung ca. fünf Mal größer war als bei den standardmäßigen Messungen.

### **Der Einfluss der Kalzinierstemperatur auf die Struktur und die katalytischen Eigenschaften von $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$**

Neben der Aktivität und der Selektivität für eine bestimmte Umsetzung stellt vor allem auch die Langzeitstabilität eines Katalysators eine entscheidende Eigenschaft für eine potentielle industrielle Anwendung dieses Materials dar. Hohe Desaktivierungsraten würden eine industrielle Nutzung selbst hoch aktiver bzw. selektiver Katalysatoren unmöglich machen. Neben Verkokung und Vergiftungen durch organische Schwefelverbindungen bzw. Schwefelwasserstoff sind vor allem thermisch bedingte Sinterprozesse, bei denen die aktive Oberfläche des Katalysators dramatisch reduziert wird, als Hauptursachen für eine Katalysatordesaktivierung zu nennen [192]. Darum sollte bereits in diesem frühen Entwicklungsstadium der Einfluss der Kalzinierstemperatur auf die katalytischen Eigenschaften anhand des aktivsten Systems

( $Zr_{10}Ni_{90}$ ) analysiert werden. In Analogie zu den Synthesen der entsprechenden Katalysatorbibliotheken wurden die bisher untersuchten binären Ni-Oxide standardmäßig bei 300 °C kalziniert. In Anbetracht der optimalen Arbeitstemperatur des Katalysators, die aus prozesstechnischen Gründen bei ca. 200 °C liegen sollte, scheint diese thermische Behandlung ausreichend hoch gewählt zu sein, um etwaige Desaktivierungen durch Sintervorgänge zu vermeiden. Dennoch besteht gerade bei exothermen Reaktionen die Gefahr, dass es an einzelnen Stellen an der Katalysatoroberfläche zu lokalen Überhitzungen (Hotspots) kommt. Aus diesem Grund ist eine Beständigkeit der katalytischen Eigenschaften dieser Materialien auch oberhalb von 300°C wünschenswert.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kalziniertemperatur auf die katalytischen und strukturellen Eigenschaften von  $Zr_{10}Ni_{90}$  wurde die entsprechende Verbindung bei 300 ( $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 300$  °C]), 350 ( $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 350$  °C]) und 400 °C ( $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 400$  °C]) kalziniert. Diese Materialien wurden konventionell im Strömungsrohrreaktor getestet sowie mittels Röntgendiffraktometrie und  $N_2$ -Physisorptionsmessungen charakterisiert. Abbildung 2-9 beschreibt das katalytische Verhalten der unterschiedlich kalzinierten Ni-Oxide. Es ist deutlich zu erkennen, dass die katalytischen Eigenschaften des bei 300 °C behandelten Katalysators vergleichbar mit denen von  $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 350$  °C] sind.



**Abbildung 2-9:** Einfluss der Kalziniertemperatur auf die katalytischen Eigenschaften von  $Zr_{10}Ni_{90}$ . Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu m$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $CO/CO_2/N_2/H_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $H_2O$ ). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min  $H_2$ .

Lediglich oberhalb einer Reaktionstemperatur von 200 °C zeigte  $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 300$  °C] einen im Vergleich zu  $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 350$  °C] höheren Umsatz an  $CO_2$ , der jedoch mit einem geringeren CO-Umsatz einherging. Eine mögliche Erklärung dafür könnte eine erhöhte Reaktivität der bei 300 °C kalzinierten Probe für die simultan ablaufende umgekehrte Wassergasgleichgewichtsreaktion sein. Im Gegensatz zu dem Katalysatorpaar  $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 300$  °C] und  $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 350$  °C] resultierte eine Erhöhung der Kalziniertemperatur auf 400 °C jedoch in einer deutlichen Abnahme der katalytischen Reaktivität des binären Oxids. So benötigte  $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 400$  °C] eine um ca. 10 °C höhere Temperatur, um die gleichen Umsätze an CO respektive  $CO_2$  zu erhalten, wobei die Selektivität für die Hydrierung des Monoxids (d.h. die Weite des optimalen Arbeitsfensters  $T_{10}^{CO_2} - T_{50}^{CO}$ ) vergleichbar mit der von  $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 300$  °C] und  $Zr_{10}Ni_{90}$  [ $T_K = 350$  °C] war (siehe Tabelle 2-5).

Abbildung 2-10 vergleicht die Röntgenpulverdiffraktogramme der unterschiedlich behandelten Zr-Ni-Oxide. Diese Messungen zeigten bei allen Materialien die Existenz einer kristallinen NiO-Phase (JCPDS: 73-1519). Die bei 350 bzw. 400 °C behandelten Proben verfügten zusätzlich über einen kristallinen Anteil an  $ZrO_2$  (JCPDS: 81-1544). Die Breite der entsprechenden Peaks beider Phasen deutet auf eine geringe Kristallitgröße in sämtlichen  $Zr_{10}Ni_{90}$ -Proben hin. Die Abnahme der Halbwertsbreite der jeweiligen NiO-Peaks beschreibt das Wachstum der Kristallite mit steigender Kalziniertemperatur.

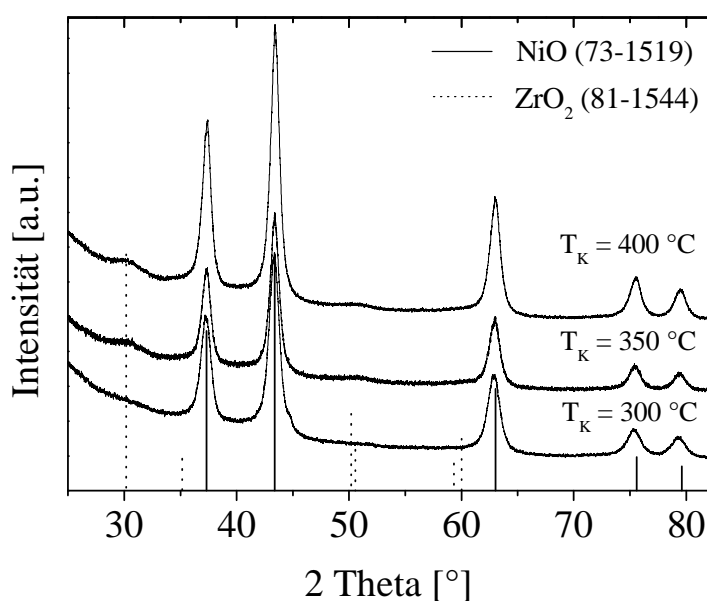


Abbildung 2-10: Einfluss der Kalziniertemperatur auf die Röntgenstruktur von  $Zr_{10}Ni_{90}$ .

Tabelle 2-5 fasst diese Ergebnisse anhand der mittleren Partikeldurchmesser der entsprechenden NiO-Kristallite zusammen, die mittels Rietveld-Verfeinerungen bestimmt wurden. So resultierte eine Erhöhung der Kalziniertemperatur von 300 auf 350 °C in einer Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers von 9,7 (+/- 0,1) nm auf 11,8 (+/- 0,2) nm. Eine thermische Behandlung bei 400 °C ergab einen Anstieg der Partikelgröße auf 12,2 (+/- 0,1) nm.

Diese Temperaturabhängigkeit der Partikelgröße spiegelt sich auch in den entsprechenden Probenoberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ), die mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption gemäß der BET-Methode bestimmt wurden, wider. Obwohl sämtliche  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ -Proben mit  $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$  über relativ hohe Oberflächen verfügten, führte die Kalzinierung bei 400 °C zu einer deutlichen Abnahme der spezifischen Probenoberfläche. Tabelle 2-5 gibt eine Übersicht über den Grad der Sinterung anhand der auf  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  ( $T_{\text{K}} = 300 \text{ °C}$ ) normierten Werte. So verfügte  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  ( $T_{\text{K}} = 350 \text{ °C}$ ) über 98 % und  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  ( $T_{\text{K}} = 400 \text{ °C}$ ) nur über 70 % der Oberfläche von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  ( $T_{\text{K}} = 300 \text{ °C}$ ). Darüber hinaus muss jedoch erwähnt werden, dass die Mikrostruktur von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  nicht bzw. nur geringfügig durch die unterschiedliche Temperaturbehandlung beeinflusst wurde. Die erhaltenen Isothermen stellen klassische Typ IV Isothermen dar. Es handelt sich somit bei allen Materialien um mesoporöse Metalloxide mit ähnlichen Porenradienverteilungen.

**Tabelle 2-5: Einfluss der Kalziniertemperatur von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  auf katalytische und strukturelle Eigenschaften.**

$T_{\text{K}} [\text{°C}]$	$T_{50}^{\text{CO}} [\text{°C}]$	$T_{10}^{\text{CO}_2} - T_{50}^{\text{CO}} [\text{°C}]$	$D_{\text{Partikel}} [\text{nm}]$	$S_{\text{BET}}(T_{\text{K}})/S_{\text{BET}}(T_{\text{K}} = 300 \text{ °C})$
300	189	38	9,7(1)	1
350	190	41	11,8(2)	0,98
400	202	40	12,2(1)	0,70

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Kalziniertemperatur auf die katalytischen und strukturellen Eigenschaften von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  im Bereich von 300 bis 350 °C lediglich marginal war. Eine Erhöhung der Kalzinierbedingungen auf 400 °C resultierte dagegen in einer deutlichen Reduktion der spezifischen Oberfläche und damit einhergehend der katalytischen Aktivität für die Hydrierung von CO und  $\text{CO}_2$ . Aus diesem Grund wurde entschieden, die Kalziniertemperatur für kommende Katalysatorgenerationen auf 350 °C anzupassen, ohne entsprechende Untersuchungen in anderen binären Systemen durchzuführen.

## 2.3 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen in der 2. Katalysatorgeneration

### 2.3.1 Kombinatorische Experimente in der Katalysatorgeneration 2

Die Entdeckung neuer Ni-basierter Materialien mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermografie sowie die konventionelle Bestätigung ihrer katalytischen Eigenschaften in verschiedenen Laboratorien führte zu einer Reihe von vielversprechenden Katalysatoren für die selektive Entfernung von CO aus wasserstoffreichen Gasgemischen. Zur weiteren Verbesserung dieser Materialien wurde das Verhältnis der beiden Metallkomponenten variiert, um die optimale binäre Zusammensetzung zu entdecken. Dazu wurden auf der Katalysatorbibliothek 7 die Gehalte der jeweiligen Dotierelemente (Zr, Hf, Cr, Ce, Y, Ho und Sm) zwischen 0 und 50 Mol-% variiert, wobei die Schrittweite zwischen 1 und 5 Mol-% bei niedrigen Dotierstoffkonzentrationen und 10 Mol-% bei Dotierstoffgehalten oberhalb von 30 Mol-% lag. Allgemein ergaben sich folgende binäre Oxide:  $E_xNi_{100-x}$  mit  $E = Zr, Hf, Cr, Ce, Y, Ho$  bzw.  $Sm$  und  $x = 0, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 25, 30, 40$  und 50 Mol-%. Eine Übersicht mit der genauen Belegung der Katalysatorbibliothek 7 befindet sich im Anhang (siehe Kapitel 6.4). Die Kalzinertemperatur sämtlicher binärer Metalloxide betrug im Gegensatz zu den Ni-basierten Katalysatoren der 1. Generation 350 °C.

Die katalytische Testung der resultierenden Bibliothek erfolgte unter den Standardbedingungen, d.h. zunächst in CO/H<sub>2</sub> gefolgt von CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bei 200 respektive 220 °C. Die Selektion der entsprechenden Leitzusammensetzungen der 2. Katalysatorgeneration basierte vor allem auf einer möglichst hohen katalytischen Aktivität für die Umsetzung von CO. Abbildung 2-11 veranschaulicht exemplarisch den Einfluss des Hf-Gehalts auf die Reaktivität der binären Ni-Katalysatoren während der Methanisierung von CO bei unterschiedlichen Temperaturen sowie nach verschiedenen Reaktionszeiten. Als Maß für die katalytische Aktivität wurde die mittlere Erwärmung einer entsprechenden Probe auf der Katalysatorbibliothek während der Umsetzung in Form des so genannten PerPixel-Wertes gewählt. Dieser von der Auswertungssoftware *IRTestRig* erhaltene Wert kann prinzipiell in eine absolute Temperaturerhöhung umgerechnet werden, worauf an dieser Stelle jedoch verzichtet wurde. Im Falle des Hf-Ni-Systems konnte unter den verschiedenen Bedingungen jeweils eine optimale Hf-Konzentration von 9 Mol-% ermittelt werden.



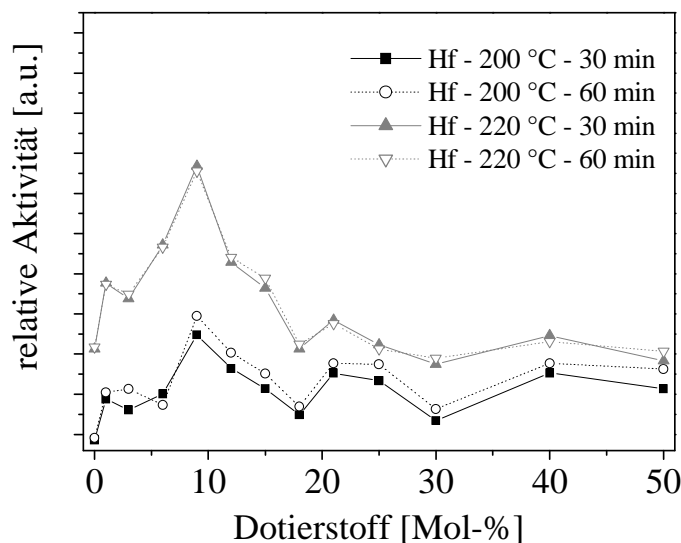


Abbildung 2-11: Einfluss des Hf-Gehalts auf die katalytische Aktivität Ni-basierter Katalysatoren während der Hydrierung von CO bei 200 bzw. 220 °C nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Gesamtfluss: 50 mL/min CO/H<sub>2</sub> = 2/98.

Analoge Auftragungen für die weiteren sechs binären Systeme ergaben folgende Leitzusammensetzungen:

1. Sm<sub>12</sub>Ni<sub>88</sub>
2. Ho<sub>18</sub>Ni<sub>82</sub>
3. Y<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub>
4. Cr<sub>6</sub>Ni<sub>94</sub>
5. Ce<sub>15</sub>Ni<sub>85</sub> und Ce<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>
6. Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> und Zr<sub>21</sub>Ni<sub>79</sub>

Im Gegensatz zu den meisten anderen binären Oxiden zeigten sich während der Vermessung des Ce-Ni-Systems zwei diskrete Aktivitätsmaxima (Ce-Gehalt: 15 und 25 Mol-%), die daher beide als Leitverbindungen gewählt wurden. Prinzipiell besteht jedoch gerade bei der Untersuchung von Ce-haltigen Materialien mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermografie die Gefahr, dass man Änderungen an der Katalysatoroberfläche visualisiert [149]. Ce ist aufgrund seiner besonderen Redox Eigenschaften ein äußerst interessantes Element für verschiedenste Anwendungen in der Katalyse [54]. Doch gerade der relativ leichte Wechsel der Oxidationszustände zwischen Ce<sup>4+</sup> und Ce<sup>3+</sup> kann insbesondere unter reduktiven Bedingungen<sup>3</sup> zu einer Veränderung des Katalysators während der Reaktion führen, die fälschlicherweise als Aktivi-

<sup>3</sup> Kohlenstoffmonoxid stellt im Vergleich zu dem in dieser Arbeit verwendeten Kalibriergas H<sub>2</sub> ein stärkeres Reduktionsmittel für CeO<sub>2</sub> dar [54].

tät interpretiert werden kann. Mögliche Hinweise auf solche so genannten „false positives“ können der bereits zuvor diskutierten Bewertung des Nachbilds unter Kalibrierbedingungen entnommen werden. Zur vollständigen Absicherung sollten solche Materialien dennoch konventionell im Strömungsrohrreaktor untersucht werden. Neben den Ce-Ni-Oxiden zeigte vor allem das Zr-Ni-System ein interessantes Verhalten: So schien die katalytische Aktivität der binären Oxide im Bereich von 10 bis 21 Mol-% Zr kaum von dem Gehalt des Dotierstoffs abhängig zu sein. Die entsprechende Visualisierung befindet sich im Anhang (Abbildung 6-6). Aus diesem Grund wurden auch in diesem binären System mit  $Zr_{10}Ni_{90}$  und mit  $Zr_{21}Ni_{79}$  zwei Leitzusammensetzungen ausgewählt.

### 2.3.2 Konventionelle Untersuchungen in der Katalysatorgeneration 2

Entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise bei der Entwicklung neuer CO-selektiver Methanisierungskatalysatoren wurden die im Hochdurchsatzexperiment entdeckten binären Metalloxide konventionell hergestellt und im Strömungsrohrreaktor vermessen. Darüber hinaus wurde an diesem Punkt der Katalysatorentwicklung die Reproduzierbarkeit der Synthese anhand besonders interessanter Katalysatoren überprüft. Tabelle 2-6 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der konventionellen Untersuchungen mit den Katalysatoren der 1. und 2. Generation sowie dem Referenzkatalysator und dem undotierten Ni-Oxid (Generation 0) anhand des zuvor definierten Satzes an charakteristischen Temperaturen ( $T_{50}^{CO}$ ,  $T_{10}^{CO_2}$  und  $T_{20}^{CO_2}$ ). Prinzipiell zeigte sich, dass die Variation der binären Zusammensetzung lediglich einen geringen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der dotierten Ni-Katalysatoren hatte. So führte die Änderung des Dotierelementgehalts in einigen Fällen zu einer geringfügig verbesserten Leistungsfähigkeit des Katalysators (z.B.  $Hf_9Ni_{91}$  oder  $Y_9Ni_{91}$ ), während sie in anderen Fällen scheinbar keinen (z.B.  $Sm_{12}Ni_{88}$ ) bzw. einen negativen Einfluss (z.B.  $Ho_{18}Ni_{88}$ ) hatte. Dennoch erscheint an dieser Stelle ein Vergleich der katalytischen Reaktivitäten der Verbindungen der 1. Generation mit denen der 2. sehr schwierig bzw. nicht angebracht, da aufgrund der unterschiedlichen Kalziniertemperaturen verschiedene Präparationsmethoden vorliegen. Zwar konnte anhand von  $Zr_{10}Ni_{90}$  gezeigt werden, dass die Erhöhung der Kalzinierbedingungen von 300 auf 350 °C lediglich einen geringen Effekt auf die katalytischen bzw. strukturellen Eigenschaften dieser Verbindung hatte, jedoch wurden die genauen Einflüsse in den anderen Systemen nicht näher untersucht. Aus diesem Grund werden in der weiteren Katalysatoroptimierung nur noch solche Materialien miteinander verglichen, die bei derselben Temperatur präpariert wurden, so dass die Katalysatoren der 1. Generation im Folgenden nicht weiter als Vergleichspunkte für die höheren Generationen dienen werden.

**Tabelle 2-6: Vergleich der konventionellen Ergebnisse der Katalysatoren der 1. und 2. Generation mit einem industriellen Referenzmaterial sowie dem undotierten Ni<sub>100</sub>. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200 µm); Gasfluss: 125 mL/min (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3; angereichert mit H<sub>2</sub>O). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min H<sub>2</sub> bei 300 °C; Referenz: ohne Vorbehandlung.**

Katalysator	Generation	T <sub>K</sub> [°C] <sup>a</sup>	T <sub>50</sub> <sup>CO</sup> [°C] <sup>b</sup>	T <sub>10</sub> <sup>CO<sub>2</sub></sup> [°C] <sup>c</sup>	T <sub>20</sub> <sup>CO<sub>2</sub></sup> [°C] <sup>d</sup>
Referenz <sup>e</sup>	-	-	262	294	307
Zr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	1	300	189	227	251
Zr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> <sup>f</sup>	2	350	198	239	256
Zr <sub>21</sub> Ni <sub>79</sub>	2	350	199	238	258
Ho <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	1	300	222	248	260
Ho <sub>18</sub> Ni <sub>82</sub>	2	350	233	261	272
Cr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	1	300	202	223	235
Cr <sub>6</sub> Ni <sub>94</sub>	2	350	210	240	252
Ce <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	1	300	225	249	263
Ce <sub>15</sub> Ni <sub>85</sub>	2	350	220	249	261
Ce <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub>	2	350	215	242	262
Sm <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	1	300	232	249	265
Sm <sub>12</sub> Ni <sub>88</sub>	2	350	232	252	267
Y <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	1	300	235	265	283
Y <sub>9</sub> Ni <sub>91</sub> <sup>f</sup>	2	350	223	246	259
Hf <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	1	300	240	308	331
Hf <sub>9</sub> Ni <sub>91</sub> <sup>f</sup>	2	350	230	311	342
Ni <sub>100</sub> <sup>g</sup>	0	350	308	334	359

<sup>a</sup> Kalziniertemperatur.

<sup>b</sup> Temperatur, bei der 50 % CO umgesetzt wurden.

<sup>c</sup> Temperatur, bei der 10 % CO<sub>2</sub> umgesetzt wurden.

<sup>d</sup> Temperatur, bei der 20 % CO<sub>2</sub> umgesetzt wurden.

<sup>e</sup> Mittelwert aus 2 Messungen.

<sup>f</sup> Mittelwert aus 3 Synthesen.

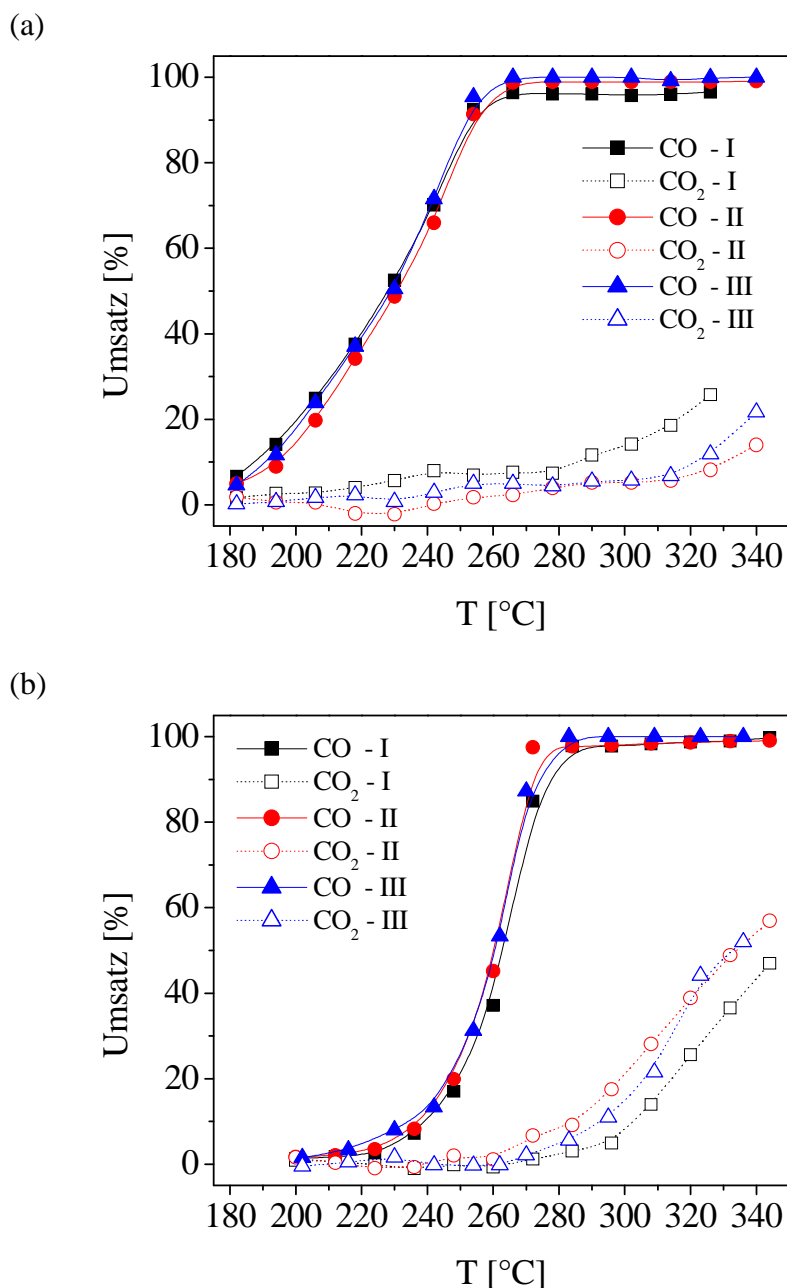
<sup>g</sup> Mittelwert aus 2 Synthesen.

### Die Reproduzierbarkeit der Propionatsynthese

Die Reproduzierbarkeit der Materialien wurde anhand einiger interessanter Katalysatorzusammensetzungen überprüft. Zu diesem Zweck wurden die binären Ni-Oxide  $Zr_{10}Ni_{90}$ ,  $Y_9Ni_{91}$  und  $Hf_9Ni_{91}$  mehrmals synthetisiert und konventionell getestet. Zur Abschätzung etwaiger Mess- bzw. systematischer Fehler wurde ebenfalls dieselbe Charge des industriellen Referenzkatalysators mehrmals vermessen [siehe Abbildung 2-12 (b)]. Abbildung 2-12 (a) zeigt die entsprechenden Umsatzkurven an CO bzw.  $CO_2$  über verschiedenen Reproduktionen von  $Hf_9Ni_{91}$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reaktivität gegenüber CO in allen drei Fällen quasi identisch war. Ein ähnliches Verhalten konnte für die CO-Hydrierfähigkeit des Referenzkatalysators gefunden werden. Die Umsatzkurven an  $CO_2$  weichen jedoch in beiden Fällen z.T. deutlich von denen der anderen Synthesen bzw. Messungen ab. Dieser Sachverhalt lässt folgende Schlüsse zu:

- Mit Hilfe der Propionatsynthese können aktive Katalysatoren reproduzierbar dargestellt werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Untersuchungen zu Co-basierten Katalysatoren, die gemäß derselben Syntheseroute präpariert wurden [189].
- Insbesondere bei höheren Temperaturen sowie bei Katalysatoren mit erhöhter Reaktivität gegenüber  $CO_2$  (siehe Referenz) kann es zu relativ deutlichen Schwankungen im  $CO_2$ -Umsatz kommen. Diese basieren wahrscheinlich auf vereinzelt lokalen Überhitzungen an der Katalysatoroberfläche, an denen die tatsächliche Temperatur deutlich höher ist als im Rest der Schüttung. Aufgrund der starken Abhängigkeit der  $CO_2$ -Reaktivität von der Temperatur kann es an diesen Stellen zu einem immensen Anstieg der  $CO_2$ -Methanisierungsrate kommen, was wiederum zur Freisetzung von Wärme führt. Somit scheint in diesen Fällen nicht die Art des Materials, sondern die Homogenität der Verdünnung des Katalysators mit Quarzsand, die möglichst isotherme Bedingungen kreieren soll, für die Abweichungen verantwortlich zu sein.

Um diesen Einfluss möglichst gering zu halten, wurden im Folgenden sämtliche konventionelle Experimente mindestens zweimal, meistens aber dreimal durchgeführt, um so gemittelte Werte mit den jeweiligen Standardabweichungen zu erhalten. Darüber hinaus konnte die Reaktivität der in dieser Arbeit entwickelten Materialien gegenüber  $CO_2$  in den Folgegenerationen deutlich herabgesenkt werden, wodurch die starke Abhängigkeit des  $CO_2$ -Umsatzes von der Temperatur und damit die Anfälligkeit für deutliche Umsatzschwankungen aufgrund von Hotspotbildung reduziert wurde.



**Abbildung 2-12:** Einfluss der Katalysatortemperatur auf die Umsätze an CO respektive CO<sub>2</sub> über verschiedenen Chargen von Hf<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub> (a) bzw. über dem Referenzkatalysator (b). Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200 μm); Gasfluss: 125 mL/min (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3; angereichert mit H<sub>2</sub>O). Vorbehandlung Hf<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub>: 2 h in 100 mL/min H<sub>2</sub> bei 300 °C; Referenz: ohne Vorbehandlung.

Zusammenfassend wurden folgende Materialien aufgrund ihrer hohen Aktivität bzw. Selektivität gegenüber CO als Leitverbindungen der 2. Katalysatorgenerationen ausgewählt:

1. Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>

2. Zr<sub>21</sub>Ni<sub>79</sub>

3. Hf<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub>

Darüber hinaus wurde aus der Gruppe der übrigen binären Ni-Oxide, deren katalytische Eigenschaften im Großen und Ganzen vergleichbar waren,  $\text{Y}_9\text{Ni}_{91}$  als relativ unbekannter Methanisierungskatalysator ausgewählt.

## 2.4 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen in der 3. Katalysatorgeneration

### 2.4.1 Kombinatorische Experimente in der Katalysatorgeneration 3

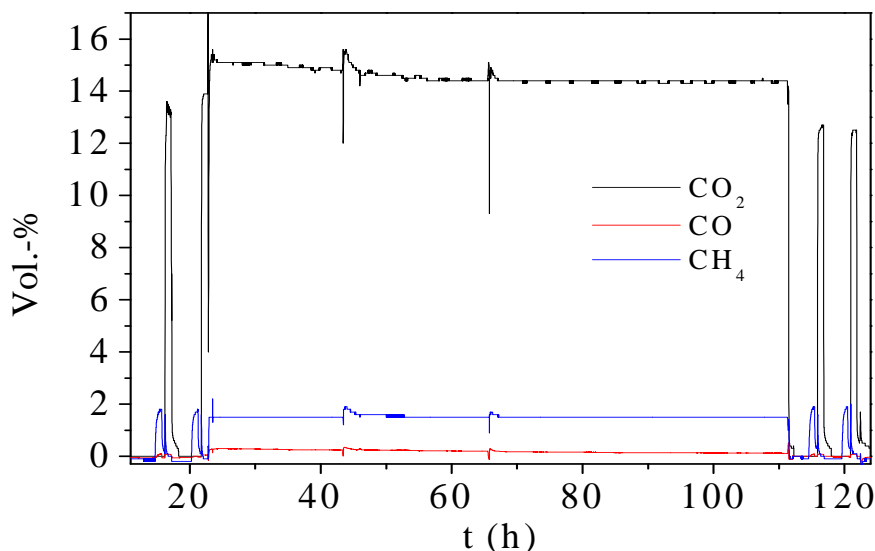
Zur weiteren Optimierung der katalytischen Eigenschaften der entwickelten Materialien wurden die Leitverbindungen der 2. Generation jeweils mit einem von 56 verschiedenen chemischen Elementen dotiert. Sämtliche Dotierstoffe wurden in zwei unterschiedlichen Gehalten zugegeben bis auf die Alkali- bzw. Edelmetalle, die lediglich in der geringeren Konzentration verwendet wurden. Allgemein ergaben sich folgende Verbindungen, die auf zwei Katalysatorbibliotheken verteilt wurden:

- Katalysatorbibliothek 8:  $\text{E}_x\text{Y}_9\text{Ni}_{91-x}$  und  $\text{E}_x\text{Hf}_9\text{Ni}_{91-x}$  mit E = Dotierelement gemäß Abbildung 2-2 und  $x = 2$  bzw. 8 Mol-% (Ausnahme: Alkali- bzw. Edelmetalle).
- Katalysatorbibliothek 9:  $\text{E}_x\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90-x}$  und  $\text{E}_y\text{Zr}_{21}\text{Ni}_{79-y}$  mit E = Dotierelement gemäß Abbildung 2-2 und  $x = 2$  bzw. 7,5 Mol-% und  $y = 2$  bzw. 5 Mol-% (Ausnahme: Alkali- bzw. Edelmetalle).

Eine Übersicht mit der genauen Belegung dieser Bibliotheken kann dem Kapitel 6.4 im Anhang entnommen werden.

Die Testung der katalytischen Eigenschaften dieser Materialien erfolgte mittels der emissivitätskorrigierten IR-Thermografie unter standardmäßigen Bedingungen ( $\text{CO}/\text{H}_2$  gefolgt von  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Selektion neuer Leitverbindungen basierte auf der Aktivität und der Selektivität für die Umsetzung von CO sowie auf der Langzeitstabilität der verschiedenen Verbindungen. Die Möglichkeit einer potentiellen Desaktivierung der hier untersuchten Katalysatoren durch Sinterprozesse während der Reaktion konnte bereits durch eine Anpassung der Kalzinierbedingungen reduziert werden (siehe Kapitel 2.2.2). Dennoch besteht gerade unter den Bedingungen der CO-Hydrierung zusätzlich die Gefahr einer Verkokung des Katalysators. Zu diesem Zweck wurden beide Bibliotheken der 3. Generation über einen Zeitraum von knapp 100 h einer Reformat-ähnlichen Gasmischung ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/15/19/64$ , angereichert mit Wasser bei Raum-

temperatur) ausgesetzt bevor die Reaktivität der verschiedenen Katalysatoren für die Hydrierung von CO bzw. CO<sub>2</sub> in üblicher Weise untersucht wurde. Durch diese Prozedur wurde gewährleistet, dass lediglich solche Materialien selektiert werden, die auch nach einem Zeitraum von mehreren Tagen über eine hohe Reaktivität gegenüber CO kombiniert mit einer geringen CO<sub>2</sub>-Methanisierungsaktivität verfügten. Zur Visualisierung der Gesamtaktivitäten wurden die CO-, CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Gehalte am Rektorausgang während der kompletten Messung aufgezeichnet. Abbildung 2-13 beschreibt die entsprechenden Konzentrationsverläufe, die während der Langzeitmessung mit Katalysatorbibliothek 8 aufgenommen wurden. Prinzipiell kann die Grafik – in Analogie zu dem gesamten Versuch – in drei Teile untergliedert werden. Im ersten Messabschnitt wurden die unterschiedlichen Materialien auf der Bibliothek jeweils bei 200 und 220 °C standardmäßig in CO/H<sub>2</sub> gefolgt von CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> vermessen (bis ~ 22 h). Anschließend wurde das Reaktionsgas auf die Reformat-ähnliche Mischung geschaltet, in der die gesamte Bibliothek mehrere Tage behandelt wurde (bis ~ 112 h). Zuletzt wurde wieder die CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Hydrieraktivität sämtlicher Proben bei 200 respektive 220 °C untersucht (Die Auswahl der Leitverbindungen der 3. Generation basierte schließlich auf diesen Messungen). Es ist deutlich zu erkennen, dass die katalytische Leistungsfähigkeit der gesamten Bibliothek über den kompletten Zeitraum der Langzeitbehandlung nicht abgenommen hat. Sowohl die Gehalte an CO als auch die an CH<sub>4</sub> blieben während der gesamten Messung konstant. Die geringe Abnahme im CO<sub>2</sub>-Signal ist wahrscheinlich auf apparative Schwankungen zurückzuführen, da weder die CO- noch die CH<sub>4</sub>-Werte entsprechende Änderungen aufwiesen. Die zeitweiligen Zu- und Abnahmen in allen drei Gaskonzentrationen (bei ~ 45 h und ~ 65 h) basieren auf einem kurzzeitigen Lufteintritt in das System aufgrund der Auswechslung einer Kühlfalle, die vor den Sensoren angebracht wurde, um das in der Gasmischung enthaltene Wasser weitestgehend auszukondensieren. Darüber hinaus demonstriert auch der Vergleich der jeweiligen Reaktivitäten während der unterschiedlichen Solo-Methanisierungen vor bzw. nach der mehrtägigen Bibliotheksbehandlung die Gesamtstabilität der hier untersuchten Materialbibliothek. Sowohl am Anfang als auch am Ende des entsprechenden Experimentes ergaben sich in der Summe vergleichbare Reaktivitäten in Bezug auf CO bzw. CO<sub>2</sub>. Diese Konstanz in den Gesamtumsätzen deutet darauf hin, dass zumindest ein relativ großer Anteil dieser Verbindungen über eine hohe katalytische Stabilität unter Reaktionsbedingungen verfügt. Analoge Hinweise konnten ebenfalls für die dotierten Zr-Ni-Katalysatoren auf Bibliothek 9 gefunden werden (nicht gezeigt).

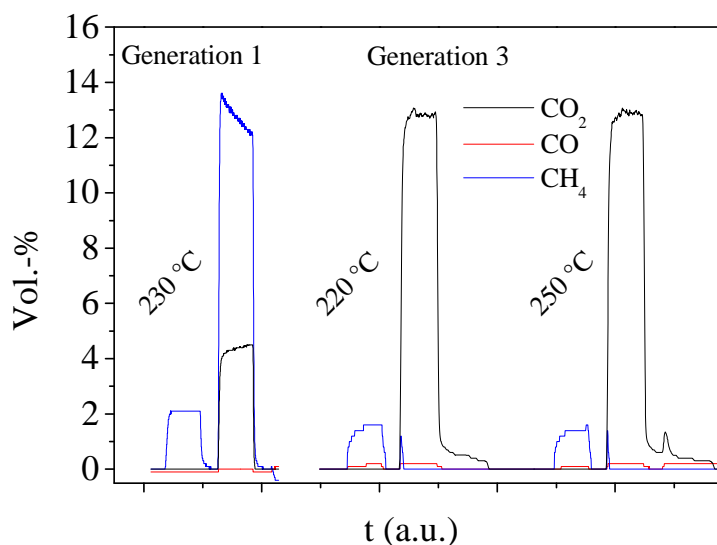


**Abbildung 2-13:** Änderung der Konzentrationen an CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> während des Langzeitversuchs über Katalysatorbibliothek 8. Versuchsbedingungen: Methanisierung von CO (CO/H<sub>2</sub> = 2/98); Methanisierung von CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 13/87). Reformat-ähnliche Gasmischung (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/15/19/64, angereichert mit Wasser) bei einem jeweiligen Gesamtfluss von 50 mL/min. Temperatur während sequentieller CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Hydrierung: 200 und 220 °C. Temperatur während der Behandlung in der Gasmischung: 220 °C.

Diese Visualisierungen der Konzentrationsverläufe am Rektorausgang können aber nicht nur dazu genutzt werden, um Aussagen über die Langzeitstabilität kompletter Katalysatorbibliotheken zu treffen. Vielmehr beschreiben sie auch die aufsummierten Reaktivitäten sämtlicher Materialien gegenüber den unterschiedlichen Kohlenstoffoxiden. Abbildung 2-14 vergleicht die Konzentrationsverläufe der verschiedenen Gaskomponenten während der Vermessung der „Elternbibliothek“ der 1. Generation (Katalysatorbibliothek 2) mit den entsprechenden Werten der Folgegeneration (Katalysatorbibliothek 8). Diese Auftragung verdeutlicht, dass durch die in dieser Arbeit verwendete Strategie der Variation und Selektion – basierend auf den zuvor diskutierten Selektionskriterien gemäß Aktivität und Selektivität für CO – die Gesamtreaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> bei ähnlicher CO-Aktivität drastisch abgenommen hat: Während die Materialien der 1. Generation bei 230 °C erhebliche Anteile des CO<sub>2</sub> methanisierten, war der entsprechende Gesamtumsatz über Katalysatorbibliothek 8 selbst bei 250 °C nur marginal. Dies spricht dafür, dass bereits die 3. Katalysatorgeneration aus einer Vielzahl hochselektiver CO-Methanisierungskatalysatoren bestand, die im völligen Gegensatz zu literaturbeschriebenen Systemen selbst unter den Bedingungen der Solo-Methanisierung lediglich hohe Reaktivitäten für die gewünschte Umsetzung besitzen. Vergleichbare Resultate mit der Bibliothek 9

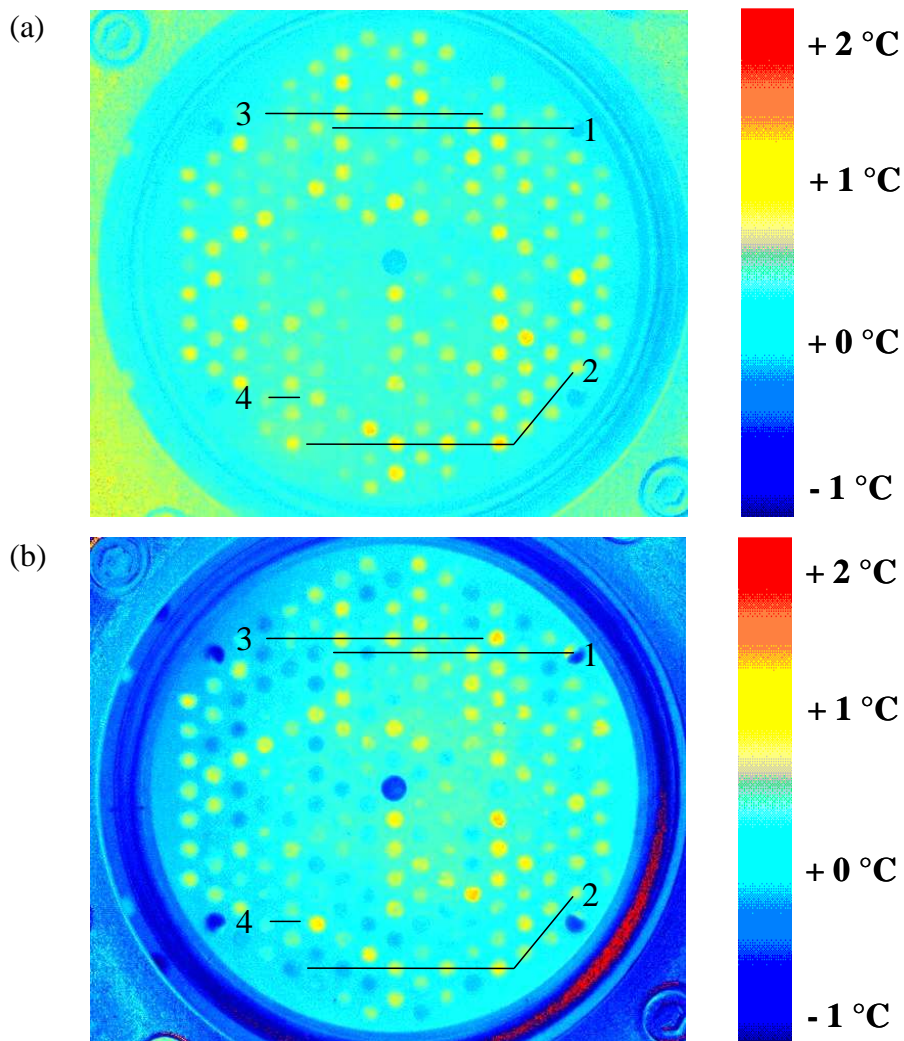


wiesen ebenfalls auf eine drastische Reduktion der CO<sub>2</sub>-Hydrieraktivität dieser ternären Katalysatoren im Vergleich zu den Materialien der 1. Generation hin.



**Abbildung 2-14:** Vergleich der Konzentrationsverläufe an CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> während der Solo-Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub> über Katalysatorbibliothek 2 (Generation 1) und Katalysatorbibliothek 8 (Generation 3) bei unterschiedlichen Temperaturen. Versuchsbedingungen: Methanisierung von CO (CO/H<sub>2</sub> = 2/98); Methanisierung von CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 13/87) bei einem jeweiligen Gesamtfluss von 50 mL/min.

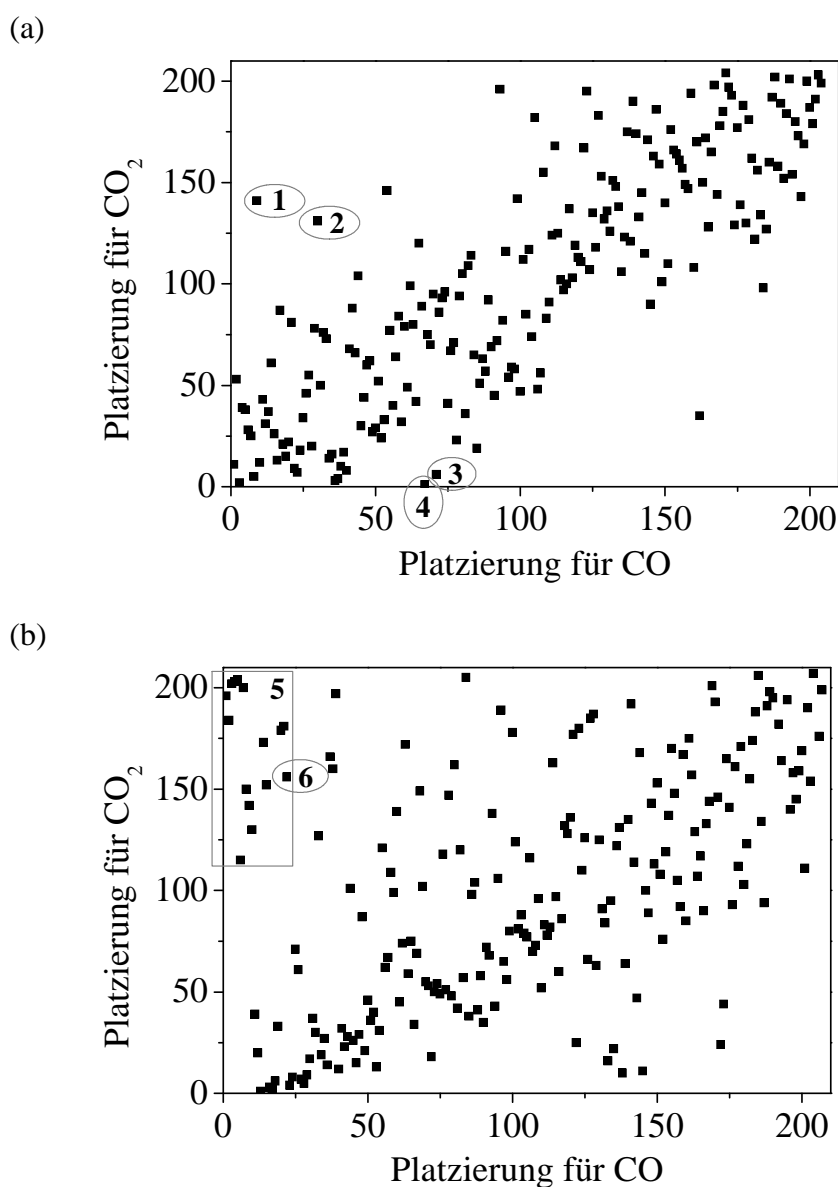
Diese deutliche Abschwächung der Gesamtreaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> der beiden Bibliotheken der 3. Generation im Vergleich zu den entsprechenden Katalysatoren der 1. Generation spiegelt sich ebenfalls in den entsprechenden IR-thermografischen Aufnahmen wider. Während die absoluten Erwärmungen auf der Katalysatorbibliothek 2 aufgrund der vergleichsweise hohen CO<sub>2</sub>-Gehalte und -Umsätze deutlich höher waren als während der Umsetzung von CO (vergleiche Abbildung 2-3), waren die reaktionsbedingten Temperaturerhöhungen über den Bibliotheken 8 und 9 unter CO/H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> vergleichbar. Abbildung 2-15 verdeutlicht dies anhand der emissivitätskorrigierten Infrarotaufnahmen, die während der Methanisierung von CO (a) bzw. von CO<sub>2</sub> (b) bei 200 °C über Katalysatorbibliothek 9 aufgenommen wurden. In Analogie zu den Modifizierungen der 1. Katalysatorgeneration konnten anhand dieser Messungen verschiedene Dotierelemente identifiziert werden, die scheinbar selektivitätssteigernd auf den Zr-Ni-Katalysator wirken. Ru<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (Probe 1) bzw. Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (Probe 2) zeigten beispielsweise hohe Aktivitäten für die Hydrierung von CO, jedoch keine für die Methanisierung von CO<sub>2</sub>. Eine Modifikation des binären Systems mit größeren Mengen an Tm (Proben 3 und 4) schien dagegen eine konträre Wirkung zu haben.



**Abbildung 2-15: IR-thermografische Aufnahme von Katalysatorbibliothek 9 nach 60 Minuten bei 200 °C.**  
 (a) Methanisierung von CO (CO/H<sub>2</sub> = 2/98); (b) Methanisierung von CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 13/87). Gesamtfluss jeweils 50 mL/min. 1: Ru<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub>; 2: Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub>; 3: Tm<sub>5</sub>Zr<sub>21</sub>Ni<sub>84</sub>; 4: Tm<sub>7,5</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>82,5</sub>.

Vergleiche der relativen Platzierungen unter den verschiedenen Gasmischungen wurden verwendet, um die unterschiedlichen Reaktivitäten sämtlicher Katalysatoren der 3. Generation zu visualisieren. Abbildung 2-16 zeigt die entsprechenden grafischen Darstellungen für die Untersuchungen mit Katalysatorbibliothek 9 (a) und Katalysatorbibliothek 8 (b), wobei beide Grafiken die katalytischen Eigenschaften nach jeweils 60 Minuten Reaktion bei 200 °C nach einer mehrtägigen Behandlung der gesamten Bibliothek in einer CO-, CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-haltigen Gasmischung beschreiben. So zeichneten sich vor allem die bereits anhand der IR-thermografischen Aufnahmen diskutierten Ru<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> und besonders Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (Abbildung 2-15 und Abbildung 2-16, Probe 1 und Probe 2) durch die gewünschten Eigenschaften aus. Beide Proben erreichten gute relative Platzierungen während der Solo-Methanisierung von

CO kombiniert mit schlechten Rankings während der Hydrierung von  $\text{CO}_2$ . In Analogie dazu konnten ebenfalls die bereits zuvor erwähnten Tm-modifizierten Zr-Ni-Katalysatoren als Materialien mit gegenteiligen Reaktivitäten identifiziert werden (Abbildung 2-16, Probe 3 und Probe 4). Im Falle der dotierten Y-Ni- bzw. Hf-Ni-Oxide konnte ebenfalls eine Gruppe von äußerst interessanten Materialien entdeckt werden.



**Abbildung 2-16:** Vergleich der jeweiligen Katalysatorreaktivitäten für die Methanisierung von CO bzw. von  $\text{CO}_2$  nach 60 Minuten bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  anhand der entsprechenden relativen Platzierungen. (a) Katalysatorbibliothek 9; (b) Katalysatorbibliothek 8. 1:  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ ; 2:  $\text{Ru}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ ; 3:  $\text{Tm}_5\text{Zr}_{21}\text{Ni}_{84}$ ; 4  $\text{Tm}_{7,5}\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{82,5}$ ; 5:  $\text{D}_2\text{E}_9\text{Ni}_{89}$  mit  $\text{D} = \text{Re}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Rh}, (\text{Pd}, \text{Au})$ ;  $\text{E} = \text{Y}$  und  $\text{Hf}$ ; 6:  $\text{Ti}_8\text{Hf}_9\text{Ni}_{83}$ .

Wie in Abbildung 2-16 (b) beschrieben, resultierte eine Dotierung dieser binären Systeme mit Re, Ru, Pt oder Rh (z.T. auch Pd oder Au) in einer drastischen Reduktion der relativen Reaktivität für die Solo-Methanisierung von CO<sub>2</sub>, wobei die guten bis sehr guten Platzierungen während der Hydrierung von CO für eine hohe Aktivität gegenüber der gewünschten Umsetzung sprechen. Diese Entdeckung war äußerst überraschend, da zum einen eine Modifikation des reinen Ni-Oxids in der 1. Generation mit den entsprechenden Metallen weder die Aktivität noch die Selektivität der Materialien verbesserte. Zum anderen sind die meisten dieser Elemente selbst bekannt für ihre Methanisierungsaktivität weshalb eher eine aktivitäts- als selektivitätssteigernde Wirkung erwartet werden konnte. Darüber hinaus zeichnete sich ebenfalls Ti<sub>8</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>83</sub> (Abbildung 2-16 (b), Probe 6) als einzige ternäre Verbindung ohne Dotierelemente aus den Gruppen VII – VIII durch vergleichbare Eigenschaften aus. Eine vollständige Auflistung sämtlicher interessanter Verbindungen beider Katalysatorbibliotheken befindet sich im Anhang (siehe Abbildung 6-3 bzw. Tabelle 6-18 sowie Abbildung 6-4 bzw. Tabelle 6-19).

Zusammenfassend wurden folgende Materialien als Leitverbindungen der 3. Katalysatorgenerationen ausgewählt:

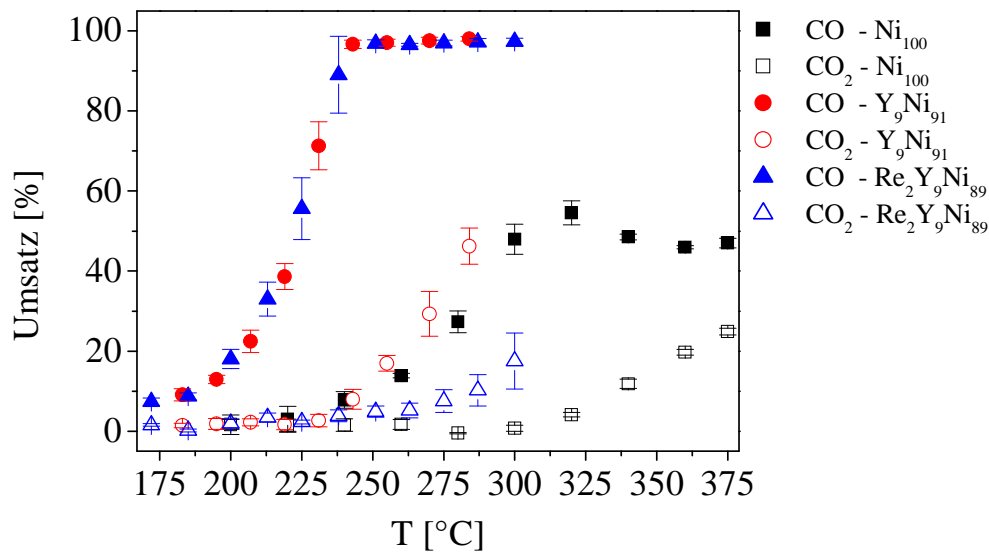
1. Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub>
2. Re<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>
3. Pt<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>
4. Re<sub>2</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>
5. Ti<sub>8</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>83</sub>

## 2.4.2 Konventionelle Untersuchungen in der Katalysatorgeneration 3

### Standardmäßige Tests

Zur Validierung der Hochdurchsatzexperimente mit den Katalysatorbibliotheken 8 und 9 wurden die ausgewählten Leitverbindungen in einem größeren Maßstab synthetisiert und anschließend standardmäßig im Strömungsrohrreaktor getestet.

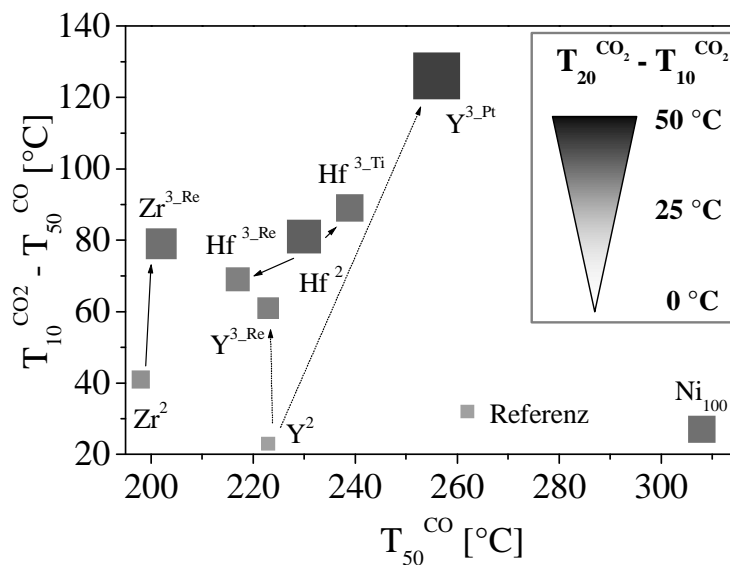
Abbildung 2-17 zeigt beispielhaft die entsprechenden Umsatzkurven an CO und CO<sub>2</sub> über Re<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>. Darüber hinaus verdeutlicht diese Grafik die kontinuierliche Verbesserung der katalytischen Eigenschaften im Verlauf des Optimierungsprozesses, indem sie die Umsätze an CO bzw. an CO<sub>2</sub> über dem ternären System mit denen über dem binären Y<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub> (Generation 2) bzw. dem undotierten Basiselement (Generation 0) vergleicht.



**Abbildung 2-17:** Einfluss der Dotierstoffe auf die katalytischen Eigenschaften Ni-basierter Methanisierungskatalysatoren ( $\text{Ni}_{100}$ : Mittelwert aus 2 Synthesen;  $\text{Y}_9\text{Ni}_{91}$  und  $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$ : Mittelwert aus 3 Synthesen). Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min  $\text{H}_2$  bei 300  $^\circ\text{C}$ .

$\text{Ni}_{100}$  zeichnete sich generell durch eine zu geringe katalytische Aktivität für eine potentielle Anwendung zwischen 200 und 250  $^\circ\text{C}$  aus. Zusätzlich konnten über dem untersuchten Temperaturbereich keine hohen Umsätze an Kohlenstoffmonoxid über  $\text{Ni}_{100}$  erreicht werden, was auf eine Überlagerung der beiden konkurrierenden Methanisierungsreaktionen und/oder der umgekehrten Wassergasgleichgewichtsreaktion zurückzuführen ist. Eine Dotierung dieses Materials mit 9 Mol-% Y resultierte in einer deutlichen Verbesserung der katalytischen Eigenschaften. Unter den hier untersuchten Bedingungen der konkurrierenden Methanisierung demonstrierte diese Verbindung das typische Verhalten von aktiven Methanisierungskatalysatoren, d.h.  $\text{Y}_9\text{Ni}_{91}$  setzte bei niedrigen Temperaturen zunächst bevorzugt CO und bei höheren Temperaturen, bei denen das Monoxid weitestgehend hydriert war, zusätzlich  $\text{CO}_2$  um. Eine weitere Dotierung dieses Materials mit 2 Mol-% Re bewirkte eine deutliche Abnahme der Reaktivität des Y-Ni-Katalysators gegenüber  $\text{CO}_2$  bei einer vergleichbaren Aktivität für die Hydrierung von CO. Diese Ergebnisse spiegeln den während der Hochdurchsatzexperimente generell beobachteten Trend der drastischen Abnahme der Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$  wider. Vergleichbare Ergebnisse konnten ebenfalls bei den anderen Katalysatoren der 3. Generation gefunden werden.

Abbildung 2-18 fasst die Entwicklung der katalytischen Eigenschaften über die verschiedenen Generationen anhand der in Kapitel 2.2.2 eingeführten Visualisierung der charakteristischen Größen  $T_{50}^{\text{CO}}$ ,  $T_{10}^{\text{CO}_2}$  und  $T_{20}^{\text{CO}_2}$  zusammen. Die Beschriftung der verschiedenen Proben der 2. respektive 3. Katalysatorgeneration erfolgt durch eine Kennzeichnung der jeweiligen zweiten Metallkomponente. Die hochgestellten Zusätze codieren die entsprechende Generationsnummer sowie ein unter Umständen verwendetes drittes chemisches Element.  $Y^{3-Pt}$  beschreibt beispielsweise das Pt-Y-dotierte Ni-Oxid der 3. Generation ( $\text{Pt}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$ ).



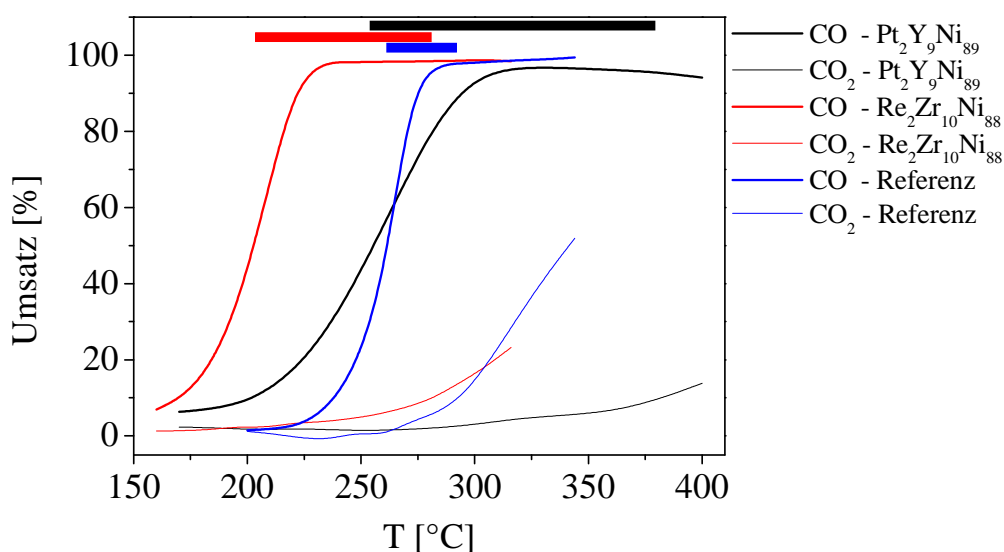
**Abbildung 2-18:** Ergebnisse der konventionellen Experimente mit Katalysatoren der 3. Generation im Vergleich zu den entsprechenden Materialien der 2. bzw. 0. Generation sowie zum Referenzmaterial. Referenz: Mittelwert aus 2 Messungen;  $\text{Ni}_{100}$  und  $\text{Pt}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$  ( $Y^{3-Pt}$ ): Mittelwert aus 2 Synthesen;  $\text{Y}_9\text{Ni}_{91}$  ( $Y^2$ ),  $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$  ( $Y^{3-\text{Re}}$ ),  $\text{Hf}_9\text{Ni}_{91}$  ( $\text{Hf}^2$ ),  $\text{Ti}_8\text{Hf}_9\text{Ni}_{83}$  ( $\text{Hf}^{3-\text{Ti}}$ ),  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  ( $\text{Zr}^2$ ) und  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  ( $\text{Zr}^{3-\text{Re}}$ ): Mittelwert aus 3 Synthesen;  $\text{Re}_2\text{Hf}_9\text{Ni}_{89}$  ( $\text{Hf}^{3-\text{Re}}$ ): Mittelwert aus 4 Synthesen. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min  $\text{H}_2$  bei 300 °C; Referenz: ohne Vorbehandlung.

Offensichtlich führte die Dotierung des unreaktiven und unselektiven  $\text{Ni}_{100}$  mit Hf, Y und vor allem Zr zu einer deutlichen Steigerung der Reaktivität gegenüber CO, was sich in einer Reduzierung von  $T_{50}^{\text{CO}}$  von ca. 310 °C für das undotierte Basiselement auf 200-230 °C für die binären Systeme widerspiegelte. Damit zeichneten sich bereits diese Katalysatoren durch eine im Vergleich zum industriellen Referenzmaterial höhere Aktivität für die Hydrierung von CO aus. Dabei verfügten sowohl die Y- als auch die Zr-modifizierte Materialien über ähnlich

hohe Reaktivitäten gegenüber  $\text{CO}_2$  wie Ru/TiO<sub>2</sub>. Eine Dotierung dieser Verbindungen mit jeweils 2 Mol-% Re resultierte in einer deutlichen Abnahme der  $\text{CO}_2$ -Hydrierfähigkeit bei vergleichbarer Aktivität gegenüber CO. Diese Modifikation führte zu einer Erweiterung des bevorzugten Arbeitsbereiches ( $T_{10}^{\text{CO}_2} - T_{50}^{\text{CO}}$ ) von ca. 25 °C auf fast 60 °C für Y<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub> bzw. von ungefähr 40 °C auf 80 °C für Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>. In Analogie dazu konnte ebenfalls eine beachtliche Vergrößerung der Temperaturdifferenz  $T_{20}^{\text{CO}_2} - T_{10}^{\text{CO}_2}$  bei den Materialien der 3. Generation festgestellt werden. Ein ähnlicher Effekt resultierte aus der Dotierung von Y<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub> mit 2 Mol-% Pt. Übereinstimmend mit dem während der Hochdurchsatzmessungen identifizierten Einfluss von Re bzw. Pt als dritte Komponente in den entsprechenden Ni-basierten Systemen resultierte eine Modifizierung von Y<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub> mit 2 Mol-% Pt in einer enormen Verringerung der Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$  unter konventionellen Bedingungen. Dieser Katalysator verfügte mit einer Weite von > 125 °C über den mit Abstand größten Arbeitstemperaturbereich. Ein  $\text{CO}_2$ -Umsatz von 20 % wurde unterhalb von 400 °C nicht erreicht, weshalb  $T_{20}^{\text{CO}_2} - T_{10}^{\text{CO}_2}$  lediglich abgeschätzt werden konnte. Neben dem äußerst weiten Temperaturfenster ( $T_{10}^{\text{CO}_2} - T_{50}^{\text{CO}}$ ) zeigte Pt<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> jedoch auch eine im Vergleich zum undotierten Y<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub> geringere Aktivität für die Hydrierung von CO, obwohl die entsprechende Platzierung während den Infrarotmessungen auf eine hohe Reaktivität hindeutete. Generell führen unterschiedliche Strömungsverhältnisse bei den verschiedenen Testverfahren (Überströmung im Hochdurchsatzexperiment vs. Durchströmung im konventionellen Katalysatorstest) sowie etwaige Einflüsse der Position eines Materials auf der Katalysatorbibliothek, die bei hohen Umsätzen mit Konzentrationsgradienten korrelieren können, dazu, dass bestimmte – im Hochdurchsatzexperiment gefundene – Aktivitätsreihenfolgen konventionell nicht exakt reproduziert werden können. In diesem Fall waren zusätzlich die Unterschiede in den aufgezeichneten Temperaturerhöhungen während der Methanisierung von CO z.T. lediglich marginal. Darüber hinaus basierte die Auswahl der entsprechenden Leitverbindungen auf den katalytischen Eigenschaften nach mehreren Tagen unter Reaktionsbedingungen. Die konventionellen Untersuchungen mit den dotierten Hf-Ni-Verbindungen der 3. Generation lieferten ähnliche Resultate. Die Hochdurchsatzmessungen mit Katalysatorbibliothek 8 wiesen auf eine im Vergleich zum undotierten Hf<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub> erhöhte CO-Aktivität und –Selektivität von Re<sub>2</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> und Ti<sub>8</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>83</sub> hin, die konventionell jedoch nur bedingt bestätigt werden konnten. Eine Dotierung mit 2 Mol-% Re resultierte zwar in einer deutlichen Steigerung der CO-Methanisierungsaktivität ( $T_{50}^{\text{CO}}$  konnte durch die Modifikation um ca. 15 °C auf 217 °C reduziert werden). Auf der anderen Seite führte die Dotierung aber auch zu einer geringen Zunahme der Reaktivität gegenüber der Um-

setzung von Kohlenstoffdioxid. Die Zugabe von 8 Mol-% Ti hatte gegenteilige Auswirkungen auf die Aktivität respektive Selektivität von  $\text{Hf}_9\text{Ni}_{91}$ .

Abbildung 2-19 verdeutlicht die Überlegenheit der durch gezieltes Dotieren entwickelten Katalysatoren anhand eines Vergleichs der Umsätze an CO respektive  $\text{CO}_2$  über den bis dato aktivsten ( $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ ) sowie selektivsten ( $\text{Pt}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$ ) Katalysatoren mit denen des Referenzkatalysators. Insbesondere die Visualisierung des bevorzugten Arbeitsfensters (zwischen  $T_{50}^{\text{CO}}$  und  $T_{10}^{\text{CO}_2}$ ) in Form von Balken in den Farben der jeweiligen Umsatzkurven am oberen Rand der Grafik zeigt, dass die in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren durch ihr drastisches Abweichen vom klassischen Verhalten (vgl. Referenzkatalysator) ideal für die an sie gestellten Anforderungen sind. Auffällig ist jedoch, dass die Gleichgewichtsumsätze an CO über  $\text{Pt}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$  (vor allem oberhalb von 320 °C) deutlich niedriger sind als die über den beiden anderen Materialien. Ein möglicher Grund dafür könnte der wesentlich höhere Einfluss des Wassergasgleichgewichts in diesem Temperaturbereich sein.



**Abbildung 2-19: Vergleich der Umsätze an CO und  $\text{CO}_2$  über  $\text{Pt}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$  bzw.  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  mit denen über dem Referenzkatalysator. Referenz: Mittelwert aus 2 Messungen;  $\text{Pt}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$ : Mittelwert aus 2 Synthesen;  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ : Mittelwert aus 3 Synthesen. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min  $\text{H}_2$  bei 300 °C; Referenz: ohne Vorbehandlung.**



## **Untersuchungen zur Beständigkeit von $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ bei der Umicore AG & Co. KG**

Neben einer hohen Aktivität und Selektivität für eine gewünschte Umsetzung stellt vor allem die Langzeitstabilität dieser Eigenschaften ein entscheidendes Kriterium für die Güte eines Katalysators dar. Die Selektion der Leitverbindungen der 3. Generation basierte daher auf der Reaktivität gegenüber CO bzw.  $\text{CO}_2$  nach einer mehrtägigen Behandlung der jeweiligen Katalysatorbibliotheken in einer Reformat-ähnlichen Gasmischung. Zur Validierung der Langzeitstabilität von  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  wurde diese Verbindung bei einer konstanten Temperatur über einen Zeitraum von 50 h unter realen Bedingungen in den Laboratorien der Umicore AG & Co. KG vermessen. Als Maß für die Stabilität der katalytischen Eigenschaften wurde die Abnahme des CO-Umsatzes/Zeiteinheit gewählt. Als Vergleich diente der in analoger Weise bestimmte Wert des Referenzkatalysators.

In Analogie zu den entsprechenden Hochdurchsatzmessungen verfügte  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  über eine sehr hohe katalytische Stabilität. Die Desaktivierungsrate des ternären Oxids lag mit  $D = -0,020 \text{ \%}[\text{X}_{\text{CO}}]/\text{h}$  deutlich unterhalb der des Referenzmaterials ( $D = -0,125 \text{ \%}[\text{X}_{\text{CO}}]/\text{h}$ ). Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die übrigen Katalysatoren der 3. Generation über ähnlich hohe Langzeitstabilitäten wie  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  verfügen, da ihre Selektion gemäß derselben Kriterien erfolgte.

## **2.5 Kombinatorische und konventionelle Untersuchungen in der 4. Katalysatorgeneration**

### **2.5.1 Kombinatorische Experimente in der Katalysatorgeneration 4**

Obwohl die in der 3. Generation untersuchten Katalysatoren die an sie gestellten Anforderungen in Bezug auf Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität weitestgehend erfüllten, wurde in der 4. Katalysatorgeneration der Einfluss einer Zusammensetzungsvariation anhand der interessantesten ternären Systeme,  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ ,  $\text{Re}_2\text{Hf}_9\text{Ni}_{89}$ ,  $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$  und  $\text{Pt}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$ , analysiert. Zu diesem Zweck wurde auf Katalysatorbibliothek 10 der Gehalt der dritten Metallkomponente (Re bzw. Pt) in Schritten zu 0,6 Mol-% zwischen 0,6 und 3,6 Mol-% verändert. Die Konzentration der zweiten Metallkomponente (Zr, Hf oder Y) wurde in Intervallen von 2 Mol-% zwischen 5 und 15 Mol-% variiert, während der Ni-Gehalt zwischen 84,4 und 94,4 % lag. Darüber hinaus wurden die entsprechenden Leitverbindungen der

3. Katalysatorgeneration auf die Bibliothek aufgebracht. Alle bis Dato durchgeführten kombinatorischen respektive konventionellen Experimente ließen folgende Mutmaßungen über die ternären Oxide der 4. Generation zu:

- Sämtliche Materialien sollten zwischen 200-250 °C über eine hohe bis sehr hohe Aktivität gegenüber CO verfügen.
- Die Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> sollte bei den entsprechenden Temperaturen äußerst gering sein.

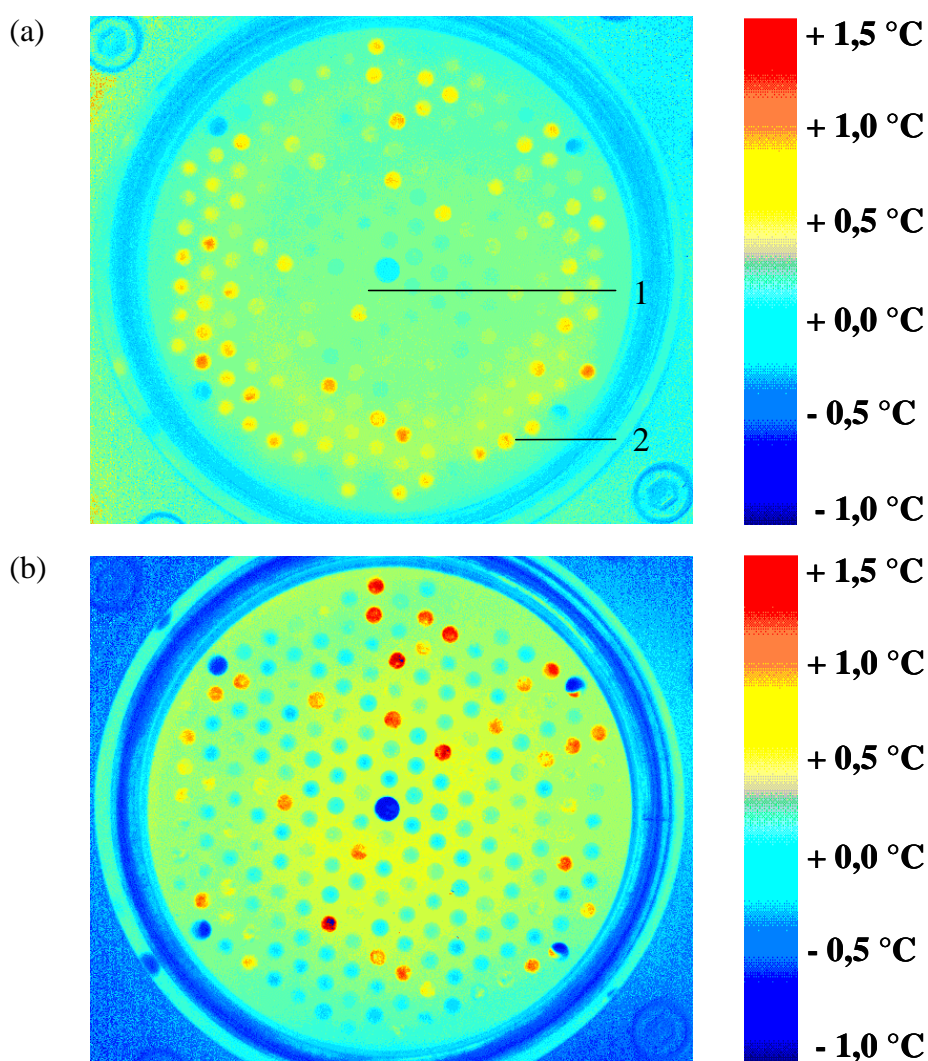
Prinzipiell besteht bei der in dieser Arbeit verwendeten Hochdurchsatztestmethode die Gefahr, dass hohe Umsätze zu Konzentrationsgradienten über der Katalysatorbibliothek führen können. Durch diese in früheren Arbeiten als „Schatteneffekte“ bezeichneten Phänomene kann eher die Position einer Verbindung als ihre genaue Zusammensetzung zum entscheidenden Parameter werden [189, 206]. Insbesondere die Differenzierung geringer katalytischer Unterschiede wie sie beispielsweise bei marginalen Änderungen der Zusammensetzung zu erwarten sind, kann sich unter diesen Umständen als sehr schwierig erweisen. Aus diesem Grund wurde entschieden, sämtliche Materialien in doppelter Ausführung zu synthetisieren und möglichst homogen über die gesamte Bibliothek zu verteilen, um etwaige Konzentrationsgradienten identifizieren zu können. Eine Übersicht mit der genauen Belegung der Katalysatorbibliothek 10 befindet sich im Anhang (siehe Kapitel 6.4).

Abbildung 2-20 vergleicht die Wärmetönungen der unterschiedlichen Materialien von Katalysatorbibliothek 10 während der Methanisierung von CO (a) mit denen unter CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (b) bei 220 °C, wobei die standardmäßige Strömungsgeschwindigkeit von 50 mL/min verwendet wurde. Erwartungsgemäß verfügten zahlreiche Proben über hohe Reaktivitäten gegenüber CO. Auffällig war jedoch, dass vor allem solche Verbindungen starke Erwärmungen zeigten, die sich an den äußeren Bereichen der Bibliothek – und somit in der Nähe des Gaseinlasses<sup>4</sup> – befanden. Aktivitätsvergleiche verschiedener Materialien mit ihren Reproduktionen verdeutlichen die starke Abhängigkeit der Erwärmung einer Verbindung von ihrer Position während dieser Untersuchungen. Dies soll anhand der beiden Proben von Re<sub>0,6</sub>Hf<sub>5</sub>Ni<sub>94,4</sub> aufgezeigt werden. So bewirkte die Probe, die in unmittelbarer Nähe vom Gaseinlass platziert wurde (Abbildung 2-20, Probe 2) innerhalb ihres Composition Spreads die höchste relative Erwärmung (vgl. rechte Grafik in Abbildung 2-21 (a), Probe 2), während die entsprechende Repro-

---

<sup>4</sup> Das aktuelle Reaktorkonzept basiert auf einer radialen Gaszufuhr, bei der die Katalysatorbibliothek gleichmäßig von außen nach innen überströmt wird. Die mittlere Position der Bibliothek wurde durch eine Bohrung ersetzt, welche als Reaktorausgang fungiert.

duktion am Rektorausgang (Abbildung 2-20 bzw. linke Grafik in Abbildung 2-21 (a), Probe 1) über keine signifikante katalytische Aktivität verfügte. In Anbetracht der Tatsache, dass die Reproduzierbarkeit der Propionatsynthese wiederholt konventionell validiert werden konnte sowie der gleichzeitigen (parallelen) Synthese der unterschiedlichen Proben und ihrer Reproduktionen auf dieser Katalysatorbibliothek sollten diese enormen Reaktivitätsunterschiede lediglich auf die zuvor diskutierten Konzentrationsgradienten zurückzuführen sein. Abbildung 2-21 (a) illustriert diese Problematik anhand des gesamten ternären Re-Hf-Ni-Systems sowie der entsprechenden Reproduktion (Die linke Grafik beschreibt die Reaktivität des einen ternären Systems, die rechte die Aktivität der Reproduktion während derselben Messung).



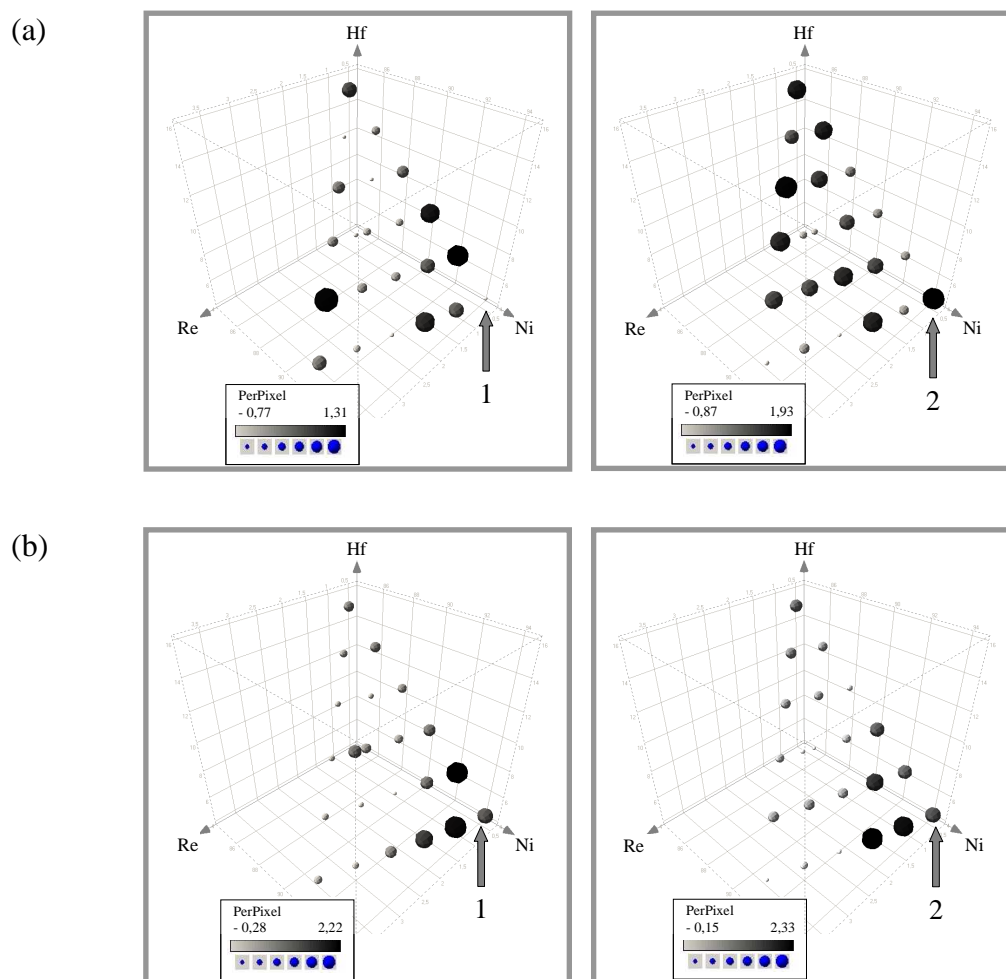
**Abbildung 2-20: IR-thermografische Aufnahme von Katalysatorbibliothek 10 nach 60 Minuten bei 220 °C. (a) Methanisierung von CO ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/98$ ); (b) Methanisierung von  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 13/87$ ). Gesamtfluss jeweils 50 mL/min. 1:  $\text{Re}_{0,6}\text{Hf}_5\text{Ni}_{9,4}$ ; 2:  $\text{Re}_{0,6}\text{Hf}_5\text{Ni}_{9,4}$  (Reproduktion).**

Die Beschreibung der jeweiligen katalytischen Aktivität erfolgt durch Visualisierung der relativen Temperaturänderungen (in Form des PerPixel-Werts) anhand der Größe und Farbe der Symbole. Beide Composition Spreads zeigen in Bezug auf die aktivsten Zusammensetzungen keine Kongruenz, wobei dieser Effekt besonders in der Re- und Hf-armen Ecke des Phasendiagramms ( $\text{Re}_{0,6}\text{Hf}_5\text{Ni}_{94,4}$ ) ausgeprägt ist. Die Auswertung der entsprechenden Messwerte für die anderen ternären Systeme ergab ähnliche Resultate.

Unter den Bedingungen der  $\text{CO}_2$ -Methanisierung war die katalytische Leistung der gesamten Bibliothek erwartungsgemäß sehr gering. Die simultane Aufzeichnung der Konzentrationsänderungen an  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  mittels Gassensoren ergab, dass die gesamte Katalysatorbibliothek selbst bei  $220\text{ °C}$  nur marginale Mengen an  $\text{CO}_2$  umsetzte. Lediglich Proben des Re-Y-Ni-Systems zeigten unter diesen Reaktionsbedingungen überhaupt signifikante Erwärmungen [siehe Abbildung 2-20 (b)], wobei die katalytische Aktivität mit zunehmendem Re-Gehalt deutlich abnahm. Die entsprechende Visualisierung befindet sich im Anhang (Abbildung 6-7). Die gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse beider Probensysteme sowie der Absolutwerte der Temperaturänderungen verdeutlichen, dass während dieser Untersuchung tatsächlich Zusammensetzungseffekte und keine Positionierungsphänomene analysiert wurden. Diese Ergebnisse können in Analogie zu den konventionellen Untersuchungen mit den Katalysatoren der 3. Generation gesehen werden. Auch unter konventionellen Bedingungen war die Re-Y-haltige Verbindung (im Vergleich zu den Re-Zr- bzw. Pt-Y-basierten Katalysatoren) das aktivste Material für die Methanisierung von  $\text{CO}_2$ . Da erst die Dotierung von  $\text{Y}_9\text{Ni}_{91}$  mit 2 Mol-% Re zu einer deutlichen Abnahme der Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$  führte, erscheint die hier entdeckte Korrelation zwischen Aktivität und Re-Gehalt ebenfalls logisch. Analoge Zusammenhänge zwischen ternärer Zusammensetzung und  $\text{CO}_2$ -Methanisierungsreaktivität konnten aufgrund der unzureichenden Umsätze (und damit einhergehend unzureichenden Erwärmungen) in den anderen drei Systemen nicht entdeckt werden. Aus diesem Grund erschien eine Selektion neuer Leitverbindungen zu diesem Zeitpunkt unmöglich, da die verwendeten Bedingungen aufgrund der hohen Aktivität gegenüber  $\text{CO}$  respektive der geringen Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$  keine Differenzierung gemäß  $\text{CO}$ - bzw.  $\text{CO}_2$ -Reaktivität erlaubten.

Daher war es notwendig, durch Anpassung der Reaktionsbedingungen die  $\text{CO}$ -Reaktivität der Materialien zu senken, um anhand der unterschiedlichen Wärmetönungen während der Umsetzung des Kohlenstoffmonoxids ein zuverlässiges Selektionskriterium zu erhalten. Dazu

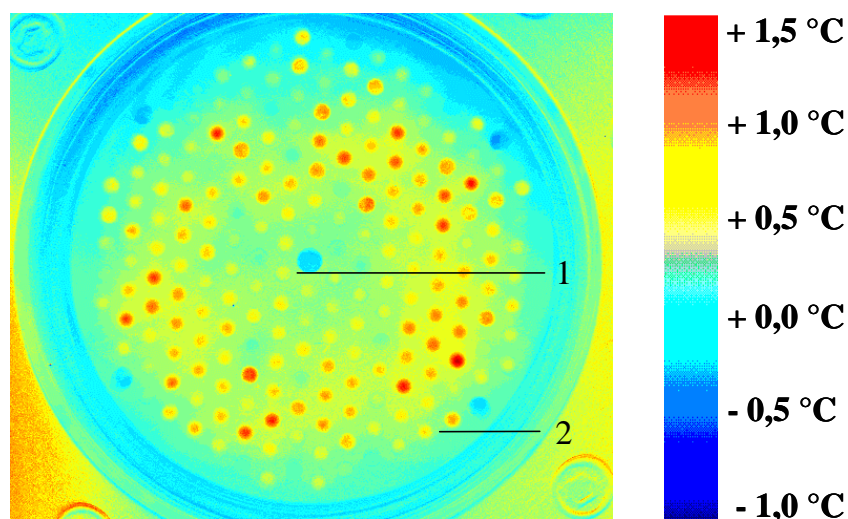
wurde die Temperatur auf 180 °C gesenkt und gleichzeitig die Strömungsgeschwindigkeit von 50 mL/min auf 200 mL/min erhöht, um somit die Verweilzeit drastisch zu reduzieren.



**Abbildung 2-21:** Einfluss der Zusammensetzung von  $\text{Re}_x\text{Hf}_y\text{Ni}_{100-x-y}$  auf die relative katalytische Aktivität während der Methanisierung von CO nach 60 Minuten (links: Composition Spread 1; rechts: Composition Spread 2 [Reproduktion]). Reaktionsbedingungen: (a)  $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/98$  (50 mL/min) und 220 °C. (b)  $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/98$  (200 mL/min) und 180 °C. 1:  $\text{Re}_{0,6}\text{Hf}_5\text{Ni}_{94,4}$ ; 2:  $\text{Re}_{0,6}\text{Hf}_5\text{Ni}_{94,4}$  (Reproduktion) entsprechend Abbildung 2-20 bzw. Abbildung 2-22.

Abbildung 2-22 zeigt die entsprechende emissivitätskorrigierte IR-thermografische Aufnahme während der Methanisierung von CO unter den angepassten Versuchsbedingungen. Im Gegensatz zu den Messungen bei höheren Temperaturen und niedrigeren Volumenströmen befanden sich nun die aktivsten Materialien nicht mehr in unmittelbarer Nähe zum Gaseinlass. So zeigten  $\text{Re}_{0,6}\text{Hf}_5\text{Ni}_{94,4}$  sowie seine Reproduktion (siehe Abbildung 2-22; Proben 1 und 2) unabhängig von ihrer Position vergleichbare Reaktionstönungen. Abbildung 2-21 (b) beschreibt den Einfluss der ternären Zusammensetzung im gesamten untersuchten Re-Hf-Ni-

System (sowie der entsprechenden Reproduktion). Die gute Übereinstimmung beider Datensätze in Bezug auf die Vergleichbarkeit der relativen Aktivitäten in Abhängigkeit der Katalysatorzusammensetzung sowie den absoluten Temperaturänderungen während der Umsetzung verdeutlicht, dass durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen der Einfluss der Probenpositionierung im Vergleich zur Zusammensetzung drastisch reduziert werden konnte.



**Abbildung 2-22** IR-thermografische Aufnahme von Katalysatorbibliothek 10 während der Methanisierung von CO nach 60 Minuten bei 180 °C. Reaktionsbedingungen: CO/H<sub>2</sub> = 2/98; Gesamtfluss 200 mL/min. 1: Re<sub>0,6</sub>Hf<sub>5</sub>Ni<sub>94,4</sub>; 2: Re<sub>0,6</sub>Hf<sub>5</sub>Ni<sub>94,4</sub> (Reproduktion).

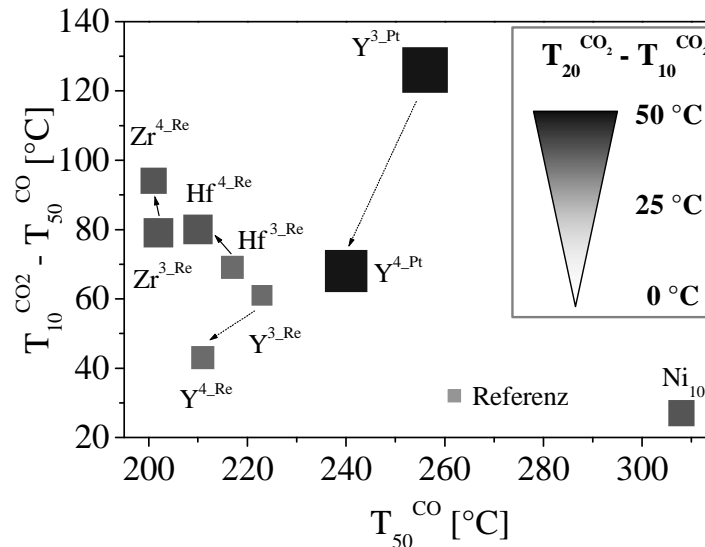
Für den hier dargestellten ternären Composition Spread schien eine Kombination aus niedrigem Gehalt an Re (0,6-1,8 Mol-%) und geringen Konzentrationen an Hf (5-9 Mol-%) in einer hohen CO-Methanisierungsaktivität zu resultieren. In Analogie dazu konnten ebenfalls im Re-Y-Ni- sowie im Re-Zr-Ni-System hohe Übereinstimmungen zwischen den relativen katalytischen Aktivitäten der unterschiedlichen ternären Verbindungen und ihren jeweiligen Reproduktionen gefunden werden. Lediglich im Pt-Y-Ni-System erwies sich eine eindeutige Zuordnung wegen der sehr geringen Reaktivität gegenüber CO bei 180 °C als sehr schwierig.

Folgende ternären Oxide wurden schließlich aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber CO bei 180 °C als Leitverbindungen der 4. Katalysatorgeneration ausgewählt:

- |  |   |
|--|---|
| 1. Re <sub>0,6</sub> Zr <sub>15</sub> Ni <sub>84,4</sub> | 3. Re <sub>0,6</sub> Y <sub>5</sub> Ni <sub>94,4</sub>  |
| 2. Re <sub>1,2</sub> Hf <sub>5</sub> Ni <sub>93,8</sub>  | 4. Pt <sub>0,6</sub> Y <sub>11</sub> Ni <sub>88,4</sub> |

## 2.5.2 Konventionelle Untersuchungen in der Katalysatorgeneration 4

Abbildung 2-23 stellt die Entwicklung der katalytischen Eigenschaften von der 3. zur 4. Katalysatorgeneration dar und vergleicht die entsprechenden Daten mit denen des undotierten Ni sowie den Werten des industriellen Referenzkatalysators.



**Abbildung 2-23: Vergleich konventioneller Messergebnisse der 3. bzw. 4. Generation mit dem undotierten Ni-Oxid sowie dem Referenzmaterial. Referenz: Mittelwert aus 2 Messungen; Ni<sub>100</sub>, Pt<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> (Y<sup>3-Pt</sup>), Re<sub>0,6</sub>Y<sub>5</sub>Ni<sub>94,4</sub> (Y<sup>4-Re</sup>), Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> (Zr<sup>4-Re</sup>), Re<sub>1,2</sub>Hf<sub>5</sub>Ni<sub>93,8</sub> (Hf<sup>4-Re</sup>) und Pt<sub>0,6</sub>Y<sub>11</sub>Ni<sub>88,4</sub> (Y<sup>4-Pt</sup>): Mittelwert aus 2 Synthesen; Re<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> (Y<sup>3-Re</sup>) und Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (Zr<sup>3-Re</sup>): Mittelwert aus 3 Synthesen; Re<sub>2</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> (Hf<sup>3-Re</sup>): Mittelwert aus 4 Synthesen. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200 µm); Gasfluss: 125 mL/min (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3; angereichert mit H<sub>2</sub>O). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min H<sub>2</sub> bei 300 °C; Referenz: ohne Vorbehandlung.**

In Analogie zu den entsprechenden Hochdurchsatzuntersuchungen mit Katalysatorbibliothek 10 resultierte die Variation der Zusammensetzung in sämtlichen ternären Systemen in einer Erhöhung der CO-Methanisierungsaktivität. So konnte bei allen Materialien der 4. Generation eine Reduzierung von  $T_{50}^{CO}$  (um maximal bis zu 16 °C [Pt<sub>0,6</sub>Y<sub>11</sub>Ni<sub>88,4</sub>]) im Vergleich zu den entsprechenden Katalysatoren der 3. Generation konstatiert werden. Im Falle der Pt- bzw. Redotierten Y-Ni-Oxide ging diese Aktivitätszunahme in Bezug auf die Hydrierung von CO mit einer erhöhten Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> einher. Ein entsprechender Zusammenhang konnte während der Screeningexperimente mit Katalysatorbibliothek 10 unter CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> für das Re-Y-Ni-System bereits gefunden werden (vgl. Abbildung 6-7), wobei die drei weiteren Systeme aufgrund unzureichender CO<sub>2</sub>-Aktivitäten diesbezüglich nicht näher charakterisiert werden

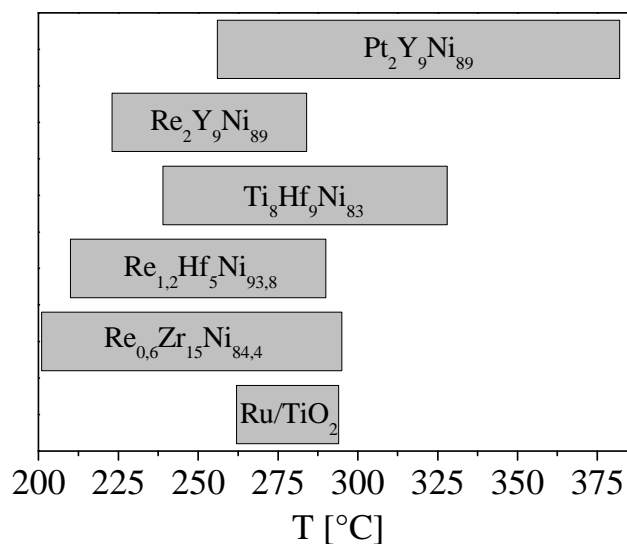
konnten. Interessanterweise resultierte die Zusammensetzungsvariation der ternären Re-Zr-Ni- bzw. Re-Hf-Ni-basierten Katalysatoren nicht nur in einer erhöhten Reaktivität gegenüber CO, sondern auch in einer verbesserten CO-Selektivität. In beiden Fällen führten die Änderungen der Gehalte der einzelnen Metallkomponenten zu einer Vergrößerung des Temperaturfensters, in welchem CO effektiv hydriert wird und die ungewollte Methanisierung von CO<sub>2</sub> (weitestgehend) nicht stattfindet ( $T_{10}^{\text{CO}_2} - T_{50}^{\text{CO}}$ ).

Die bisherigen Resultate der Hochdurchsatzexperimente sowie der konventionellen Validierungen an der UdS bzw. bei der Umicore AG & Co. KG lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die emissivitätskorrigierte IR-Thermografie stellt eine geeignete Hochdurchsatztechnologie zur Untersuchung der Methanisierungsreaktion von CO bzw. von CO<sub>2</sub> dar.
- Die Verwendung einer geeigneten Gassequenz ermöglicht die Selektion von Leitverbindungen gemäß CO-Aktivität, -Selektivität und katalytischer Stabilität.
- Unterschiedliche Strömungsverhältnisse in den verschiedenen Reaktorkonzepten, sowie eine erhöhte Sensitivität gegenüber Positionseffekten (insbesondere bei hohen Gesamtumsätzen) können dazu führen, dass bestimmte – im Hochdurchsatzexperiment identifizierte – Reaktivitätsfolgen konventionell nicht exakt reproduziert werden (siehe Pt<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> – Y<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub>).
- Eine weitere Feinoptimierung der Katalysatoreigenschaften mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermografie wird aufgrund dieser „Schatteneffekte“ ab einem bestimmten Entwicklungsstadium äußerst schwierig (vgl. Optimierung der Materialien in der 4. Katalysatorgeneration).
- Insgesamt konnte ein Pool an Ni-basierten Katalysatoren entwickelt werden, die (je nach verwendetem Material) zwischen 200-400 °C effektiv und hoch selektiv Kohlenstoffmonoxid hydrieren.
- Diese atypische (in Bezug auf die geplante Anwendung optimierte) Kombination der Reaktivitäten stellt zusammen mit der hohen Langzeitstabilität eine enorme Verbesserung im Vergleich zu literaturbeschriebenen Katalysatoren bzw. dem industriellen Referenzsystem dar.



Abbildung 2-24 vergleicht entscheidende katalytische Eigenschaften ausgewählter Katalysatoren der 3. bzw. 4. Generation mit denen des industriellen Referenzmaterials durch Visualisierung des Arbeitsfensters  $T_{10}^{\text{CO}_2} - T_{50}^{\text{CO}}$ . Demnach verfügen alle in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren sowohl über eine höhere CO-Aktivität und -Selektivität als Ru/TiO<sub>2</sub>. Vor allem die sehr geringe Reaktivität gegenüber der Methanisierung von CO<sub>2</sub> lassen diese Materialien äußerst interessant für eine potentielle Anwendung in der finalen Feinreinigung von wasserstoffreichen Gasgemischen im Bereich der Niedertemperaturbrennstoffzellen erscheinen. Gerade die Kombination dieser Eigenschaft mit der hohen Reaktivität gegenüber CO gewährleistet über einen weiten Temperaturbereich einen effektiven Umsatz des Brennstoffzellengifts Kohlenstoffmonoxid während ein zusätzlicher Verlust an Wasserstoff durch die Methanisierung von CO<sub>2</sub>, welche insbesondere durch lokale Überhitzungen verstärkt werden kann, quasi komplett unterbunden wird. Die jeweilige Lage der bevorzugten Arbeitsfenster verdeutlicht, dass die entwickelten Ni-basierten Oxide prinzipiell im Abgas eines Niedertemperaturshifters (z.B. Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> oder Re<sub>1,2</sub>Hf<sub>5</sub>Ni<sub>93,8</sub>), jedoch auch für die Feinreinigung einer aus dem Hochtemperaturshifter stammenden Reformatmischung (Pt<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>) verwendet werden können.



**Abbildung 2-24:** Übersicht über die Weite des bevorzugten Temperaturbereichs ( $T_{10}^{\text{CO}_2} - T_{50}^{\text{CO}}$ ) ausgewählter Katalysatoren. Referenz: Mittelwert aus 2 Messungen; Pt<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>, Re<sub>1,2</sub>Hf<sub>5</sub>Ni<sub>93,8</sub> und Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub>: Mittelwert aus 2 Synthesen; Re<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> und Ti<sub>8</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>83</sub>: Mittelwert aus 3 Synthesen. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200 µm); Gasfluss: 125 mL/min (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3; angereichert mit H<sub>2</sub>O). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min H<sub>2</sub> bei 300 °C; Referenz: ohne Vorbehandlung.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass auch höhere CO-Gehalte (2 Vol.-%) wie sie in typischen Reformaten hinter einem Hochtemperaturshifter enthalten sind, über den hier entwickelten Katalysatoren selektiv umgesetzt werden können.

In Anbetracht der Tatsache, dass sich die hier entwickelten Katalysatoren – im Vergleich zum industriellen Referenzmaterial – durch deutlich bessere katalytische Eigenschaften in Bezug auf Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität auszeichneten sowie den bereits diskutierten Problemen bei der Katalysatorfeinoptimierung in (sehr) aktiven Systemen mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermografie wurde entschieden, die Katalysatorentwicklung an dieser Stelle zu beenden.

## **2.6 Die Reaktivität Ni-basierter Katalysatoren in der Solo-Methanisierungsreaktion von CO bzw. von CO<sub>2</sub>**

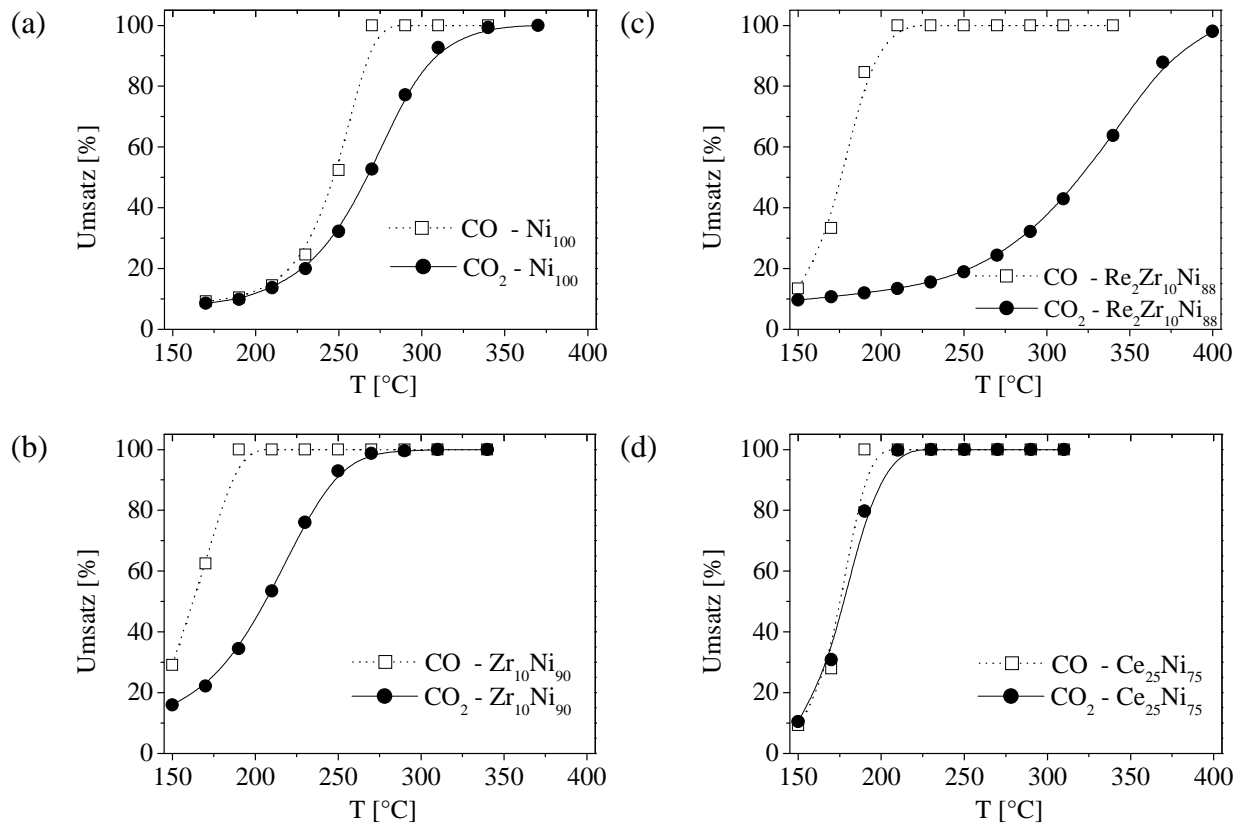
Im Laufe dieser Arbeit gelang es mit Hilfe von kombinatorischen Methoden, maßgeschneiderte Katalysatoren zur Entfernung von CO aus wasserstoffreichen Gasgemischen mittels selektiver Methanisierung zu entwickeln. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden jedoch nur die katalytischen Eigenschaften dieser Materialien unter den Bedingungen der konkurrierenden Methanisierung von CO bzw. CO<sub>2</sub>, die den realen Verhältnissen der finalen Feinreinigung im technischen Prozess sehr nahe kommen, untersucht. Es ist bekannt, dass unter diesen Reaktionsbedingungen zunächst das Monoxid bevorzugt umgesetzt wird, während bei höheren Temperaturen zusätzlich signifikante Mengen an CO<sub>2</sub> methanisiert werden [8-10, 12, 13]. Im Falle der Solo-Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub>, d.h. der Umsetzung von CO respektive CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O in Abwesenheit des jeweilig anderen Kohlenoxids, zeigten viele literaturbeschriebene Methanisierungskatalysatoren dagegen höhere Umsatzraten für CO<sub>2</sub> als für CO [44, 45, 60, 74, 185-187].

Im Vergleich zu publizierten Systemen bzw. einem industriellen Referenzkatalysator zeichnen sich die in dieser Arbeit entdeckten Materialien unter prozessnahen Bedingungen durch eine erhöhte Reaktivität gegenüber CO kombiniert mit einer deutlich reduzierten Fähigkeit zur Hydrierung von CO<sub>2</sub> aus. Somit gelang es, die Temperaturspanne, in der hochselektiv das Monoxid hydriert wird, von zumeist unter 40 °C für typische Methanisierungskatalysatoren durch gezielte Modifikation der Zusammensetzung je nach System auf 80-130 °C zu erhöhen. Darüber hinaus war es interessant, den Einfluss der verwendeten Dotierstoffe auf die Solo-Methanisierungsreaktivitäten gegenüber CO bzw. CO<sub>2</sub> anhand der Optimierungsfolge Ni<sub>100</sub> –

$Zr_{10}Ni_{90}$  –  $Re_2Zr_{10}Ni_{88}$  zu analysieren. Als Vergleich diente ein Ce-dotiertes Ni-Oxid der 2. Generation ( $Ce_{25}Ni_{75}$ ), welches sich durch mäßige CO-Selektivität auszeichnete (siehe Tabelle 2-6). Die Experimente erfolgten unter vergleichbaren Bedingungen wie die bis dato durchgeführten standardmäßigen Untersuchungen (Volumenstrom = 125 mL/min; 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand [beides 100-200  $\mu$ m]), wobei lediglich die Gaszusammensetzung verändert wurde ( $CO_x/H_2 = 1/99$ ,  $x = 1$  bzw. 2). Die Analyse des Produktgases erfolgte mittels Micro-GC, welches on-line mit dem Reaktorausgang geschaltet wurde.

Abbildung 2-25 vergleicht die Umsätze an CO bzw. an  $CO_2$  über den unterschiedlich dotierten Ni-Katalysatoren. In Analogie zu den Ergebnissen des Hochdurchsatzscreenings sowie der konventionellen Untersuchungen unter prozessnahen Bedingungen verfügte das undotierte Ni-Oxid über vergleichsweise geringe katalytische Aktivitäten gegenüber beiden Kohlenoxiden. Erst oberhalb von 200 °C konnten signifikante Umsätze an CO bzw.  $CO_2$  konstatiert werden [Abbildung 2-25 (a)]. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Katalysatoren zeichnete sich  $Ni_{100}$  auch im Falle der Solo-Methanisierung durch eine (geringfügig) höhere Reaktivität gegenüber CO aus. Eine Dotierung des Ni-Oxides mit 10 Mol-% Zr resultierte in einem drastischen Anstieg der Methanisierungsfähigkeit [Abbildung 2-25 (b)]. Bereits unterhalb von 200 °C setzte dieses Material 100 % CO um. Demgegenüber waren jedoch mehr als 270 °C notwendig, um denselben Umsatz an  $CO_2$  zu erreichen. Diese Ergebnisse spiegeln sowohl die Hochdurchsatz- als auch die bisherigen konventionellen Messungen wider, wo ein positiver Effekt einer Modifikation von Ni-Katalysatoren mit Zr auf die CO-Aktivität und im geringeren Maße auf die -Selektivität entdeckt bzw. bestätigt wurde. Darüber hinaus verdeutlichen die Resultate der Solo-Methanisierungsuntersuchungen, dass die Erhöhung der CO-Selektivität auf einer Reduzierung der intrinsischen Reaktivität gegenüber  $CO_2$  (bezogen auf die des Kohlenstoffmonoxids) beruht. Dieser Effekt wird schließlich durch eine weitere Dotierung mit 2 Mol-% Re wesentlich ausgeprägter [Abbildung 2-25 (c)].  $Re_2Zr_{10}Ni_{88}$  bewirkte bei niedrigen Temperaturen hohe Umsätze an Kohlenstoffmonoxid während die Reaktivität gegenüber  $CO_2$  selbst in Abwesenheit von CO äußerst gering war. Gerade ein Vergleich dieser katalytischen Fähigkeiten mit denen des undotierten  $Ni_{100}$  verdeutlicht die Optimierung der Materialeigenschaften während des Entwicklungsprozesses: So resultierte die gezielte Modifikation des  $Ni_{100}$  in einer drastischen Erhöhung der Reaktivität gegenüber CO bei einer gleichzeitigen Erniedrigung der intrinsischen  $CO_2$ -Aktivität. Eine Dotierung des Ni-Oxids mit 25 Mol-% Ce führte dagegen zu einer Reaktivitätssteigerung beider Methanisierungsreaktionen [Abbildung 2-25 (d)]. Diese Resultate können in Analogie zu den IR-

Messungen mit Katalysatorbibliothek 2 sowie deren konventionellen Validierungen gesehen werden, wo sich Ce-dotierte Ni-Oxide lediglich durch geringe CO-Selektivitäten ausgezeichnet hatten. In Abwesenheit des jeweils anderen Kohlenoxids verfügte  $\text{Ce}_{25}\text{Ni}_{75}$  über quasi identische Reaktivitäten gegenüber CO bzw.  $\text{CO}_2$ , was dem in der Literatur beschriebenen Verhalten diverser Katalysatoren sehr nahe kommt.



**Abbildung 2-25:** Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Umsätze an CO bzw. an  $\text{CO}_2$  während der Solo-Methanisierung von CO respektive von  $\text{CO}_2$  über  $\text{Ni}_{100}$  (a),  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  (b),  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  (c) und  $\text{Ce}_{25}\text{Ni}_{75}$  (d). Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}_x/\text{H}_2 = 1/99$ ,  $x = 1$  bzw. 2). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min  $\text{H}_2$  bei 300 °C.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass die im Laufe des Optimierungsprozesses durch gezielte Modifikation entwickelte Selektivitätssteigerung gegenüber der Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid auf einer Reduktion der intrinsischen Reaktivität der unterschiedlichen Katalysatoren gegenüber  $\text{CO}_2$  basiert, und damit nicht auf der Konkurrenzsituation zwischen CO und  $\text{CO}_2$  beruht. Darüber hinaus scheint jedoch bei den hier untersuchten Materialien im Gegensatz zu zahlreichen literaturbeschriebenen Systemen bereits eine geringfügige Bevorzugung gegenüber CO im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  (siehe  $\text{Ni}_{100}$ ) zu bestehen.

## 2.7 Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass selbst für komplexe Anforderungen maßgeschneiderte Katalysatoren durch gezielte Variation der Materialzusammensetzung (Dotieren + Composition Spreads) entwickelt werden können. Dabei spielt vor allem die Natur der dem reinen Ni-Oxid zugesetzten Dotierelemente eine entscheidende Rolle. Prinzipiell lassen sich diese grob klassifizieren in:

- Aktivitätssteigernde Elemente. Sie erhöhen die Reaktivität gegenüber CO und CO<sub>2</sub> (z.B. Ce, Zr oder Y).
- Selektivitätssteigernde Elemente, welche vor allem die Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> vermindern, gleichzeitig aber nur einen relativ geringen Einfluss auf die CO-Hydrierfähigkeit des Materials ausüben (z.B. Re).
- Hf, welches die Eigenschaften beider Stoffgruppen in sich zu vereinen scheint.

Zum besseren Verständnis der Rolle der unterschiedlichen Dotierelemente wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, um deren Einflüsse auf die Struktur, aber auch auf die Natur der aktiven Zentren an der Oberfläche der Katalysatoren zu untersuchen. Hauptaugenmerk wurde dabei vor allem auf das Re-Zr-Ni-System gelegt, d.h. auf die Optimierungsfolge Ni<sub>100</sub> – Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> – Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> – Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub>.

### 2.7.1 Untersuchungen im Re-Zr-Ni-System

#### N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen an präparierten bzw. aktivierten Katalysatoren

Abbildung 2-26 vergleicht die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von N<sub>2</sub> bei – 196 °C von Ni<sub>100</sub> (a) mit denen von Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> (b) [jeweils in ihrem präparierten Zustand]. Da sich die Isothermen der binären bzw. ternären Ni-Oxide stark gleichen, wird an dieser Stelle lediglich die des Katalysators der 4. Generation exemplarisch diskutiert.

Die Isothermen der beiden präparierten Katalysatoren zeigen eine Hysterese zwischen Adsorption und Desorption, was auf mesoporöse Materialien zurückzuführen ist. Dennoch deuten die deutlichen Unterschiede in Bezug auf den Isothermenverlauf sowie die Menge des adsorbierten Stickstoffs auf stark unterschiedliche Porenstrukturen sowie differente spezifische Oberflächen hin.

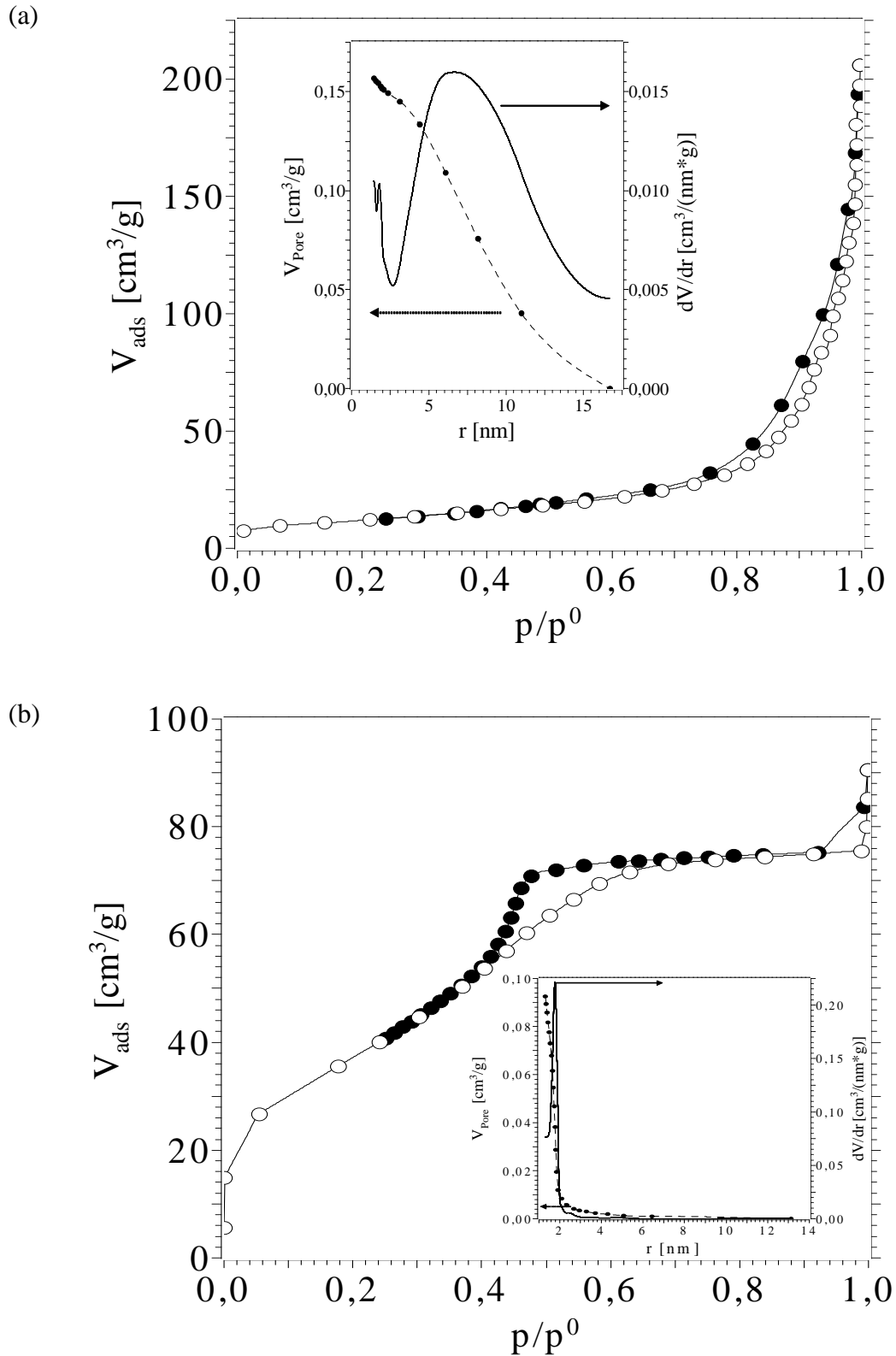


Abbildung 2-26: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von  $\text{Ni}_{100}$  (a) und von  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$  (b) [jeweils in ihrem präparierten Zustand] mit den jeweils abgeleiteten Porenverteilungen gemäß der BJH-Methode.

Die Bestimmung der jeweiligen Porenverteilungen erfolgte gemäß der BJH-Methode aus dem Desorptionsast der Isothermen. Sie können ebenfalls Abbildung 2-26 entnommen werden. Das undotierte Ni<sub>100</sub> verfügte über eine relativ breite monomodale Porenverteilung, wobei die meisten Poren einen Radius zwischen 3 und 15 nm besitzen. Im Gegensatz dazu ergab die Vermessung von Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> eine sehr enge – ebenfalls monomodale – Porenverteilung, wobei der Radius größtenteils zwischen 1,5 und 2,5 nm variierte. Die geringen Unterschiede zwischen häufigstem und mittlerem Porenradius verdeutlichen die hohe Symmetrie der Verteilung. Analoges gilt für Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> sowie für Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (siehe Tabelle 2-7). Darüber hinaus resultierte die Dotierung des Ni-Oxids mit Zr in einer drastischen Erhöhung der BET-Oberfläche. Die zusätzliche Modifikation mit Re scheint dagegen eine geringfügig gegenteilige Wirkung zu haben, wobei jedoch die spezifischen Oberflächen der ternären Oxide im Vergleich zu dem undotierten Ni<sub>100</sub> immer noch deutlich höher sind.

**Tabelle 2-7: Spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung von Ni<sub>100</sub>, Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>, Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> und Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (jeweils im präparierten bzw. im aktivierten Zustand <sup>a</sup>).**

	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g ]	häufigster Porenradius [nm]	mittlerer Porenradius [nm]
Ni <sub>100</sub> (präpariert)	43	6,75	8,15
Ni <sub>100</sub> (aktiviert <sup>a</sup> )	11	1,54	4,90
Zr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> (präpariert)	146	1,80	1,89
Zr <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub> (aktiviert <sup>a</sup> )	107	2,15	2,37
Re <sub>0,6</sub> Zr <sub>15</sub> Ni <sub>84,4</sub> (präpariert)	138	1,77	1,75
Re <sub>0,6</sub> Zr <sub>15</sub> Ni <sub>84,4</sub> (aktiviert <sup>a</sup> )	157	1,69	1,74
Re <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>88</sub> (präpariert)	114	1,81	1,87
Re <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>88</sub> (aktiviert <sup>a</sup> )	94	1,98	2,50

<sup>a</sup> 2 h reduziert in H<sub>2</sub> bei 300 °C.

N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen mit denselben Katalysatoren in ihrem aktivierten Zustand, d.h. nach einer zweistündigen Reduktion in einem H<sub>2</sub>-Strom bei 300 °C, ergaben dagegen teilweise deutlich unterschiedliche Resultate. So verfügte aktiviertes Ni<sub>100</sub> über eine im Vergleich zum präparierten Material deutlich reduzierte BET-Oberfläche sowie eine modifizierte Porenstruktur (siehe Tabelle 2-7). Im Gegensatz dazu führte die reduktive Konditionierung bei den binären bzw. ternären Oxiden zu einer deutlich geringeren Änderung der BET-Oberfläche bzw. der Porenstruktur. Während die relative Oberflächenänderung durch die Aktivierung im

Falle des  $\text{Ni}_{100}$  bei ca. - 75 % (bezogen auf den Wert des Oxides im präparierten Zustand) lag, betrug sie beim  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  - 27 % und beim  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  lediglich ca. - 17 %. Im Falle des  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$  resultierte die thermische Konditionierung im Wasserstoffstrom sogar in einer Erhöhung der BET-Oberfläche um ungefähr + 14 %.

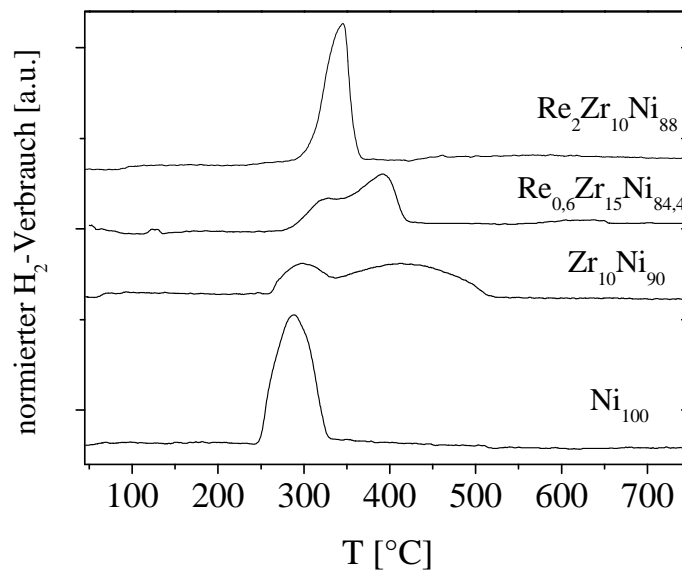
### **Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) von präparierten Katalysatoren**

Zur Untersuchung potentieller Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen metallischen Komponenten in den polynären Verbindungen wurde die Reduktivität der verschiedenen Oxide im präparierten Zustand mittels temperaturprogrammierter Reduktion (TPR) analysiert. Generell ermöglicht die TPR eine Differenzierung verschiedenartiger Spezies auf der Basis unterschiedlicher chemischer Reaktivitäten [207, 208]. Diese Methode basiert im Wesentlichen auf einer temperaturlösten Visualisierung des Wasserstoffverbrauchs über den unterschiedlichen Katalysatoren, wozu in diesem Falle ein Massenspektrometer verwendet wurde. Im Gegensatz zu Röntgenbeugungsmessungen liefern TPR-Profile nicht nur Informationen über die kristallinen Anteile eines bestimmten Katalysators, sondern über das gesamte Material. Details zu den genauen Versuchsbedingungen sowie dem verwendeten Aufbau können dem Experimentellen Teil (siehe Kapitel 3.3.3) entnommen werden.

Abbildung 2-27 vergleicht die Änderung des – auf den internen Standard Stickstoff normierten – Wasserstoffsignals in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur über  $\text{Ni}_{100}$  mit denen über den dotierten Oxiden. Die Unterschiede der entsprechenden TPR-Profile verdeutlichen den drastischen Einfluss der dem Ni zugesetzten Dotierelemente sowie ihrer Gehalte auf die chemischen Eigenschaften der Hauptkomponente Ni. Die temperaturprogrammierte Reduktion des reinen Oxids ergab lediglich einen scharfen Reduktionspeak zwischen 245 und 335 °C mit einem Maximum bei 288 °C. Dieser Wasserstoffverbrauch resultierte aus der Reduktion des Ni-Oxides zu elementarem Nickel. Im Gegensatz dazu ergaben analoge Untersuchungen mit  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  zwei Wasserstoffverbrauchspeaks. Die Lage des ersten Peaks stimmt quasi mit der des reinen Ni-Oxids überein. Der zweite Peak schließt sich direkt in das Signal des ersten an. Er ist äußerst breit und erstreckt sich bis 520 °C. Diese Resultate zeigen, dass in dem binären System zwei unterschiedliche oxidische Ni-Spezies vorliegen, wobei die erste dem unmodifizierten Oxid ( $\text{Ni}_{100}$ ) entspricht. Diese Ni-Atome scheinen somit keine direkte Beeinflussung durch den Dotierstoff zu erfahren. Sie besitzen dieselben chemischen Eigenschaften wie das reine  $\text{Ni}_{100}$ . Intensitätsvergleiche der beiden Signale verdeutlichen jedoch, dass der weitaus größere Anteil des Ni im Vergleich zur undotierten Substanz durch die Modifikation mit Zr



deutlich verändert wurde. Diese Beeinflussung resultierte in einer Stabilisierung des oxidischen Zustands des Nickels. Dies deutet darauf hin, dass direkte Interaktionen zwischen den Ni- und den Zr-Atomen bestehen, die wahrscheinlich über verbrückende Sauerstoffatome wirken. Die Breite des Temperaturbereichs, in dem Wasserstoff verbraucht wurde, spricht für eine Reihe von unterschiedlich starken Wechselwirkungen, welche aus verschiedenen Ni-O-Zr-Konstellationen im dreidimensionalen Netzwerk herrühren könnten. Die weitere Modifikation des binären Systems mit Re als dritter Komponente führte wiederum zu drastischen Änderungen der chemischen Reaktivität. Dies weist – ebenso wie die Abwesenheit eines neuen Reduktionspeaks bei niedrigeren Temperaturen (welcher der Reduktion von separaten  $\text{ReO}_x$ -Agglomeraten zuzuordnen wäre) – auf eine generelle Interaktion zwischen den drei Metallkomponenten hin. Zwar blieb bei niedrigen Re-Gehalten und hohen Konzentrationen an Zr ( $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$ ) die Bimodalität des TPR-Profiles von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  erhalten. Lage und Breite der Signale stimmen jedoch nicht mit denen des binären Systems bzw. des undotierten Ni-Oxids überein. Dies verdeutlicht, dass im Gegensatz zu  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  sämtliche Ni-Atome durch die Modifizierung mit Re und Zr ihre chemischen Eigenschaften im Vergleich zum undotierten Ni verändert haben. Prinzipiell lassen sich zwei Ni-O-Spezies unterscheiden, deren oxidischer Zustand im Vergleich zum undotierten Material (z.T. lediglich geringfügig) stabilisiert ist.



**Abbildung 2-27:** TPR-Profile von  $\text{Ni}_{100}$ ,  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ ,  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$  und  $\text{Re}_2\text{Zr}_1\text{Ni}_{88}$  (jeweils in ihrem präparierten Zustand). Reaktionsbedingungen: 45 mg Katalysator; Gasfluss: 50 mL/min ( $\text{H}_2/\text{N}_2 = 10/90$ ); Aufheizrate: 5 °C/min.

So liegt das Maximum des Wasserstoffverbrauchs der einen Spezies bei ca. 320 °C und das der zweiten bei 395 °C. Dies spricht dafür, dass der geringere Anteil der Ni-Atome eher die chemischen Eigenschaften des undotierten Ni<sub>100</sub> aufweist, während der andere sich eher wie das Zr-modifizierte Ni-Oxid verhält. Die im Vergleich zum Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> geringere Breite der TPR-Peaks verdeutlicht die zentrale Rolle der Re-Dotierung als eine Art „Lösungsvermittler“ zwischen den unterschiedlichen Komponenten im Ni-O-Zr-System, da die Anwesenheit des Re die differenten chemischen Reaktivitäten (im Vergleich zum Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>) angleicht. Diese Annahme wird durch den Verlauf des TPR-Profiles von Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> verstärkt. Die Vermessung dieses Materials ergab ähnlich wie die Untersuchungen des Ni<sub>100</sub> einen scharfen Reduktionspeak, der jedoch zu höheren Temperaturen verschoben war (Maximum bei 345 °C). Somit bewirkte die Zunahme der Re-Konzentration von 0,6 auf 2 Mol-%, dass sich – im Gegensatz zu Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> und Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> – sämtliche Ni- oder Re-Ni-Spezies im Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> chemisch gleich bzw. zumindest sehr ähnlich verhielten. Die drastische Stabilisierung des Oxids durch die Dotierung mit Zr konnte durch die Zugabe des edleren Re teilweise kompensiert werden. Untersuchungen der Röntgenstruktur von Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> nach dem TPR-Experiment ergaben, dass Ni im Verlauf des Experimentes zum elementaren Metall (JCPDS: 87-0712) reduziert wurde, während die Zr-haltigen Anteile ausgeprägte kristalline ZrO<sub>2</sub>-Phasen (tetragonal bzw. monoklin) ausbildeten. Es konnten keine separaten Re-haltigen Phasen identifiziert werden. Diese Resultate deuten darauf hin, dass der Wasserstoffverbrauch lediglich auf der Reduktion von oxidischem (Re)Ni beruht.

### **Röntgenstrukturanalysen (XRD) von präparierten und aktivierten Katalysatoren**

In Abbildung 2-28 (a) sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von Ni<sub>100</sub>, Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>, Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> und Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> jeweils in ihrer präparierten (d.h. oxidischen) Form dargestellt. Lage und Intensität der Beugungsreflexe deuten in allen Ni-basierten Proben auf die Anwesenheit einer kristallinen NiO-Phase hin (JCPDS: 73-1519). Lediglich Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> verfügt zusätzlich über einen kristallinen Anteil an ZrO<sub>2</sub> (JCPDS: 81-1544), wobei die Breite der entsprechenden Peaks auf eine äußerst geringe Kristallitgröße schließen lässt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Re-Zr-modifizierten Ni-Oxide zeigen dagegen keine weiteren kristallinen Anteile dieser zusätzlichen Komponenten. Die Bestimmung der entsprechenden Gitterkonstanten der kubischen Elementarzelle der kristallinen NiO-Phase mittels Rietveld-Verfeinerung ergab, dass die Dotierung mit Zr bzw. mit Re und Zr geringe Dimensionsänderungen im kristallinen Gitter bewirkte (siehe Tabelle 2-8). Zwar scheint zunächst die Dotierung mit 10 Mol-% Zr bzw. mit 10 Mol-% Zr und 2 Mol-% Re in einer Vergrößerung der

Elementarzelle zu resultieren. Die Gitterkonstante von  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$  ist dagegen wieder in der Größenordnung von der des undotierten Ni-Oxids. Die Komplexität des Systems – mit Ni, Zr und Re liegen drei verschiedene Kationen und mit Cl und O zwei unterschiedliche Anionen vor (letztere stammen aus der Metallvorstufe bzw. aus der Luft), wobei bereits das reine Ni-Oxid eine nicht stöchiometrische Verbindung darstellt – erschwert eine genaue Interpretation dieser Daten. So könnten die Änderungen der Gitterkonstanten durch den Einbau anderer Elemente in die kubische Elementarzelle des Ni-Oxids hervorgerufen worden sein, wobei eine direkte Korrelation zwischen der Art respektive der Menge des zugesetzten Dotierstoffs und der Gitterkonstante nicht erkennbar ist. Deutlich ausgeprägter ist dagegen der Einfluss der Dotierelemente auf die Partikelgrößen der kristallinen nickelhaltigen Anteile. Tabelle 2-8 beschreibt eine generelle Abnahme des mittleren Partikeldurchmessers ( $D_{\text{Partikel}}$ ) dieser Materialien aufgrund der Dotierung. Der Zusatz von 10 Mol-% Zr bewirkt eine Reduzierung der mittleren Kristallitgröße von ca. 17 nm für das undotierte  $\text{Ni}_{100}$  auf ungefähr 12 nm. Die darauf folgende Modifikation des binären Systems mit Re führt zu einer weiteren (drastischen) Verkleinerung des Partikeldurchmessers auf ungefähr 6 nm.

Abbildung 2-28 (b) beschreibt die Röntgenpulverdiffraktogramme derselben Katalysatoren nach einer zweistündigen Reduktion in einem Wasserstoffstrom bei 300 °C, d.h. in ihrem aktivierten Zustand<sup>5</sup>. Je nach Zusammensetzung der Materialien ergaben sich – im Gegensatz zu den nicht konditionierten Proben – deutliche Unterschiede in Bezug auf die Art der kristallinen Phasen. So zeigt das Diffraktogramm des aktivierten  $\text{Ni}_{100}$  lediglich solche Reflexe, die dem elementaren Ni (JCPDS: 87-0712) zuzuordnen sind. Die Halbwertsbreite der entsprechenden Signale lässt auf eine hohe Kristallinität schließen. Demgegenüber verfügte das binäre  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  sowohl über eine oxidische – während der Vorbehandlung nicht reduzierte – NiO-Phase als auch über dieselbe metallische Ni-Phase, die sich während der Konditionierung des  $\text{Ni}_{100}$  ausgebildet hat. Darüber hinaus war der kristalline Anteil der  $\text{ZrO}_2$ -Phase (JCPDS: 81-1544;  $D_{\text{Partikel}} \sim 3,6$  nm) im aktivierten  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  deutlich ausgeprägter als in der präparierten Probe. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei dem aktivierten  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$  beobachtet werden.

---

<sup>5</sup> Untersuchungen zur Formierung bzw. Reformierung der aktiven Phase dieser Katalysatoren ergaben eine hohe Beständigkeit der reduktiv gebildeten Aktivkomponente gegenüber oxidierenden Einflüssen (siehe Kapitel 2.9.3). Daher kann davon ausgegangen werden, dass durch die entsprechenden Röntgenbeugungsexperimente an Luft keine strukturellen Änderungen (beispielsweise durch Reoxidation) hervorgerufen wurden.

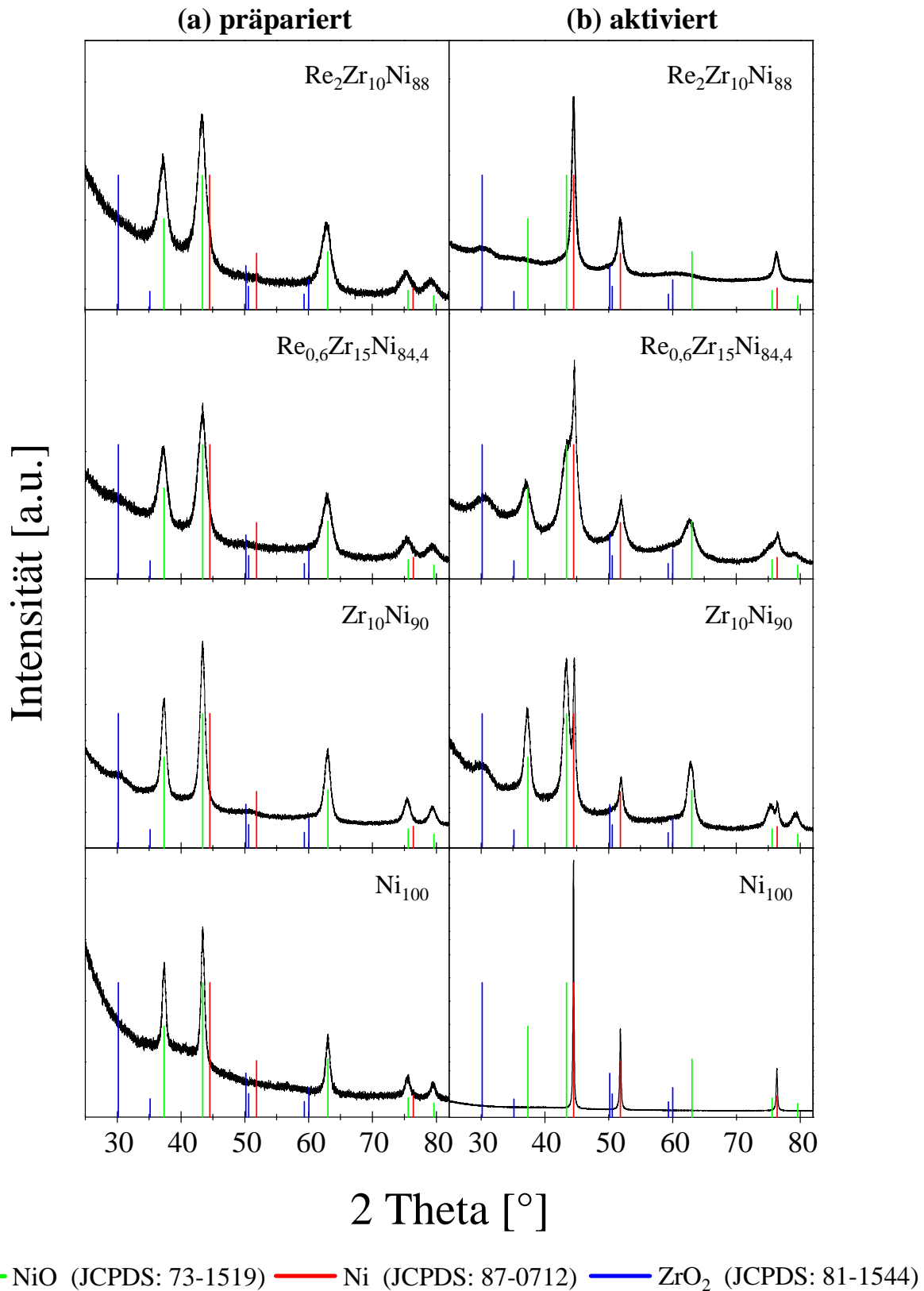


Abbildung 2-28: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Ni}_{100}$ ,  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ ,  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$  und  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  wie präpariert (a) bzw. aktiviert (b), d.h. nach zweistündiger Reduktion in  $\text{H}_2$  bei 300 °C.

Neben den oxidischen bzw. elementaren Ni-Phasen wurde ebenfalls die entsprechende tetragonale  $ZrO_2$ -Phase ( $D_{\text{Partikel}} \sim 1,6 \text{ nm}$ ) identifiziert, die – im Gegensatz zu  $Zr_{10}Ni_{90}$  – jedoch nicht im präparierten Zustand gefunden wurde. Eine Erhöhung des Re-Gehalts ( $Re_2Zr_{10}Ni_{88}$ ) führte zu einer weiteren Änderung der chemischen Eigenschaften. So bewirkte die reduktive Vorbehandlung bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Reduktion sämtlicher kristalliner Ni-Spezies. Daneben bildete sich in Analogie zu den anderen Zr-haltigen Katalysatoren während der thermischen Vorbehandlung in einer Wasserstoffatmosphäre eine t- $ZrO_2$ -Phase ( $D_{\text{Partikel}} = 1,9 \text{ nm}$ ) aus, die im unreduzierten Zustand ebenfalls nicht vorhanden war. Diese unterschiedlichen Auswirkungen der reduktiven Vorbehandlung auf die verschiedenen Ni-basierten Katalysatoren spiegeln allgemein die differenten Reaktivitäten der jeweiligen kristallinen Anteile wider. Dieses Phänomen, welches bereits in TPR-Versuchen für den gesamten Festkörper identifiziert werden konnte, verdeutlicht, dass auch in den kristallinen Anteilen direkte Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Komponenten vorliegen.

**Tabelle 2-8:** Einfluss verschiedener Dotierstoffe sowie deren Gehalte auf strukturelle Parameter kristalliner Ni-Anteile. Die Ziffer in den jeweiligen Klammern beschreibt die Standardabweichung der letzten angegebenen Stelle.

	präpariert		aktiviert <sup>a</sup>			
	NiO (73-1519)		NiO (73-1519)		Ni (87-0712)	
	a [Å]	$D_{\text{Partikel}}$ [nm]	a [Å]	$D_{\text{Partikel}}$ [nm]	a [Å]	$D_{\text{Partikel}}$ [nm]
$Ni_{100}$	4,179(1)	17,1(1)	-	-	3,5243(1)	123(2)
$Zr_{10}Ni_{90}$	4,183(1)	12,0(2)	4,1885(5)	10,9(2)	3,5276(4)	22(1)
$Re_{0,6}Zr_{15}Ni_{84,4}$	4,178(2)	6,0(1)	4,194(1)	5,5(1)	3,5256(7)	9,8(1)
$Re_2Zr_{10}Ni_{88}$	4,188(2)	6,3(1)	-	-	3,5313(3)	16,5(2)

<sup>a</sup> 2 h reduziert in  $H_2$  bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vergleicht man die mittleren Partikeldurchmesser der metallischen Ni-Partikel im aktivierten Zustand mit denen der oxidischen (nicht reduzierten) Partikel, lässt sich generell eine Zunahme der Kristallitgröße feststellen (siehe Tabelle 2-8), wobei dieses Phänomen bei den modifizierten Ni-Proben deutlich weniger ausgeprägt ist als im undotierten  $Ni_{100}$ . Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Resultaten der  $N_2$ -Physisorptionsmessungen, wo insbesondere im Falle des  $Ni_{100}$  während der reduktiven Vorbehandlung eine deutliche Reduktion der BET-Oberfläche beobachtet wurde (siehe Tabelle 2-7).

Eine mögliche Interpretation der zuvor angeführten Ergebnisse der XRD-Untersuchungen basiert auf einem Einbau der Elemente Zr und Re in die Kristallstruktur des NiO, was auf die besonderen Charakteristika des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses zurückzuführen sein könnte [141]. So könnte die Zugabe von Zr in der Einbindung dieser Ionen in die kubische Elementarzelle resultieren. Diese Modifikation würde aufgrund der Ladungsdifferenzen zwischen Ni- und Zr-Ionen eine größere Anzahl an Fehlstellen im Gitter nach sich ziehen (NiO  $\rightarrow$  Ni<sub>1-2x</sub>Zr<sub>x</sub>O), was das Wachstum geordneter Kristallite behindern könnte (Einfluss der Dotierung auf die mittlere Partikelgröße). Diese unmittelbar, d.h. auf atomarer Ebene, modifizierten Ni-O-Spezies würden sich im Vergleich zum undotierten Ni-Oxid durch ein deutlich differentes chemisches Verhalten auszeichnen. Vierwertige Zr-Ionen, die in Form ihres reinen Oxids sehr beständig gegenüber reduktiven Einflüssen sind, könnten die Hydrierung des im Ni-O-Zr gebundenen Sauerstoffs im Vergleich zu dem im reinen Ni-Oxid deutlich erschweren, was das Vorkommen kristalliner NiO-Anteile im aktivierten Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> (im Gegensatz zum konditionierten Ni<sub>100</sub>) erklären würde. Die Identifizierung metallischer Ni-Spezies im reduzierten Zustand weist ebenso wie das Vorhandensein eines kristallinen ZrO<sub>2</sub>-Anteils im unbehandelten Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> darauf hin, dass keine vollständige bzw. homogene Durchmischung der beiden Ionen stattgefunden hat. Der mit dem Re-Gehalt steigende Anteil der durch Reduktion gebildeten elementaren Ni-Phase sowie das Verschwinden eines kristallinen ZrO<sub>2</sub>-Anteils mit der Zugabe von Re in den unbehandelten Katalysatoren spricht dafür, dass das Re eine zentrale Rolle als eine Art Lösungsvermittler zwischen Zr und Ni einzunehmen scheint. Durch seine Zugabe wird die Bildung separater (detektierbarer) ZrO<sub>2</sub>-Kristallite unterbunden und es werden – zumindest im Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> – die chemischen Eigenschaften sämtlicher kristalliner Ni-Spezies wieder homogener (im Gegensatz zu Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> und Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> lassen sich sämtliche kristallinen NiO-Anteile bei 300 °C reduzieren). Dabei ist festzuhalten, dass durch die Zugabe der dritten Metallkomponente der durch die Dotierung mit Zr erhaltene Effekt der Stabilisierung der oxidischen Phase – auf jeden Fall zum Teil – kompensiert wird. Während der Aktivierung im Wasserstoffstrom scheint es zu einer teilweisen Entmischung der Mischkristalle zu kommen, was die dabei einsetzende Ausbildung einer kristallinen ZrO<sub>2</sub>-Phase in sämtlichen binären respektive ternären Verbindungen erklären würde [Ni<sub>1-2x</sub>Zr<sub>x</sub>O + (1-2x) H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  (1-2x) Ni + x ZrO<sub>2</sub> + (1-2x) H<sub>2</sub>O]. Ausgehend von einer amorphen Ni<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>-Legierung erhielten Schild et al. ähnliche Resultate [53]. So führte eine in situ Formierung dieses Materials in einer CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Atmosphäre erst nach einigen Stunden zur Aktivierung des Katalysators, welcher schließlich aus kristallinen Ni-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 11 nm sowie einer monoklinen und tetragonalen ZrO<sub>2</sub>-Phase bestand.

## Röntgenstrahlangeretzte photoelektronenspektroskopische (XPS) Messungen an präparierten bzw. aktivierten Katalysatoren

XPS-Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Oxidationszustände sämtlicher beteiligter Metallkomponenten von  $Zr_{10}Ni_{90}$  bzw. von  $Re_2Zr_{10}Ni_{88}$  jeweils in ihrem präparierten bzw. aktivierten Zustand zu analysieren. Da dieses Verfahren eine oberflächensensitive Methode ist, ermöglicht es die Identifizierung der chemischen Zustände der für die Katalyse relevanten Atome. Abbildung 2-29 vergleicht die Ni 2p Spektren aller analysierter Katalysatoren mit entsprechenden Referenzspektren. Im präparierten Zustand lag die Hauptkomponente Ni in beiden Verbindungen in Form seines zweiwertigen Kations vor [Spektren (3) und (4)]. Ein Vergleich der entsprechenden Spektren mit dem Referenzspektrum von NiO zeigt jedoch deutliche Unterschiede in Bezug auf die Form des Peaks bei niedrigen Bindungsenergien (ca. 855 eV). Während das Peakmaximum des Vergleichspektrums (beschrieben durch  $v$ ) bei  $\sim 853$  eV über eine ausgeprägte Schulter bei ca. 856 eV verfügt ( $v'$ ), sind die entsprechenden Verhältnisse bei den hier analysierten Ni-Oxiden umgekehrt. Untersuchungen zur Schichtdickenabhängigkeit von NiO auf Ag (001) ergaben, dass der zu niedrigeren Bindungsenergien verschobene Beitrag  $v$  ( $\sim 853$  eV) mit abnehmender Filmdicke verschwindet, was auf ein Fehlen eines nicht-lokalen Abschirmbeitrags durch entferntere Nachbarn zurückgeführt wurde [209]. Ni 2p Spektren mit ähnlichen Profilen wurden ebenfalls bei Ni-dotiertem MgO beobachtet [210].

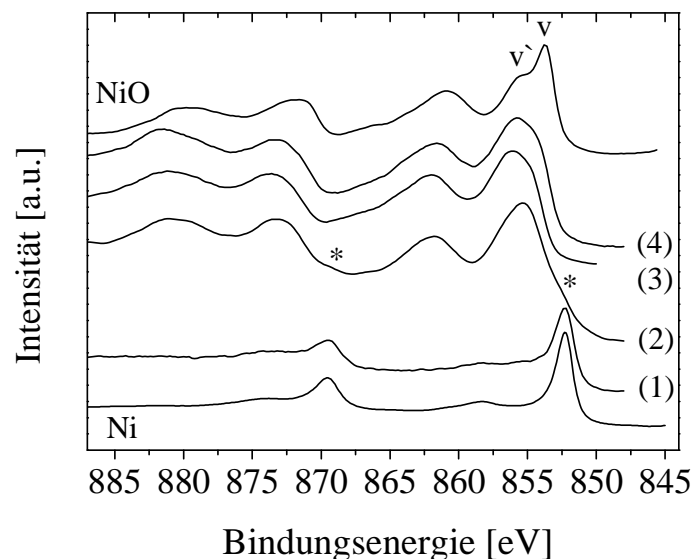


Abbildung 2-29: Vergleich der Ni 2p XPS-Spektren von aktiviertem  $Re_2Zr_{10}Ni_{88}$  (1), aktiviertem  $Zr_{10}Ni_{90}$  (2), präpariertem  $Re_2Zr_{10}Ni_{88}$  (3) sowie präpariertem  $Zr_{10}Ni_{90}$  (4) mit Referenzspektren von Ni bzw. NiO gemäß [209].

In Analogie dazu könnte die Form der entsprechenden Ni 2p Peaks auf Größeneffekte der Katalysatorproben zurückzuführen sein (siehe hierzu auch die geringen mittleren Partikeldurchmesser der mittels XRD bestimmten NiO-Kristallite; Tabelle 2-8). Durch eine reduktive Konditionierung bei 300 °C erfolgte eine Reduktion der Ni-Ionen in  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  zu metallischem Ni [siehe Spektrum (1)]. Demgegenüber wurde nur ein geringer Anteil der zweiwertigen Ni-Ionen des  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  während der reduktiven Konditionierung in den metallischen Zustand überführt. Die entsprechenden Anteile sind in Abbildung 2-29 Spektrum (2) anhand von \* gekennzeichnet. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den entsprechenden Resultaten der Röntgenbeugungsexperimente über die jeweilige Zusammensetzung des kristallinen Volumenmaterials.

Tabelle 2-9 fasst die jeweiligen Oxidationszustände sämtlicher metallischer Katalysatorkomponenten in ihrer präparierten bzw. aktivierten Form zusammen, welche anhand eines Vergleichs der absoluten Lage der gemessenen Spektren mit der der jeweiligen Referenzmaterialien zugeordnet werden konnten (siehe Abbildung 6-11 bzw. Abbildung 6-12 im Anhang). Im Gegensatz zu den Ni-Ionen hatte die reduktive Vorbehandlung keinen Einfluss auf die Wertigkeit der Zr-Ionen, die in sämtlichen Proben + IV war. Die sechswertigen Re-Ionen wurden ähnlich wie Ni während der Konditionierung in den metallischen Zustand überführt.

**Tabelle 2-9: Übersicht über die Oxidationszustände der verschiedenen metallischen Komponenten von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  und  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  in ihrem präparierten bzw. in ihrem aktivierten Zustand.**

	Oxidationszustand von Ni	Oxidationszustand von Zr	Oxidationszustand von Re
$\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ (präpariert)	+ II	+ IV	–
$\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ (aktiviert) <sup>a</sup>	0/ + II	+ IV	–
$\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ (präpariert)	+ II	+ IV	+ VI
$\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ (aktiviert) <sup>a</sup>	0	+ IV	0

<sup>a</sup> 2 h reduziert in  $\text{H}_2$  bei 300 °C, ohne intermediären Kontakt zu einer Luftatmosphäre.

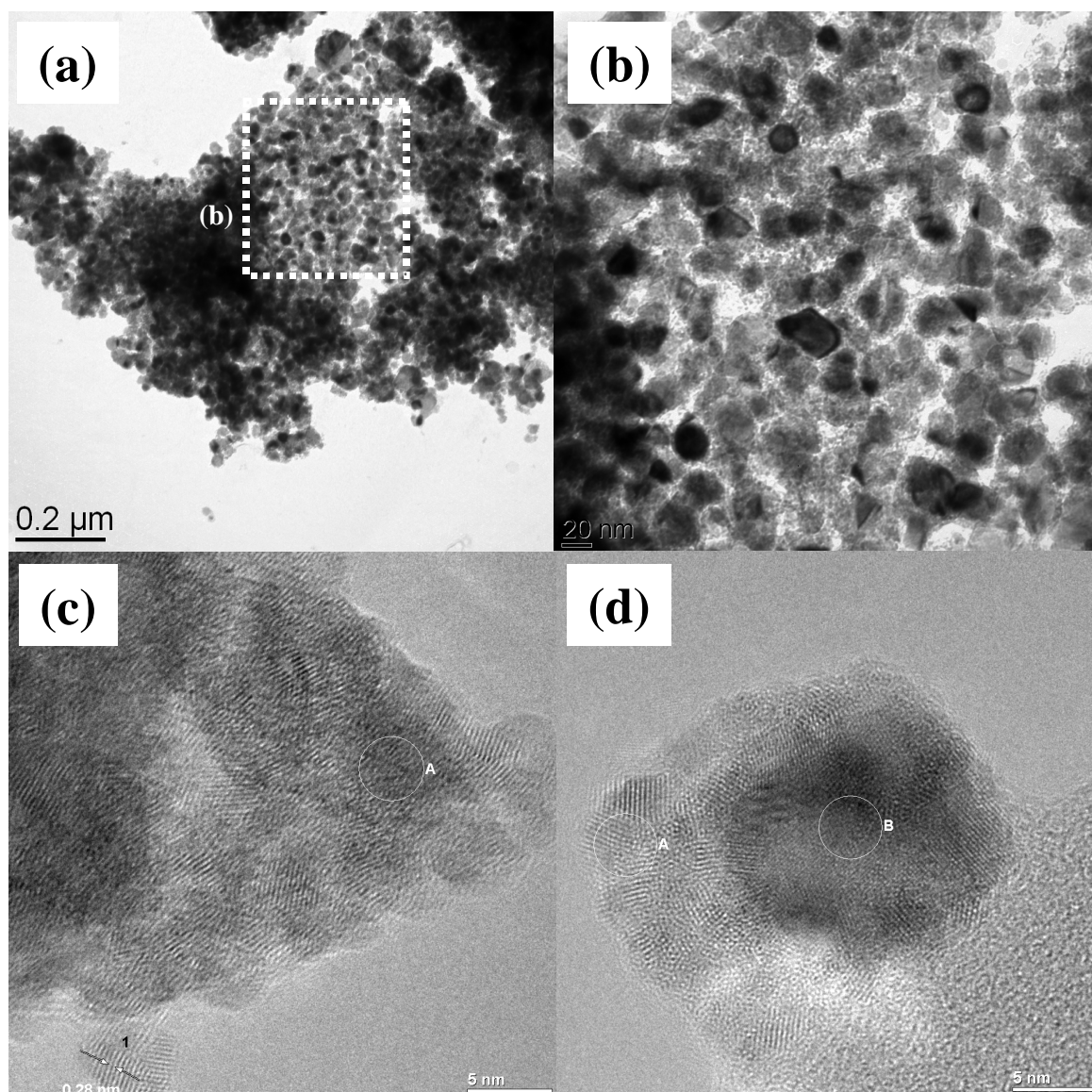
Unter Berücksichtigung des enormen Einflusses der Re-Dotierung auf die chemische Reaktivität sowie der jeweiligen Oxidationszustände der unterschiedlichen metallischen Komponenten im präparierten bzw. im aktivierten Zustand kann davon ausgegangen werden, dass das Re (vor allem im  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ ) im präparierten Katalysator relativ homogen im dreidimensionalen Netzwerk verteilt ist und während der Aktivierung mit dem metallischen Ni eine Art Legie-



nung eingeht, während sich Zr in Form seines Dioxids separiert [ $\text{Ni}_{1-2x-3y}\text{Zr}_x\text{Re}_y\text{O} + (1-2x) \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}_{1-2x-3y}\text{Re}_y + x \text{ZrO}_2 + (1-2x) \text{H}_2\text{O}$ ]. Die deutliche Zunahme der Gitterkonstante im aktivierten  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  könnte einen Hinweis auf einen möglichen Einbau der größeren Re-Atome in das Kristallgitter des metallischen Ni geben (siehe Tabelle 2-8).

### **Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen an präparierten und aktivierten Katalysatoren**

Abbildung 2-30 zeigt eine Reihe unterschiedlich aufgelöster TEM-Aufnahmen von aktiviertem  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ . In Abbildung 2-30 (a) ist eine Anhäufung von Partikeln mit einer ähnlichen Teilchengröße zu erkennen. Eine räumlich aufgelöste Elementaranalyse, die mit Hilfe energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) über einen weiten Bereich dieser Teilchen durchgeführt wurde, ergab eine gemittelte chemische Zusammensetzung von  $\text{Re}/\text{Zr}/\text{Ni} = 1,94/8,02/90,05$  (in Mol-%), was der aufgrund der Synthese zu erwarteten Zusammensetzung des Katalysators sehr nahe kommt. Elektronenbeugungsmessungen ergaben, dass kristalline Anteile von metallischem Ni sowie von  $\text{ZrO}_2$  vorlagen. Die entsprechende Aufnahme kann ebenso wie eine Zuordnung der beobachteten Beugungsreflexe dem Anhang (vgl. Abbildung 6-13 bzw. Tabelle 6-20) entnommen werden. Abbildung 2-30 (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 2-30 (a). Offensichtlich ist die Probe nicht homogen, sondern besteht aus größeren Partikeln (ca. 20 nm), die von kleineren Teilchen umgeben sind. Abbildung 2-30 (c) und (d) zeigen hochaufgelöste Aufnahmen von entsprechenden Partikeln bzw. Partikelgrenzen. In beiden Fällen lassen sich z.T. deutlich die einzelnen Netzebenen entsprechender kristalliner Partikel erkennen, wobei die größeren von zahlreichen kleineren Teilchen mit einem Durchmesser  $< 5$  nm bedeckt sind. Abbildung 2-30 (d) zeigt beispielsweise ein einzelnes großes Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 15 nm (um den Bereich B), welches von einer Vielzahl kleinerer Partikel umgeben ist, die anhand ihrer unterschiedlich angeordneten Netzebenen identifiziert werden können. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung dieser differentiellen Bereiche mittels EDX ergab, dass die äußeren Bereiche (Abbildung 2-30 (c); Teilchen 1 bzw. Abbildung 2-30 (d); Bereich A) quasi kein Re bzw. Ni, sondern lediglich Zr enthielten. Die größeren Partikel dagegen bestehen vor allem aus Ni (Abbildung 2-30 (d); Bereich B). Ausgewählte EDX-Spektren können dem Anhang (siehe Abbildung 6-14) entnommen werden. Zusätzlich ermöglichte die Bestimmung der Netzebenenabstände in Teilchen 1 [Abbildung 2-30 (c)] eine Zuordnung zu kristallinem  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS: 81-1544; Netzebenenabstand für (101) = 0,2959 nm).



**Abbildung 2-30: TEM-Aufnahmen von  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  im aktivierten Zustand, d.h. nach zweistündiger Reduktion bei 300 °C in einem Wasserstoffstrom.**

Generell stimmen die Ergebnisse der TEM-Analysen mit den Resultaten der Röntgenbeugungsmessungen überein, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 16,5 nm für Ni (JCPDS: 87-0712) bzw. von ca. 2 nm für  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS: 81-1544) beschrieben. Aufgrund des insgesamt sehr geringen Gehaltes an Re lieferten die räumlich aufgelösten Elementaranalysen jedoch keinen weiteren Hinweis darauf, dass sich das elementare Re während der Entmischung in den Ni-Teilchen anreichert. In Analogie zu den Resultaten der anderen Charakterisierungsmethoden zeigen die TEM-Aufnahmen von  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  (im präparierten Zustand) keine drastischen Unterschiede in Bezug auf die Größe sowie die chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Partikel. Gemäß Abbildung 6-15 (a) und (b) verfügen die entsprechenden (z.T. kristallinen) Teilchen über eine Partikelgröße von < 10 nm (vergleiche dazu den

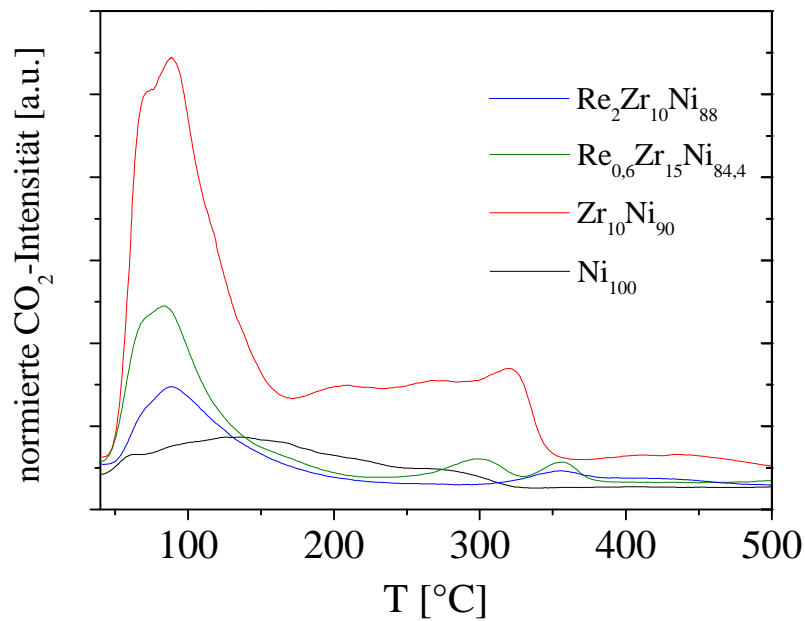
aus den Röntgenbeugungsdiagrammen bestimmten mittleren Partikeldurchmesser von 6,3 nm; Tabelle 2-8). Eine Bestimmung der Netzebenenabstände zu 0,20 nm bzw. zu 0,24 nm (siehe Abbildung 6-15) ermöglichte eine Zuordnung der jeweiligen Kristallite zu NiO (JCPDS: 72-1519 mit den Netzebenenabständen  $d(200) = 0,208$  nm und  $d(111) = 0,241$  nm). Ein Vergleich der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen von  $Zr_{10}Ni_{90}$  im präparierten Zustand mit denen in aktivierter Form (siehe Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17) verdeutlicht, dass während der Konditionierung lediglich ein geringer Teil der Partikel wesentlich verändert wurde. Während die meisten Teilchen in beiden Zuständen über eine ähnliche Morphologie verfügten (siehe Abbildung 6-16 (a) und Abbildung 6-17 (a), Bereich B), ist in Abbildung 6-17 (a) ebenfalls ein deutlich zusammengesinterter Partikel mit einem Partikeldurchmesser von  $> 20$  nm zu erkennen (Bereich A). Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung dieses Partikels ergab, dass er nur Ni als metallische Komponente enthielt, während Bereich B (im Vergleich zu der Probe im präparierten Zustand) deutlich mit Zr angereichert war. Die Bestimmung von Netzebenenabständen zu 0,23 nm legte die Vermutung nahe, dass es sich in diesem zusammengesinterten Bereich A um metallisches Ni (JCPDS: 87-0712 mit einem Netzebenenabstand  $d(111) = 0,203$  nm) handelte, während Bereich B NiO zugeordnet werden konnte. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit zuvor diskutierten Untersuchungsergebnissen, welche ergaben, dass das zweiwertige Ni im  $Zr_{10}Ni_{90}$  während der reduktiven Vorbehandlung nur zu einem geringen Teil reduziert wird, wobei jedoch deutliche Zunahmen der mittleren Kristallitgrößen von ca. 12 nm zu 22 nm erkannt wurden (vergleiche Tabelle 2-8).

### **Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von $CO_2$ an aktivierten Katalysatoren**

Wie bereits zuvor diskutiert setzen typische Methanisierungskatalysatoren unter den Bedingungen der konkurrierenden Methanisierung von CO und  $CO_2$  zunächst bevorzugt das Monoxid um, während die Hydrierung des Dioxids zumeist erst bei hohen Umsätzen an CO einsetzt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass generell eine Konkurrenzsituation zwischen CO und  $CO_2$  um die gleichen aktiven Zentren herrscht, welche aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen des CO-Moleküls mit der Katalysatoroberfläche zu dessen Gunsten entschieden wird. Im Falle der Solo-Methanisierung von  $CO_2$  werden dagegen die aktiven Zentren nicht mehr vom Monoxid blockiert, so dass diese Umsetzung bei geringeren Temperaturen als im Falle der konkurrierenden Bedingungen ablaufen kann.

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Dotierelementen wie Re die intrinsische Reaktivität polynärer Ni-basierter Methanisierungskatalysatoren gegenüber  $\text{CO}_2$  bei quasi gleichbleibender Aktivität gegenüber CO deutlich reduziert werden konnte. Selbst in Abwesenheit von CO verfügte  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  lediglich über eine äußerst geringe Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$ . Diese Resultate suggerieren, dass die entsprechende Dotierung von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  mit Re in einer drastischen Modifizierung der Natur der aktiven Zentren resultierte. Zur näheren Charakterisierung wurde der Einfluss der unterschiedlichen Dotierelemente auf die Wechselwirkungen der Katalysatoroberfläche mit  $\text{CO}_2$  untersucht. Dazu wurden temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente von  $\text{CO}_2$  (TPD) durchgeführt. Diese Methode basiert auf einer Messung der Menge an thermisch desorbiertem Kohlenstoffdioxid, welcher zuvor bei einer definierten Temperatur an der Katalysatoroberfläche chemisorbiert wurde. Lage, Anzahl und Intensität der entsprechenden Signale erlauben es, Rückschlüsse über die aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche zu ziehen [207, 208]. Detaillierte Informationen zu den exakten Versuchsbedingungen sowie dem verwendeten Aufbau können dem Experimentellen Teil (siehe Kapitel 3.3.3) entnommen werden.

Abbildung 2-31 beschreibt den Einfluss der unterschiedlichen Dotierstoffe auf die chemischen Interaktionen zwischen dem jeweiligen katalytischen Material und dem reversibel gebundenen  $\text{CO}_2$ -Molekül anhand der entsprechenden TPD-Spektren von Kohlenstoffdioxid an den zuvor reduktiv aktivierten  $\text{Ni}_{100}$ ,  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ ,  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$  und  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ . Die Untersuchungen mit dem undotierten  $\text{Ni}_{100}$  ergaben ein sehr breites Signal zwischen 50 und 320 °C mit einem Maximum bei ca. 130 °C und jeweils einer Schulter bei niedrigen (63 °C) bzw. deutlich höheren Temperaturen (280 °C). Diese Ergebnisse deuten auf mehrere unterschiedliche Adsorptionszentren für  $\text{CO}_2$  und damit auf mehrere potentiell aktive Zentren für die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung an  $\text{Ni}_{100}$  hin. Wesentlich interessanter ist jedoch die vergleichsweise schwache Intensität des auf den internen Standard Ar normierten  $\text{CO}_2$ -Signals. Lediglich geringe Mengen an  $\text{CO}_2$  interagieren (vor allem in dem interessanten Temperaturbereich > 200 °C) mit der Oberfläche des undotierten Ni-Katalysators, was ein Grund für die relativ geringen katalytischen Aktivitäten darstellen könnte. Das Zr-dotierte Ni-Oxid, welches sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von CO über die höchsten Reaktivitäten der hier aufgeführten Ni-Katalysatoren in Bezug auf die Methanisierung von  $\text{CO}_2$  verfügte, zeigte die deutlich stärksten Wechselwirkungen mit dem  $\text{CO}_2$ -Molekül. Verschiedene z.T. überlagerte Desorptionsspeaks zwischen 50 und 350 °C lassen auf bis zu 6 verschiedene Adsorptionszentren (72 °C, 91 °C, [115 °C], 207 °C, 270 °C und 320 °C) schließen.



**Abbildung 2-31:** TPD-Spektren von  $\text{CO}_2$  für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  an aktiviertem  $\text{Ni}_{100}$ ,  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ ,  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$  und  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ . Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator; Gasfluss nach Adsorption von  $\text{CO}_2$ : 40 mL/min Ar; Aufheizrate: 5 °C/min.

Die vergleichsweise äußerst hohen Signalintensitäten (auch im Bereich der Prozesstemperatur) deuten auf eine wesentlich höhere Konzentration an Adsorptionsplätzen für  $\text{CO}_2$  hin, wodurch schließlich die hohen Reaktivitäten gegenüber  $\text{CO}_2$  erklärt werden können. Im Gegensatz dazu zeigten die Re-modifizierte Zr-Ni-Oxide – entsprechend ihrer katalytischen Eigenschaften – wesentlich geringere Wechselwirkungen mit  $\text{CO}_2$ . Diese Materialien besitzen zwar z.T. dieselben Adsorptionsplätze wie das binäre Oxid (72 °C, 91 °C, [115 °C]). Ihre Anzahl ist jedoch im Vergleich zum  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  deutlich reduziert. Darüber hinaus verfügen die ternären Oxide lediglich über eine geringe Anzahl an Adsorptionszentren, die auch bei prozessrelevanten Temperaturen mit dem  $\text{CO}_2$ -Molekül reversibel in Interaktion treten ( $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$ : 355 °C;  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$ : 300 und 355 °C).

Die Ausbildung flüchtiger Ni-Carbonylverbindungen, welche in einer auf 300 °C erhitzten Zone hinter dem Reaktor wieder zu elementarem Ni und CO zersetzt wurden, machten analoge Untersuchungen mit CO unmöglich. Versuche, die Gesamtmenge an  $\text{CO}$ -Adsorptionsplätzen mittels Pulsexperimenten bei ca. 30 °C zu bestimmen, misslangen aus denselben Gründen. Somit war es nicht möglich, den Einfluss der unterschiedlichen Dotierelemente auf die Natur der  $\text{CO}$ -Adsorptionszentren näher zu charakterisieren.

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Porenstruktur Ni-basierter Katalysatoren wird durch die Zugabe verschiedener Dotierelemente drastisch verändert.
- Deutliche Modifikationen der chemischen Reaktivität durch die Zugabe unterschiedlicher Dotierelemente deuten auf einen (teilweisen) Einbau von Zr und Re in das dreidimensionale Ni-O-Netzwerk hin, wobei Re eine zentrale Rolle als eine Art „Vermittler“ zwischen Zr, O und Ni einnimmt.
- Generell wird durch die Zugabe der Dotierelemente Zr bzw. Zr und Re ein starkes Sintern bzw. Partikelgrößenwachstum der Ni-Kristallite und damit ein Verlust an katalytisch potentiell wirksamer Oberfläche während der reduktiven Konditionierung im Vergleich zum undotierten Ni<sub>100</sub> verhindert.
- Während der reduktiven Aktivierung der Katalysatoren scheint es zu einer teilweisen Entmischung zu kommen, welche in sämtlichen Fällen zur Ausbildung einer kristallinen ZrO<sub>2</sub>-Phase sowie einer metallischen Ni-Phase, die – im Falle der ternären Verbindungen – mit elementarem Re legiert sein könnte, führt.
- Aufgrund der Entmischung von ZrO<sub>2</sub> ist es fraglich, ob dem „aktivitätssteigernden“ Zr tatsächlich eine direkte Beteiligung im aktiven Zentrum zukommt oder seine Rolle eher auf eine dispersionsgenerierende bzw. -stabilisierende Wirkung – ähnlich der eines klassischen Trägermaterials – beschränkt ist.
- Re könnte als Legierungskomponente im Ni durch direkte Beteiligung im aktiven Zentrum bzw. über indirekte Interaktionen (z. B. elektronische Effekte) die Oberfläche der katalytisch aktiven Ni/Re-Ni-Teilchen in der Art modifizieren, dass sie lediglich geringe Wechselwirkungen mit dem CO<sub>2</sub>-Molekül eingeht, was schließlich zu einem Verlust der intrinsischen Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> führt.
- Diese Ergebnisse kombiniert mit den katalytischen Eigenschaften (sowohl unter den Bedingungen der konkurrierenden als auch denen der Solo-Methanisierung) jener ternären Oxide lassen darauf schließen, dass bei diesen Verbindungen die Hydrierung respektive Aktivierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub> (z.B. in Form einer dissoziativen Adsorption) – zumindest teilweise – an jeweils unterschiedlichen Zentren ablaufen.

## 2.7.2 Untersuchungen in anderen Systemen

Ähnliche Annahmen können ebenfalls für die anderen Ni-basierten Systeme getroffen werden. So bewirkte die Modifikation von Ni<sub>100</sub> mit unterschiedlichen Elementen deutliche Änderungen der jeweiligen Porenstruktur. Darüber hinaus deutet sowohl der Einfluss der unterschiedlichen Dotierelemente auf die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle von NiO sowie die Modifikation der chemischen Reaktivität (visualisiert anhand der jeweiligen Maxima der Wasserstoffverbrauchkurven der entsprechenden TPR-Profile) auf eine (relativ) homogene Verteilung der unterschiedlichen Elemente in den verschiedenen Verbindungen hin. Tabelle 2-10 fasst die entsprechenden Ergebnisse zusammen. Sämtliche TPR-Profile können dem Anhang (Kapitel 6.5) entnommen werden.

**Tabelle 2-10: Übersicht über spezifische Oberfläche, TPR-Peakmaxima sowie strukturelle Parameter der kristallinen NiO-Anteile (JCPDS: 73-1519) ausgewählter Ni-basierter Katalysatoren.**

	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Häufigster Porendurchmesser [nm] <sup>a</sup>	a [Å] <sup>b</sup>	D <sub>Partikel</sub> [nm] <sup>b</sup>	Maximum TPR [°C] <sup>c</sup>
Ni <sub>100</sub>	43	6,75	4,179(1)	17,1(1)	288
Y <sub>9</sub> Ni <sub>91</sub>	96	3,65	4,1737(2)	10,7(1)	289; 392
Re <sub>0,6</sub> Y <sub>5</sub> Ni <sub>88,4</sub>	107	2,95	4,1765(3)	9,1(1)	308; 400
Re <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	130	1,83	4,183(1) <sup>d</sup>	32(3) <sup>d</sup>	(349); 382
Pt <sub>0,6</sub> Y <sub>11</sub> Ni <sub>88,4</sub>	83	3,27	4,179(1) <sup>e</sup>	9,2(3) <sup>e</sup>	363
Pt <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	77	2,28	4,1722(2) <sup>f</sup>	13,1(2) <sup>f</sup>	342
Hf <sub>9</sub> Ni <sub>91</sub>	29	1,77	4,184(1) <sup>g</sup>	42(15) <sup>g</sup>	393; 438
Re <sub>1,2</sub> Hf <sub>5</sub> Ni <sub>83,8</sub>	114	4,74	4,164(1) <sup>e</sup>	10,1(5) <sup>e</sup>	366
Re <sub>2</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	171	3,33	4,185(1) <sup>g</sup>	47(25) <sup>g</sup>	381
Ti <sub>8</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>	88	1,87	4,188(2)	9,9(2)	375

<sup>a</sup> ermittelt aus dem Desorptionsast der N<sub>2</sub>-Physisorption bei – 196 °C gemäß der BJH-Methode.

<sup>b</sup> bestimmt aus Röntgenbeugungsexperimenten an Proben im präparierten Zustand mittels Rietveld-Verfeinerungen.

<sup>c</sup> Bedingungen: 45 mg Katalysator; Gasfluss: 50 mL/min (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/90); Aufheizrate: 5 °C/min.

<sup>d</sup> sehr niedrige Intensität, minimale Anteile an Ni (JCPDS: 87-0712).

<sup>e</sup> geringe Intensität.

<sup>f</sup> geringe Anteile einer metallischen Pt-Phase (JCPDS: 05-0802).

<sup>g</sup> sehr niedrige Intensität.

Diese Kurven zeigen, dass die Elemente Y und Hf einen ähnlich stabilisierenden Effekt auf die Ni-O-Bindung wie das Zr besitzen. Die jeweilige Breite der Wasserstoffverbrauchssignale deutet auf eine Vielzahl unterschiedlicher Ni-O-Y- bzw. Ni-O-Hf-Konstellationen im dreidimensionalen Netzwerk hin. Die Reaktivität dieser modifizierten Ni-O-Spezies wird schließlich – in Analogie zu dem Re-Zr-Ni-System – durch die Zugabe von Re bzw. von Pt insofern verändert, dass die unterschiedlichen Spezies ähnlicher werden. Somit kann sowohl die Rolle des Re als auch die des Pt in diesen Systemen in gleicher Weise wie die des Re in Re-Zr-Ni als eine Art „Lösungsvermittler“ zwischen Ni-O-E (mit E = Y oder Hf) diskutiert werden. Dennoch bewirkte die Zugabe von Re bzw. von Pt zu  $Y_9Ni_{91}$  keine vollständige Auflösung der bimodalen Verbrauchssignale. Röntgenbeugungsexperimente mit temperaturprogrammiert reduzierten Proben von  $Y_9Ni_{91}$  und von  $Hf_9Ni_{91}$  zeigten, dass während dieser Experimente lediglich das Ni in die metallische Form (JCPDS: 87-0712) überführt wurde, während die beiden anderen Komponenten jeweils eine oxidische Phase [ $Y_2O_3$  (JCPDS: 43-1036);  $HfO_2$  (JCPDS: 74-1506)] ausbildeten. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass – in Analogie zu dem Re-Zr-Ni-System – während der Reduktion ein Entmischen einsetzt, welches zur Ausbildung von metallischen Ni-Partikeln und Hf- bzw. Y-Oxiden führt. Somit könnte das in Kapitel 2.7.1 für Re-Zr-Ni vorgeschlagene Modell auf die hier diskutierten Systeme ausgeweitet werden: Diese Katalysatoren scheinen im präparierten Zustand in Form von Mischoxiden vorzuliegen, die sich während der Aktivierung (teilweise) entmischen. Die dabei gebildeten Ni-Partikel stellen die eigentliche aktive Phase dar, während  $HfO_2$  respektive  $Y_2O_3$  als eine Art Träger fungiert. Abbildung 2-32 untermauert diese Annahme anhand der Röntgenbeugungsdiagramme von  $Hf_9Ni_{91}$  im präparierten Zustand bzw. nach der Reaktion. Es ist offensichtlich, dass der Großteil des kristallinen NiO während der Aktivierung/Reaktion reduziert wurde. Breite Reflexe im Bereich zwischen  $2\Theta = 28$  und  $36^\circ$  weisen auf die Bildung neuer kristalliner Anteile mit geringen mittleren Partikelgrößen (4 bzw. 7 nm) hin, die zwei unterschiedlichen  $HfO_2$ -Phasen (JCPDS: 74-1506 bzw. JCPDS: 87-2106) zugeordnet werden konnten. Der Einfluss der Re- bzw. Pt-Dotierung auf das Reduktionsverhalten der resultierenden Verbindungen deutet auf eine homogene Verteilung dieser Ionen in den polynären Oxiden hin. In Analogie zu den Re-modifizierten Zr-Ni-Oxiden sollten diese edlen Metalle während der Aktivierung ebenfalls reduziert werden und könnten als Bestandteil der katalytisch aktiven Ni-Teilchen direkt die Natur der aktiven Zentren modifizieren und dadurch die Reaktivität gegenüber  $CO_2$  beeinflussen.



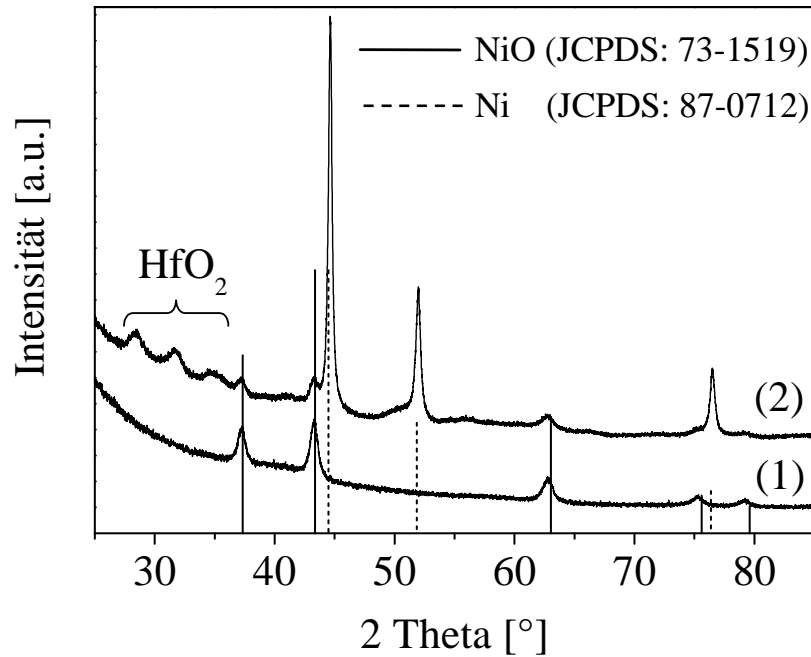


Abbildung 2-32: Vergleich der XRD-Spektren von  $\text{Hf}_9\text{Ni}_{91}$  im präparierten Zustand (1) mit dem von  $\text{Hf}_9\text{Ni}_{91}$  nach der Reaktion (2).

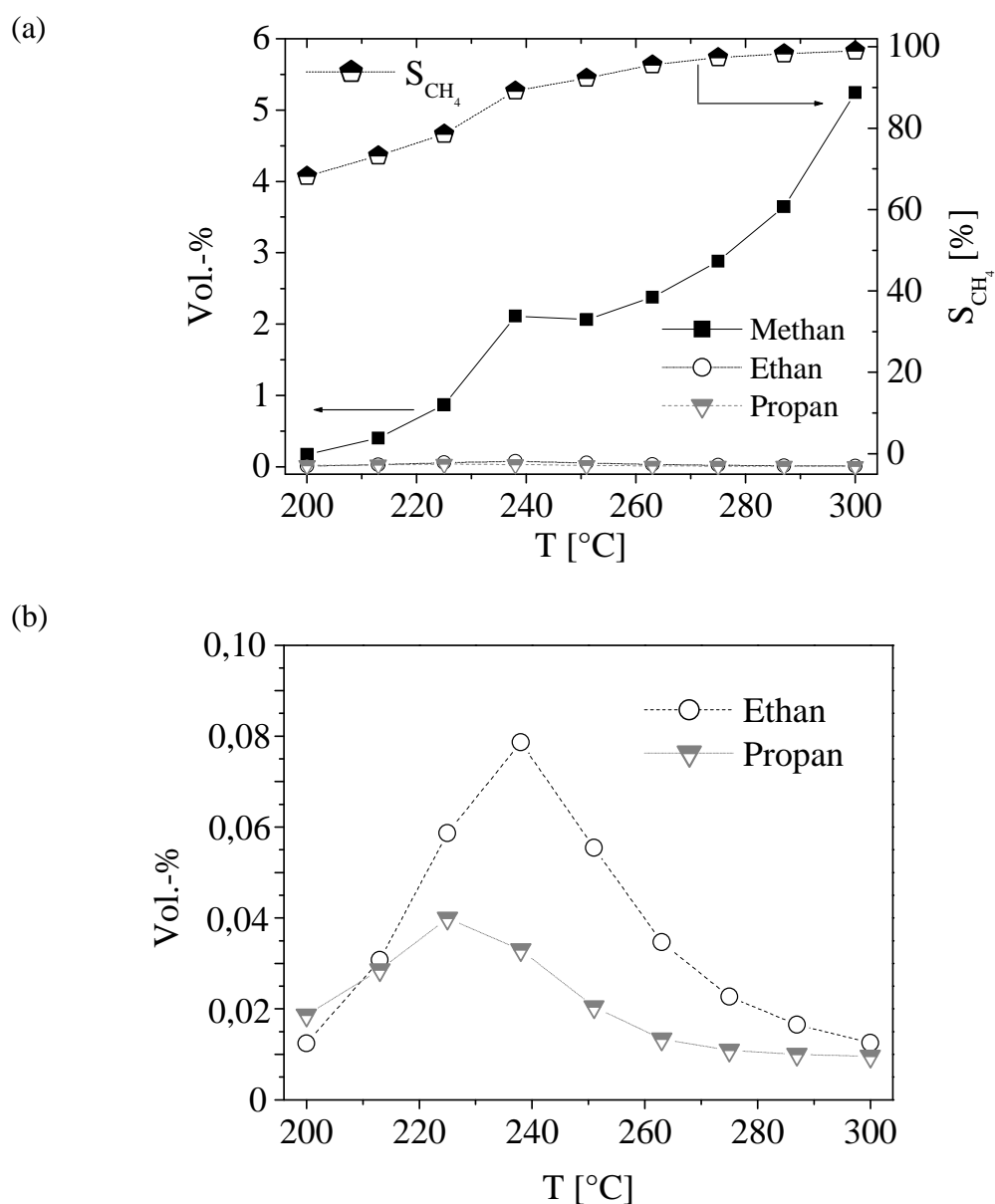
Im Falle des Hf scheint eine analoge Rollenzuweisung sehr viel schwieriger. Es konnte gezeigt werden, dass Hf ähnlich wie Y oder Zr während der Reduktion in Form winziger oxidischer Partikel eher die Rolle eines klassischen Trägers einzunehmen scheint, was lediglich den aktivitätssteigernden Effekt erklären würde. Inwiefern gleichzeitig die Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$  beeinflusst wird konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr geklärt werden.

## 2.8 Die Bildung höherkettiger Produkte (Fischer-Tropsch)

Obwohl die in dieser Arbeit verwendeten sehr hohen Verhältnisse von  $\text{H}_2/\text{CO}$  die Bildung von Methan gegenüber der höherer Kohlenwasserstoffe begünstigt, konnten unter vergleichbaren Bedingungen langkettige Produkte gefunden werden [41, 42]. Daher wurde die Bildung möglicher Nebenprodukte unter standardmäßigen Reaktionsbedingungen anhand ausgewählter Katalysatoren aus unterschiedlichen Systemen (3. bzw. 4. Generation) untersucht. In Analogie zu den Solo-Methanisierungsversuchen wurde ein Micro-GC zur Analyse der jeweiligen Gaszusammensetzung verwendet.

Abbildung 2-33 beschreibt den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die resultierende Produktverteilung während der Hydrierung von CO respektive von  $\text{CO}_2$  am Beispiel von

$\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$ . Ein ähnlicher Verlauf konnte bei sämtlichen durchgeführten Experimenten konstatiert werden. So zeigte sich, dass in Analogie zu den Ergebnissen von Nørskov und Mitarbeitern neben Methan ebenfalls langkettigere Alkane (v.a. Ethan aber auch Propan) während der Umsetzung gebildet wurden [41, 42]. Generell wurde zunächst eine Zunahme der Ethan- bzw. Propankonzentration mit steigender Temperatur beobachtet.



**Abbildung 2-33: Produktverteilung während der Hydrierung von CO bzw.  $\text{CO}_2$  über  $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$ .** (a) Anteile an Methan, Ethan und Propan sowie die Selektivität für die Bildung von Methan; (b) Anteile an höherkettigen Alkanen. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min  $\text{H}_2$  bei 300  $^{\circ}\text{C}$ .

Erst oberhalb von ca. 240 °C nahmen die entsprechenden Gehalte bei höheren Reaktionstemperaturen ab. Dieser charakteristische Verlauf spiegelt sich in der Temperaturabhängigkeit der Methanselektivität ( $S_{\text{CH}_4}$ ) wider [siehe Abbildung 2-33 (a)]. Lediglich bei niedrigen Temperaturen bzw. Umsätzen reagieren signifikante Mengen des umgesetzten Kohlenstoffmonoxids zu anderen Produkten. Mit steigendem Umsatz nimmt ebenfalls die Selektivität zur Bildung von Methan drastisch zu, bis schließlich annähernd 100 % erreicht werden. Vergleichbare Einflüsse der Temperatur auf die Ausbeute an Methan während der Hydrierung von CO über verschiedenen Ni-basierten Katalysatoren wurden bereits in der Literatur diskutiert [55, 68]. Darüber hinaus suggerieren diese Resultate, dass quasi ausschließlich während der Hydrierung von CO auch höhere Homologe gebildet werden, da die Umsetzung von  $\text{CO}_2$  erst bei relativ hohen Temperaturen, wo die Selektivität für Methan deutlich über 90 % liegt, verstärkt einsetzt. Ähnliche Ergebnisse konnten ebenfalls während der entsprechenden Solo-Methanisierungsreaktionen beobachtet werden. Lediglich im Falle der CO-Hydrierung ließen sich Spuren von Ethan im Produktgas detektieren. Aufgrund des im Vergleich zu den standardmäßigen Tests höheren  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnisses im Eduktgas der Solo-Methanisierung konnten jedoch keine höheren Homologen (z.B. Propan) gefunden werden. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit zahlreichen Untersuchungen über Ru- bzw. Ni-basierte Katalysatoren, die im Falle der Solo-Methanisierung von  $\text{CO}_2$  wesentlich höhere Selektivitäten zur Bildung von Methan aufzeigten als im Falle der Hydrierung von CO [44, 45, 52, 60].

Da diese zusätzlich gebildeten höheren Homologen ähnlich wie das Hauptprodukt Methan die Leistung der Brennstoffzelle nicht beeinflussen und ebenfalls zum Heizen der Reformierungseinheit verwendet werden können, stellt das Auftreten dieser Spuren an Ethan bzw. Propan kein Problem für die gewünschte technische Anwendung dar. Darüber hinaus konnte am Beispiel von  $\text{Ti}_8\text{Hf}_9\text{Ni}_{83}$  gezeigt werden, dass im Bereich zwischen  $\text{H}_2/\text{CO} = 31$  und  $\text{H}_2/\text{CO} = 235$  eine lineare Korrelation zwischen dem Verhältnis von  $\text{H}_2/\text{CO}$  sowie der Relation von gebildetem Methan/gebildetem Ethan (bzw. von entstandenem Methan/entstandenem Propan) besteht. Somit sollten die jeweiligen Selektivitäten zur Bildung von Methan unter realen Bedingungen ( $\text{H}_2/\text{CO} = 59,67/0,27$ ) deutlich über denen in dieser Arbeit bestimmten Werten liegen und daher der zu Ethan (Propan) umgesetzte Anteil an CO deutlich niedriger sein.

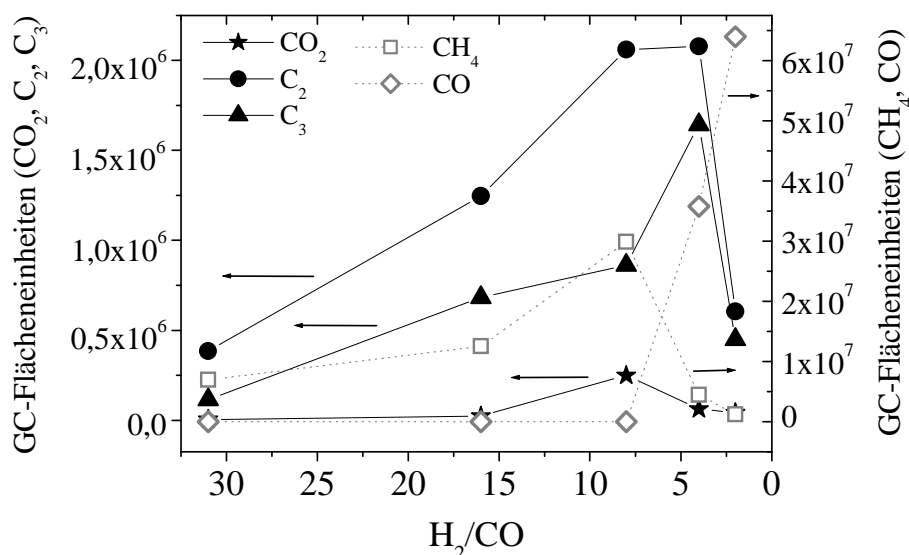
Lediglich bei der Berechnung der Gesamtumsätze an CO bzw.  $\text{CO}_2$  kann die Bildung dieser Nebenprodukte zu minimalen Fehlern führen, da bei der standardmäßigen Auswertung nur die

beiden Hauptumsetzungen (Methanisierung von CO respektive CO<sub>2</sub>) zur Bestimmung der reaktionsbedingten Volumenkontraktion berücksichtigt wurden. Entsprechende Berechnungen ergaben jedoch, dass der absolute Fehler für sämtliche in diesem Abschnitt untersuchte Proben bei maximal 1,1 % (bezogen auf den Umsatz an CO) lag und damit vernachlässigt werden konnte.

Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe über den in dieser Arbeit entwickelten Materialien prinzipiell möglich scheint. In Anbetracht eines wiedergekehrten Interesses an der Fischer-Tropsch Synthese in Kombination mit der Produktion sauberer Kraftstoffe [211] wurde ebenfalls der Einfluss deutlich variierender H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisse auf die Zusammensetzung des Produktgases untersucht. Aus diesem Grund wurden unterschiedliche H<sub>2</sub>/CO-Gemische (ohne weitere Gaskomponenten) bei 250 °C über Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> umgesetzt. Folgende Relationen von H<sub>2</sub> zu CO wurden sukzessiv über den Katalysator geleitet: 31 (entspricht ungefähr den standardmäßigen Konditionen), 16, 8, 4 und 2 (annähernd Fischer-Tropsch Bedingungen). Die Analyse der gasförmigen Produkte erfolgte on-line mittels Micro-GC, während die über einen Zeitraum von jeweils 1 h gesammelte Fraktion der höhersiedenden Komponenten bei – 78 °C auskondensiert bzw. ausgefroren und anschließend mit Hilfe eines GC-MS off-line untersucht wurde.

Abbildung 2-34 gibt den Einfluss des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses auf die Verteilung sämtlicher gasförmiger Produkte wider. Die Quantifizierung der diversen Reaktionsprodukte erfolgte mittels Integration der jeweiligen GC-Flächeneinheiten ohne zusätzliche externe Kalibrierung. Generell konnte eine Zunahme jeglicher durch Hydrierung von CO gebildeter Produkte (Methan, Ethen, Ethan, Propen und Propan) mit geringer werdendem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis zwischen H<sub>2</sub>/CO = 31 und H<sub>2</sub>/CO = 8 beobachtet werden. Dieses Verhalten lässt sich durch den stetig steigenden Eduktgehalt (Kohlenstoff) erklären. Im Gegensatz zu den bereits diskutierten Ergebnissen der Versuche mit Ti<sub>8</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>83</sub> konnte jedoch keine Korrelation zwischen H<sub>2</sub>/CO- und C<sub>x</sub>/CH<sub>4</sub>-Verhältnis (x = 2 bzw. 3) gefunden werden. Zusätzlich wurden geringe Mengen an CO<sub>2</sub> detektiert, welches sich durch Redoxdisproportionierung von Kohlenstoffmonoxid an der Katalysatoroberfläche gebildet haben könnte. Die dabei simultan entstandenen Kohlenstoffabscheidungen könnten ein Grund für den drastischen Aktivitätsverlust in den folgenden Experimenten (H<sub>2</sub>/CO = 4 und H<sub>2</sub>/CO = 2) gewesen sein: Während bei allen vorherigen Messpunkten (H<sub>2</sub>/CO = 31, H<sub>2</sub>/CO = 16 und H<sub>2</sub>/CO = 8) CO komplett umgesetzt wurde, konnten bei den letzten beiden Verhältnissen signifikante Mengen an CO im Produktgasgemisch detektiert

werden. Darüber hinaus kam es zu einem Absinken der Konzentrationen sämtlicher gasförmiger Produkte. Die Auswertung der flüssigen Komponenten mittels GC-MS ergab, dass sich insbesondere bei niedrigen  $H_2/CO$ -Verhältnissen (4 bzw. vor allem 2) langkettigere Kohlenwasserstoffe gebildet hatten, die jedoch alle über eine sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe verfügten (z.B. Ethanol, Aceton, 1-Propanol, 1-Butanol).



**Abbildung 2-34:** Einfluss des  $H_2/CO$ -Verhältnisses auf die Produktzusammensetzung. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu m$ ); Gasfluss: 125 mL/min;  $T = 250$  °C. Vorbehandlung: 2 h in 100 mL/min  $H_2$  bei 300 °C.

Die Resultate dieses Abschnitts demonstrieren, dass die Synthese höherkettiger Kohlenwasserstoffe (eventuell modifiziert durch funktionelle Gruppen mit Sauerstoff) über  $Re_{0,6}Zr_{15}Ni_{84,4}$  prinzipiell möglich ist. Die hohen entsprechenden Signalintensitäten sprechen jedoch dafür, dass bei sämtlichen  $H_2/CO$ -Verhältnissen Methan als Hauptprodukt entsteht. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit zahlreichen komparativen Untersuchungen, in denen Ni-basierten Katalysatoren höhere Methanselektivitäten zugeschrieben wurden als anderen typischen CO-Hydrierungskatalysatoren (z.B. auf der Basis von Fe oder Co) [67]. Aus zeitlichen Gründen konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Experimente in diesem Bereich durchgeführt werden. Interessante Ansatzpunkte wären zum einen die Untersuchung der Alterung und der damit einhergehenden Desaktivierung sowie die Effekte einer Druckerhöhung auf die katalytische Aktivität aber auch auf die Produktselektivität.

## 2.9 Weitere Untersuchungen am Beispiel ausgewählter ternärer Ni-basierter Oxide

### 2.9.1 Überprüfung auf Stoffübergangslimitierung an der Phasengrenze sowie auf Diffusionslimitierung am Beispiel von $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$ bzw. $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$

Eine heterogen katalysierte Reaktion lässt sich generell in sieben Teilschritte untergliedern, die neben der eigentlichen katalytischen Reaktion Adsorptions-, Stoffübergangs- und Diffusionsvorgänge umfassen, wobei prinzipiell jeder dieser Schritte geschwindigkeitsbestimmend sein kann [212]. Zur Überprüfung, inwieweit die Makrokinetik unter den gewählten Versuchsverbindungen von den physikalischen Transportvorgängen (Stoffübergang an der Phasengrenze bzw. Porendiffusion) bestimmt wird, wurde der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Verweilzeit bzw. der Partikelgröße auf die katalytischen Eigenschaften anhand ausgewählter, aktiver Katalysatoren der 3. bzw. 4. Generation untersucht.

Generell besteht eine Korrelation zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und dem Stoffübergang an der Phasengrenze. Führt eine Erhöhung bzw. eine Erniedrigung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer höheren bzw. geringeren katalytischen Aktivität, wird die Geschwindigkeit der katalytischen Umsetzung durch den Stoffübergang bestimmt. Um bei diesen Untersuchungen die Verweilzeit des Gases im Katalysatorbett konstant zu halten, muss die Variation der Strömungsgeschwindigkeit generell mit einer entsprechenden Anpassung der Katalysatormenge einhergehen. So wurden in diesem Falle neben den standardmäßigen Bedingungen (100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand, Strömungsgeschwindigkeit: 125 mL/min) entsprechende Verhältnisse an (Katalysatormasse + Quarzsand)/Strömungsgeschwindigkeit gewählt, um eine konstante Verweilzeit zu gewährleisten. Abbildung 2-35 beschreibt den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die katalytischen Eigenschaften von  $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$ . Offensichtlich hatte die Variation der Strömungsgeschwindigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit der Analytik sowie der in Kapitel 2.3.2 diskutierten Gründe für relativ deutliche Schwankungen des  $\text{CO}_2$ -Umsatzes keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Materials. Im Falle des  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$ , eines der aktivsten Katalysatoren für CO, ergab sich jedoch ein weniger eindeutiges Bild. Wie in Abbildung 2-36 gezeigt, bewirkte eine Erniedrigung der Strömungsgeschwindigkeit keine signifikante Veränderung in Bezug auf die Umsätze an CO bzw.  $\text{CO}_2$ . Eine Variation der Strömungsgeschwindigkeit auf 150 mL/min resultierte jedoch in einer erhöhten Aktivität gegenüber CO.

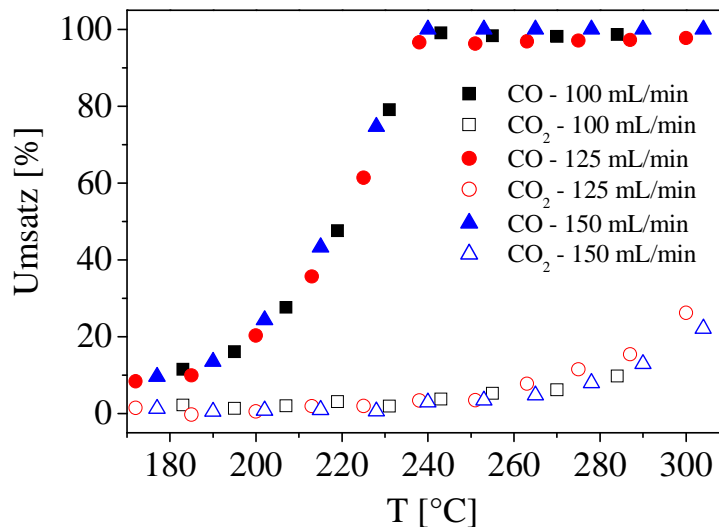


Abbildung 2-35: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Umsätze an CO bzw. an CO<sub>2</sub> über Re<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> bei konstanter Verweilzeit. Reaktionsbedingungen: (1): 80 mg Katalysator verdünnt mit 400 mg Quarzsand, Gasfluss: 100 mL/min. (2): 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand, Gasfluss: 125 mL/min. (3): 120 mg Katalysator verdünnt mit 600 mg Quarzsand, Gasfluss: 150 mL/min. Siebfraction: jeweils 100-200 µm; Reaktionsmischung: jeweils CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3; angereichert mit H<sub>2</sub>O. Vorbehandlung: jeweils 2 h in 100 mL/min H<sub>2</sub> bei 300 °C.

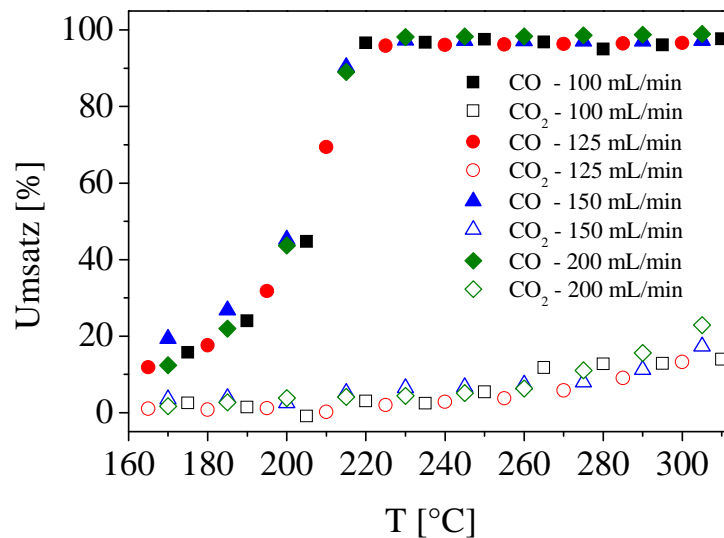


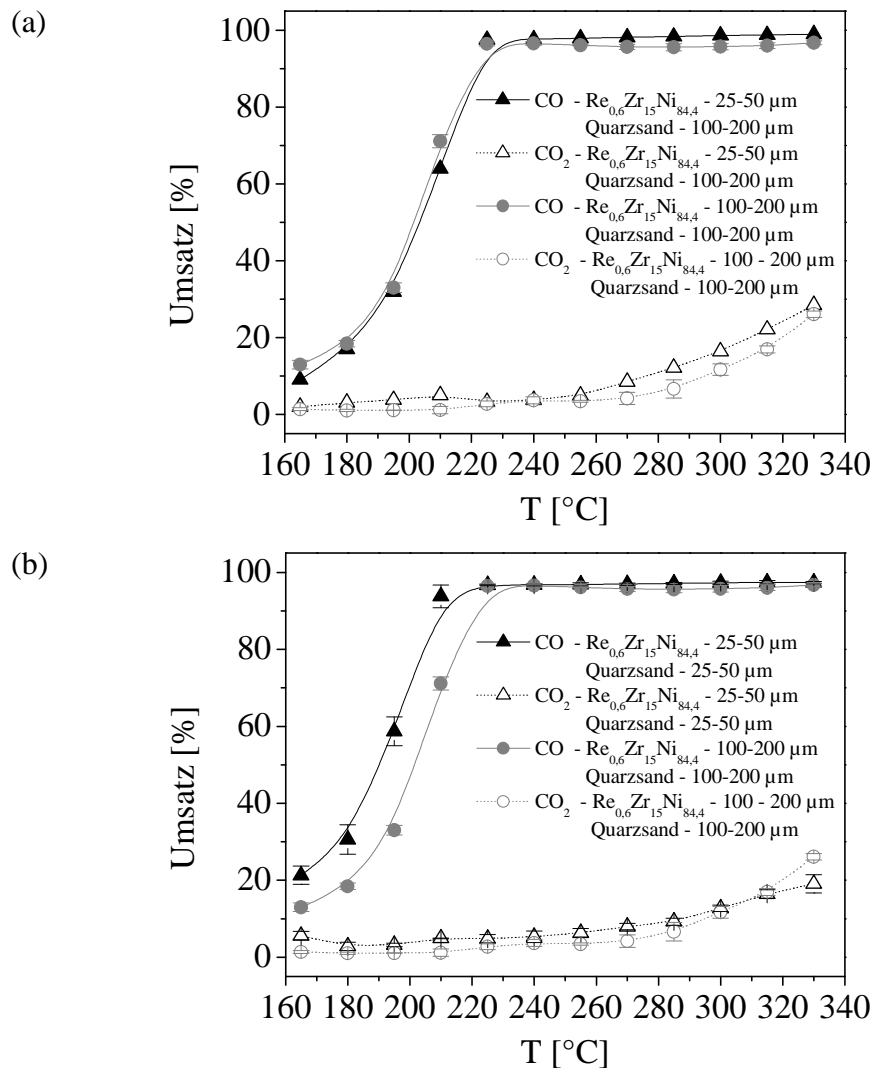
Abbildung 2-36: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Umsätze an CO bzw. an CO<sub>2</sub> über Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> bei konstanter Verweilzeit. Reaktionsbedingungen: (1) 80 mg Katalysator verdünnt mit 400 mg Quarzsand, Gasfluss: 100 mL/min. (2): 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand, Gasfluss: 125 mL/min. (3): 120 mg Katalysator verdünnt mit 600 mg Quarzsand, Gasfluss: 150 mL/min. (4): 160 mg Katalysator verdünnt mit 800 mg Quarzsand, Gasfluss: 200 mL/min. Siebfraction: jeweils 100-200 µm; Reaktionsmischung: jeweils CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3; angereichert mit H<sub>2</sub>O. Vorbehandlung: jeweils 2 h in 100 mL/min H<sub>2</sub> bei 300 °C.

Demgegenüber führte eine deutliche Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf 200 mL/min nicht zu einer weiteren Verbesserung des CO-Umsatzes. Vielmehr zeigte die entsprechende Umsatzkurve in den meisten Messpunkten eine hohe Übereinstimmung mit den entsprechenden Kurven bei 100 bzw. 125 mL/min. Diese inkonsistenten Messdaten machen eine genaue Interpretation der Ergebnisse schwierig, lassen jedoch eine Stoffübergangslimitierung unwahrscheinlich erscheinen. Aufgrund des stark exothermen Charakters beider Umsetzungen sowie der (relativ) hohen Umsätze könnte eine mögliche Erklärung der zuvor diskutierten Resultate auf unterschiedlichen Temperaturprofilen über den verschiedenen hohen Katalysatorbetten bzw. auf unterschiedlichen Konzentration an lokalen Überhitzungen basieren, was ebenfalls den Verlauf der CO<sub>2</sub>-Kurven erklären würde. Darüber hinaus wurde bereits in Kapitel 2.3.2 die Homogenität der Durchmischung von Katalysator und Quarzsand als weiterer Faktor diskutiert, welcher zu geringeren Schwankungen der Messsignale (insbesondere der von CO<sub>2</sub>) führen kann.

Die Überprüfung auf Porendiffusionslimitierung basiert im Prinzip auf der Untersuchung des Einflusses einer variierenden maximalen Porenlänge der zu analysierenden Katalysatoren, was in der Praxis durch eine Änderung der Partikelgrößen realisiert wird. Abbildung 2-37 (a) vergleicht die Umsatzkurven an CO bzw. CO<sub>2</sub> über dem standardmäßig vermessenen Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> (Siebfraktion Katalysator und Quarzsand: 100-200 µm) mit denen über Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> (Siebfraktion Katalysator: 25-50 µm, Quarzsand: 100-200 µm) unter ansonsten identischen Versuchsbedingungen. Demnach hat die Verringerung des Partikeldurchmessers im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf den Umsatz an CO. Im Gegensatz dazu scheint aber eine Verringerung des Partikeldurchmessers einen positiven Effekt auf den Umsatz von CO<sub>2</sub> zu haben. Wie bereits zuvor diskutiert, kann diese Messgröße jedoch relativ deutlich durch die Homogenität der Katalysatorverdünnung und damit einhergehend der Entstehung von lokalen Überhitzungen beeinflusst werden. Die Verwendung wesentlich kleinerer Katalysatorpartikel im Vergleich zum Inertmaterial könnte eine deutliche Veränderung der Homogenität der Verdünnung hervorrufen. Aus diesem Grund wurde eine weitere Messung durchgeführt, bei welcher Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> (25-50 µm) in dem entsprechenden Verhältnis mit Quarzsand derselben Siebfraktion (25-50 µm) verdünnt wurde. Dieses Gemisch verfügte jedoch über ein deutlich höheres Schüttvolumen als die zuvor diskutierten Katalysator-Quarzsand-Mischungen, was zu einer im Vergleich zu den bereits angeführten Resultaten



erhöhten Verweilzeit führte<sup>6</sup>. Diese spiegelt sich in einer zu niedrigeren Temperaturen verschobenen CO-Umsatzkurve wider [siehe Abbildung 2-37 (b)].



**Abbildung 2-37:** Einfluss der Katalysatorpartikelgröße auf die Umsätze an CO bzw. an CO<sub>2</sub> über  $\text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$ . Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand. Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vorbehandlung: je 2 h in 100 mL/min  $\text{H}_2$  bei 300 °C. (a) Siebfraktion des Katalysators: 25-50 µm bzw. 100-200 µm (Mittelwert aus 2 Messungen); Siebfraktion des Quarzsandes: jeweils 100-200 µm. (b) Siebfraktion des Katalysators: 25-50 µm (Mittelwert aus 2 Messungen) bzw. 100-200 µm (Mittelwert aus 2 Messungen); Siebfraktion des Quarzsandes entsprechend der des verwendeten Katalysators: 25-50 µm bzw. 100-200 µm.

<sup>6</sup> Die Verwendung einer kleineren Quarzsandfraktion (25-50 µm) resultierte in einem (im Vergleich zur standardmäßig verwendeten Siebfraktion [100-200 µm]) deutlich erhöhten Schüttvolumen des Katalysator-Quarzsand-Gemisches. Dies führte trotz identischer Einwaagen und somit gleicher auf die Katalysatormasse bezogener Raumgeschwindigkeiten (WHSV) zu einer vergleichsweise geringeren volumenbezogenen Raumgeschwindigkeit (GHSV) und daher zu einer erhöhten Verweilzeit der Gasmoleküle im Katalysatorbett.

Ähnliches gilt (in geringerem Maße) für den Umsatz an CO<sub>2</sub> unterhalb von 300 °C, während er oberhalb von 320 °C jedoch unter den des standardmäßig untersuchten ternären Oxids fällt. Diese Resultate beschreiben einmal mehr den Einfluss der Verdünnung auf die Aktivität gegenüber CO<sub>2</sub>. Darüber hinaus weisen sie jedoch auch darauf hin, dass die in Abbildung 2-37 (a) beschriebenen höheren Umsätze an CO<sub>2</sub> über Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> (25-50 μm) nicht auf unterschiedlichen Partikelgrößen, sondern auf einer variierenden Verdünnung basieren.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass die katalytischen Umsetzungen über den hier diskutierten Katalysatoren nicht (bzw. nicht wesentlich) durch die physikalischen Transportvorgänge bestimmt werden. Da die hier untersuchten Materialien zu den aktivsten Katalysatoren gegenüber CO gehören, kann unter der Annahme ähnlicher Mikrostrukturen<sup>7</sup> davon ausgegangen werden, dass – zumindest für die gewollte Umsetzung des CO – Analoges für die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren zutrifft. Somit scheinen die hier entwickelten Verbesserungen der katalytischen Eigenschaften nicht auf bloßen physikalischen Effekten, sondern tatsächlichen Modifikationen der chemischen Prozesse (Adsorptionsvorgänge bzw. katalytische Reaktion) und somit der Natur der aktiven Zentren bzw. deren Dichte zu beruhen.

### **2.9.2 Der Einfluss der reduktiven Vorbehandlung auf die katalytischen Eigenschaften von Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub>**

Es ist allgemein bekannt, dass die Art der Vorbehandlung eines Katalysators einen enormen Einfluss auf seine Eigenschaften besitzen kann [81, 213, 214]. Da bei der Feinreinigung wasserstoffreicher Gasgemische mit Hilfe der selektiven Methanisierung generell reduzierende Bedingungen vorherrschen, wurde zu Beginn der Arbeit entschieden, zunächst sämtliche Katalysatoren über einen Zeitraum von 2 h in einem Strom aus reinem Wasserstoff bei 300 °C zu konditionieren. Exemplarisch durchgeführte Untersuchungen diverser Ni-basierter Katalysatoren mittels XRD, TPR oder XPS (siehe Kapitel 2.7) ergaben, dass diese Vorbehandlung eine (z.T. partielle) Reduktion der vorhandenen oxidischen Ni-Spezies zur Folge hat. Zur weiteren Charakterisierung der Materialien wurde der Einfluss der konditionierenden Reduktionstemperatur auf die katalytischen Eigenschaften am Beispiel von Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> untersucht.

---

<sup>7</sup> Ausgewählte Untersuchungen mittels N<sub>2</sub>-Physisorption in der Optimierungsfolge Ni<sub>100</sub> – Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> – Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> – Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub> ergaben ähnliche Mikrostrukturen der aktiven polynären Materialien im präparierten bzw. aktivierten Zustand (siehe Kapitel 2.7.1).

Tabelle 2-11 fasst die unterschiedlichen Bedingungen der Vorbehandlung sowie deren Einfluss auf die katalytische Leistung von  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  anhand der entsprechenden Temperaturen  $T_{50}^{\text{CO}}$ ,  $T_{10}^{\text{CO}_2}$  sowie  $T_{20}^{\text{CO}_2}$  zusammen. Die drastische Verschiebung dieser Werte zu höheren Temperaturen bei der unbehandelten Probe im Vergleich zu den reduktiv konditionierten Materialien verdeutlicht, dass reduzierte Ni-Spezies die Aktivkomponente dieser Katalysatoren darstellen. Entsprechende Resultate konnten bereits während der ersten Untersuchungen über die Methanisierung von CO über Ni-basierten Katalysatoren gefunden und im Laufe der darauf folgenden Jahrzehnte repetitiv bestätigt werden [8, 55, 66]. Ohne vorangegangene Reduktion ist daher eine Reaktionstemperatur von ungefähr 250 °C notwendig, um die aktive Phase in situ zu formieren. Entsprechende zeitaufgelöste Formierungsversuche in der (angefeuchteten) Reaktionsmischung bei 260 °C ergaben, dass unter diesen Bedingungen fast 2 h nötig sind, um  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  zu aktivieren. Anschließend durchgeführte temperaturlaufgelöste Messungen zeigten jedoch, dass die Aktivität des in situ formierten  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  etwas geringer war als die der standardmäßig konditionierten Probe. Diese Resultate suggerieren, dass aufgrund der niedrigeren Temperatur bzw. des geringeren  $\text{H}_2$ -Partialdrucks und/oder der Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  die Reduktion während der in situ Formierung nicht denselben Grad wie während der Behandlung im Wasserstoffstrom bei 300 °C erreicht hatte. Eine Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 °C auf 350 °C bewirkte lediglich eine geringe Änderung der katalytischen Eigenschaften.

**Tabelle 2-11: Einfluss diverser reduktiver Vorbehandlungen auf die katalytischen Eigenschaften von  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  und  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$ . Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/14,9/19,8/63$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vorbehandlungsdauer: 2 h.**

Katalysator	Bedingungen der Vorbehandlung		$T_{50}^{\text{CO}}$ [°C]	$T_{10}^{\text{CO}_2}$ [°C]	$T_{20}^{\text{CO}_2}$ [°C]
	T [°C]	Gas; Volumenstrom			
$\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$	-	-	255	305	318
$\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$	260	Mischung <sup>a</sup> ; 125 mL/min	213	307	342
$\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$	300	$\text{H}_2$ ; 100 mL/min	202 <sup>b</sup>	281 <sup>b</sup>	309 <sup>b</sup>
$\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$	350	$\text{H}_2$ ; 100 mL/min	205	285	323
$\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$	400	$\text{H}_2$ ; 100 mL/min	212	291	321
$\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$	300	$\text{H}_2$ ; 100 mL/min	198 <sup>b</sup>	238 <sup>b</sup>	255 <sup>b</sup>
$\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$	350	$\text{H}_2$ ; 100 mL/min	200	228	246

<sup>a</sup>  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/15/19,8/63,2$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>b</sup> Mittelwert aus 3 Synthesen.

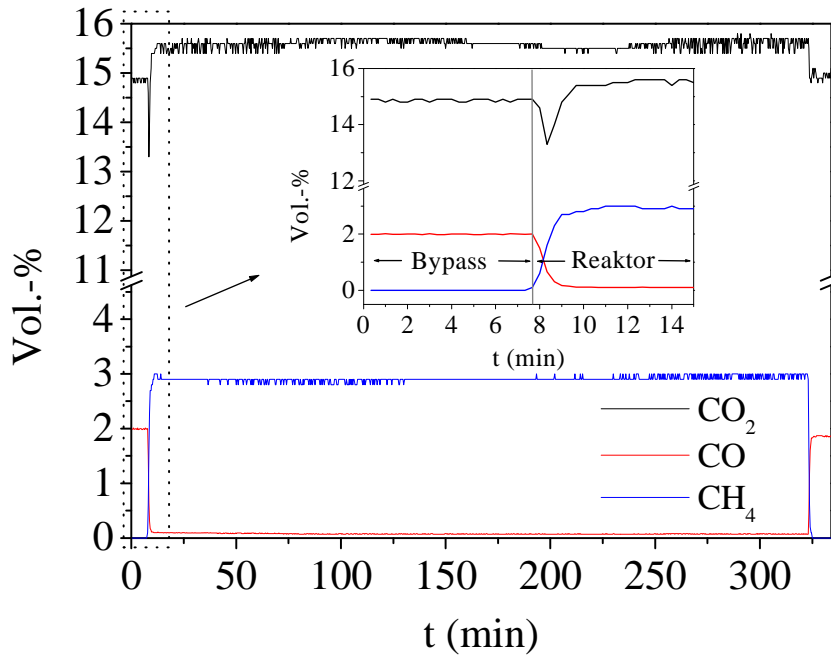
Anhand entsprechender XRD- bzw. XPS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bereits bei 300 °C sämtliche oxidischen Ni-Spezies im  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  reduziert sind, so dass eine weitere Erhöhung der Reduktionstemperatur keinen zusätzlichen Einfluss besitzt (vgl. Kapitel 2.7.1). Eine Reduktion bei 400 °C resultierte dagegen in einem Verlust an katalytischer Aktivität, was in Analogie zu den Untersuchungen über den Einfluss der Kalziniertemperatur auf die Eigenschaften des binären  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  (vgl. Kapitel 2.2.2) auf einem sinterungsbedingten Verlust an aktiver Katalysatoroberfläche basieren könnte. Im Gegensatz zu  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  führte die standardmäßige reduktive Vorbehandlung von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}$  nicht zu einer vollständigen Reduktion sämtlicher oxidischer Ni-Spezies. Sowohl der Vergleich der entsprechenden Röntgenbeugungsdiagramme als auch die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen verdeutlichen ebenso wie der ausgeprägte bimodale Charakter des Wasserstoffverbrauchsignals während des TPR-Experiments, dass eine Konditionierung bei 300 °C lediglich eine partielle Reduktion der vorhandenen Ni-O-Spezies hervorruft (vgl. Kapitel 2.7.1). Zur weiteren Charakterisierung wurde daher der Effekt einer Erhöhung der Reduktionstemperatur von 300 °C auf 350 °C auf die katalytischen Eigenschaften dieses binären Oxids analysiert. Eine weitere Steigerung auf 400 °C wurde nicht in Betracht gezogen, da sie in Analogie zu den in Kapitel 2.2.2 diskutierten Ergebnissen, eine Reduktion der katalytischen Aktivität hervorrufen würde. Wie in Tabelle 2-11 angeführt, bewirkte die Variation der Konditionierungsbedingungen auf der einen Seite keine Änderung in Bezug auf die Aktivität gegenüber CO. Auf der anderen Seite resultierte sie jedoch in einer Erhöhung der Reaktivität gegenüber der Hydrierung von  $\text{CO}_2$ . Dieses Verhalten weist darauf hin, dass die durch die Erhöhung der Reduktionstemperatur zusätzlich reduzierten Ni-Spezies vornehmlich Adsorptionszentren für Kohlenstoffdioxid darstellen. Diese Ergebnisse bekräftigen somit die in Kapitel 2.7.1 getroffene Annahme, dass die Hydrierung respektive Aktivierung von CO bzw. von  $\text{CO}_2$  (zumindest teilweise) an unterschiedlichen Plätzen stattzufinden scheint.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass eine reduktive Konditionierung prinzipiell unerlässlich ist, da metallisches Ni die Aktivkomponente für die Umsetzung darstellt. Die in dieser Arbeit durchgeführte Optimierung der katalytischen Eigenschaften basierte jedoch generell auf einer reduktiven Vorbehandlung bei 300 °C, wobei aber – je nach Materialzusammensetzung – eine deutlich höhere Temperatur notwendig sein kann, um sämtliche oxidische Ni-Spezies in den elementaren Zustand zu überführen. Dies kann zu drastischen Änderungen der resultierenden katalytischen Eigenschaften führen.

### 2.9.3 Das Reformierungsverhalten der aktiven Phasen nach intermediärer Luftbehandlung

Eine bevorzugte Anwendung der in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren stellt der Bereich kleinerer stationärer Systeme zur dezentralen Erzeugung von  $H_2$  bzw. in Kombination mit einer Niedertemperaturbrennstoffzelle zur Vor-Ort-Erzeugung von Wärme und elektrischem Strom im Hausenergiesektor dar. Darüber hinaus kann eine solche dezentrale Stromerzeugung aber auch für mobile Anwendungen von Interesse sein. Ein Charakteristikum dieser Systeme ist ihr nichtkontinuierlicher Betrieb, welcher durch zahlreiche Starts und Stopps gekennzeichnet ist [4, 5]. Daher ist neben der Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität der Katalysatoren auch die Beständigkeit ihrer aktiven Phase unter wechselnden Bedingungen von immenser Bedeutung, da der Katalysator nach seiner ersten Konditionierung nicht permanent denselben reduktiven Bedingungen ausgesetzt sein wird.

Zur Untersuchung der Stabilität der aktiven Phase gegenüber oxidativen Einflüssen wurde das Verhalten eines aktivierten Katalysators, der anschließend Luft ausgesetzt wurde, analysiert. Dazu wurde  $Re_2Zr_{10}Ni_{88}$  zunächst reduktiv vorbehandelt und seine katalytischen Eigenschaften standardmäßig (temperaturaufgelöst) analysiert. Dann wurde der Reaktor mit dem Katalysator im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt, aus dem gesamten Setup entfernt und über Nacht offen an der Luft gelagert. Am nächsten Tag wurde der Reaktor mit dem Katalysator wieder eingebaut, unter  $N_2$  auf  $250\text{ °C}$  geheizt und anschließend bei dieser Temperatur wieder der mit  $H_2O$  angereicherten Gasmischung ausgesetzt. Abbildung 2-38 gibt den zeitlichen Verlauf der entsprechenden Gaskomponenten ( $CO$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$ ) vor bzw. nach dem Umschalten der Eduktgasmischung vom Bypass auf den Reaktor wider. Man kann deutlich erkennen, dass die zwischenzeitliche Lagerung an der Luft keinen Einfluss auf die katalytische Leistungsfähigkeit und somit auf die aktive Phase von  $Re_2Zr_{10}Ni_{88}$  hatte. So stellte sich innerhalb kürzester Zeit nach dem Wechsel vom Bypass auf den Reaktor ein stabiles Verhältnis von  $CO/CH_4/CO_2$  ein, welches dem des reduktiv konditionierten  $Re_2Zr_{10}Ni_{88}$  ohne intermediäre Luftlagerung bei dieser Temperatur entspricht. Insbesondere der vergrößerte Ausschnitt, welcher das Verhalten des Katalysators unmittelbar vor bzw. nach dem Umschalten der Gasmischung beschreibt, verdeutlicht das direkte Anspringen der Methanisierung von  $CO$  ohne etwaige vorherige Reformierungsprozesse der aktiven Phase im reduktiven Gasgemisch.



**Abbildung 2-38:** Konzentration unterschiedlicher Gaskomponenten über  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  bei  $250\text{ °C}$  nach Luftlagerung. Der Katalysator wurde zuvor einem standardmäßigem Test mit reduktiver Vorbehandlung und anschließender Luftexposition über Nacht unterworfen. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); Gasfluss: 125 mL/min ( $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/14,9/19,8/63,3$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Aus diesem Grund wurden im nächsten Schritt härtere Bedingungen gewählt, um die Beständigkeit der aktiven Phase gegenüber oxidierenden Einflüssen zu analysieren. Dazu wurden Hochdurchsatzexperimente mit Katalysatorbibliothek 10 (ternäre Systeme der 4. Generation: E-D-Ni mit E = Re oder Pt und D = Zr, Hf oder Y) durchgeführt, bei denen die gesamte Bibliothek folgendem Messprogramm ausgesetzt wurde:

- reduktive Konditionierung (50 mL/min  $\text{H}_2$ ;  $300\text{ °C}$ ; 2 h)
- Methanisierung von CO (200 mL/min:  $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/98$ ;  $260\text{ °C}$ ; 1 h)
- Wechsel von reduzierenden zu oxidierenden Bedingungen (50 mL/min:  $\text{N}_2$  [15 Minuten]  $\rightarrow$  synthetische Luft [120 Minuten]  $\rightarrow$   $\text{N}_2$  [15 Minuten];  $260\text{ °C}$ )
- Methanisierung von CO (200 mL/min:  $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/98$ ;  $260\text{ °C}$ ; 135 Minuten)

Die während dieser Messung aufgenommenen Sensorsignale, die als integrale Größe die aufsummierten Umsätze sämtlicher Materialien auf dieser Katalysatorbibliothek beschreiben, ergaben, dass selbst nach der intermediären thermischen Behandlung mit synthetischer Luft unmittelbar dieselben Gesamtumsätze erreicht werden konnten. Diese Resultate suggerieren,

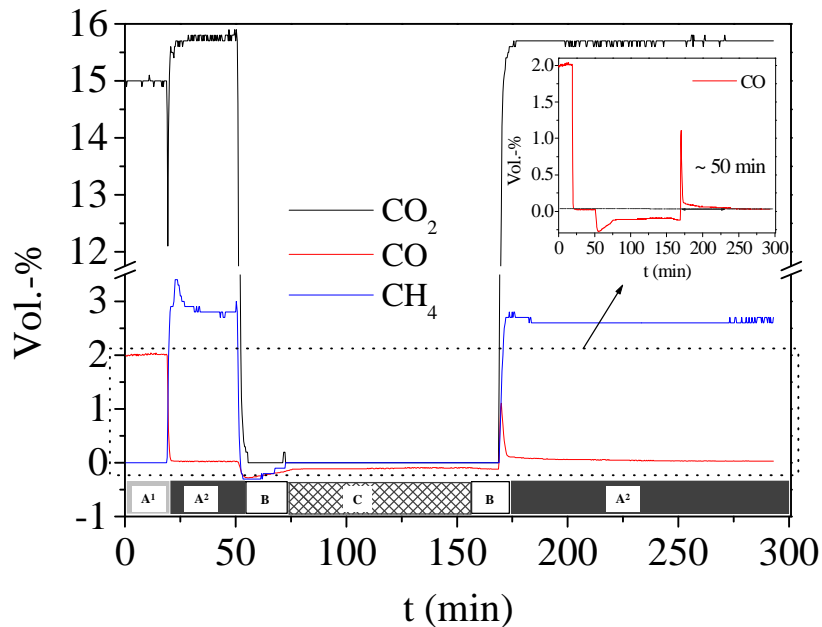
dass zumindest eine relativ hohe Anzahl dieser Katalysatoren über eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber Luft verfügt. Demgegenüber konnten jedoch in einer analog durchgeführten Messreihe, bei der die Temperatur der beiden CO-Methanisierungen jeweils auf 180 °C reduziert wurde, die katalytischen Eigenschaften nach dem intermediären Luftstrom nicht wiederhergestellt werden. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass während der thermischen Behandlungen mit synthetischer Luft die Materialien in irgendeiner Weise modifiziert werden und dass zu deren Umkehr entsprechend hohe Temperaturen sowie reduktive Bedingungen notwendig sind.

Zur konventionellen Validierung wurde schließlich die Beständigkeit der aktiven Phase ausgewählter ternärer Verbindungen gegenüber einer potentiellen Reoxidation durch synthetische Luft bei 260 °C analysiert. Dazu wurden sie einer ähnlichen Gassequenz wie im zuvor beschriebenen Hochdurchsatzexperiment ausgesetzt:

- reduktive Konditionierung (100 mL/min H<sub>2</sub>; 300 °C; 2 h)
- Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub> (125 mL/min: CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/15/19,8/63,2; angereichert mit H<sub>2</sub>O; 260 °C; ca. 30 Minuten)
- Wechsel von reduzierenden zu oxidierenden Bedingungen (50 mL/min: N<sub>2</sub> [15 Minuten] → synthetische Luft [90 Minuten] → N<sub>2</sub> [15 Minuten]; 260 °C)
- Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub> (125 mL/min: CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/15/19,8/63,2; angereichert mit H<sub>2</sub>O; 260 °C; ca. 120 Minuten)

Sämtliche derart untersuchten ternären Oxide (Re<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>, Pt<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> und Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub>) zeichneten sich durch ein ähnliches Verhalten aus. Abbildung 2-39 visualisiert den Verlauf der Konzentrationen an CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> im Verlauf dieses Experiments am Beispiel von Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub>. Man kann erkennen, dass unmittelbar nach der Behandlung mit Luft (nach ca. 170 Minuten) nicht direkt die gleiche katalytische Leistungsfähigkeit wie im reduktiv konditionierten Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (zwischen 20 und 50 Minuten) erreicht werden konnte. Der auf den CO-Gehalt fokussierte Ausschnitt verdeutlicht, dass der Umsatz in den ersten Minuten nach dem Wechsel auf die Reformatmischung lediglich knapp 50 % betrug und dass der Ursprungswert erst nach annähernd 50 Minuten wieder erreicht werden konnte. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den in situ Formierungsversuchen mit demselben Katalysator (vgl. Kapitel 2.9.1) zeigt, dass dieses Material durch die intermediäre Luftbehandlung bei 260 °C keineswegs in den ursprünglichen Zustand (d.h. den nach der Kalzinierung bzw. vor der reduktiven Konditionierung) überführt wurde. Vielmehr sprechen die anfänglich reduzierte Reaktivität ebenso

wie die schnelle Reformierung der aktiven Phase für eine partielle Reoxidation von Ni-Atomen an der Oberfläche bzw. für eine Blockierung der aktiven Zentren beispielsweise durch chemisorbierten Sauerstoff.



**Abbildung 2-39:** Konzentration unterschiedlicher Gaskomponenten über  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  bei  $260\text{ °C}$  mit wechselnden Gasatmosphären. Reaktionsbedingungen: 100 mg Katalysator verdünnt mit 500 mg Quarzsand (beide 100-200  $\mu\text{m}$ ); A: 125 mL/min  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2 = 2/15/19,8/63,2$ ; angereichert mit  $\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{A}^1$ : über Bypass;  $\text{A}^2$ : über Reaktor], B: 50 mL/min  $\text{N}_2$  und C: 50 mL/min synthetische Luft.

Diese Versuche demonstrieren, dass die aktive Phase der hier untersuchten Materialien – insofern sie zunächst durch eine reduktive Konditionierung formiert wurde – eine relativ hohe Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen aufweist. Der aus der Luftbehandlung bei  $260\text{ °C}$  resultierende Aktivitätsverlust ist reversibel und kann durch eine in situ Reformierung im Reaktionsgemisch rückgängig gemacht werden. Dennoch muss erwähnt werden, dass diese Reformierungsprozesse ebenso wie die in Kapitel 2.9.1 angeführten in situ Aktivierungen unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen wahrscheinlich schneller vonstatten gehen, da die hier verwendete Modellgasmischung aufgrund ihres höheren CO- und ihres geringeren  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts ein höheres reduktives Potential aufweist als eine reale Reformatmischung.



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Hochdurchsatzexperimente

#### 3.1.1 Synthese der Katalysatorbibliotheken

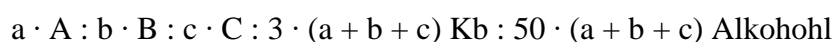
Die Planung sämtlicher Bibliothekssynthesen erfolgte mit Hilfe der Software *Plattenbau* [182, 184]. Dieses Programm berechnet ausgehend von den vom Benutzer definierten Synthesevorschriften sowie den gewünschten Probenzusammensetzungen automatisch alle notwendigen Pipettierschritte und generiert eine Pipettierliste, die sämtliche Informationen zur Durchführung der Synthese enthält und direkt in den Syntheseroboter eingelesen werden kann. Die Herstellung der verschiedenen Metalloxide erfolgte unter Verwendung eines kommerziellen Pipettierroboters (Lissy, Fa. Zinsser Analytic). Die für den Sol-Gel-Prozess notwendigen Reagenzien befanden sich in 10 mL (teilweise auch 5 mL) Rollrandgläschen, welche auf dem so genannten Reagenzienrack in Gruppen bis zu 30 unterschiedlichen Lösungen positioniert wurden. Bereits zuvor wurden in *Plattenbau* die Form dieses Racks und die Namen und Konzentrationen sämtlicher Reagenzien definiert. Von dort wurden dann die entsprechenden Volumina der verschiedenen Eduktlösungen von einer der beiden Pipettiernadeln des Roboters entnommen und in 2 mL Probenfläschchen aus Glas wieder abgegeben. Diese Fläschchen befanden sich auf dem so genannten Syntheserack, welches bis zu 50 dieser kleinen Gefäße enthielt. Nachdem die gesamte Pipettierliste abgearbeitet war, wurden die Ansätze in den Probenfläschchen für ca. 1 h auf einem Orbitalschüttler (Titramax, Fa. Heidolph) durchmischt, bevor sie getrocknet und kalziniert wurden. Die so präparierten Feststoffe wurden dann in den Glasbehältern mit einem Glasstab homogenisiert bevor sie schließlich manuell in einen runden Probenhalter aus Schiefer (Durchmesser: 10 cm) gefüllt wurden. Dieser enthielt 206 Flachbohrungen, in die die einzelnen Proben gemäß eines zuvor generierten Belegungsplans eingefüllt wurden. Aufgrund seines geringen IR-Reflexionsvermögens sowie seiner IR-Undurchlässigkeit konnte Schiefer als Probenträgermaterial fungieren.

Je nach gewünschter chemischer Zusammensetzung der zu präparierenden Katalysatoren wurden unterschiedliche Metallvorstufen, Lösemittel und Komplexbildner entsprechend der jeweiligen Synthesevorschrift gewählt. Zur standardmäßigen Dotierung wurden Lösungen von Metallnitrat (Ag, Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Na, Nd, Ni, Pd, Pt, Pr, Sc, Sm, Sr, Tb, Tm, Y, Yb und Zn), Alkoxiden (Al, Bi, Ge,

Mn, Mo, Pd, Rb, Si, Ta, Ti und V), Halogeniden (Au, Ba, Cs, Hf, Ir, Nb, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sn, Sr, Te und W), Oxyldinitrat (Zr) sowie die entsprechende Säure (B) verwendet, wobei die jeweilige Konzentration ebenso wie das verwendete Lösemittel je nach Synthesemethode variierte. Der Gehalt der Matrixelemente in Lösung war typischerweise im Bereich von 1 M, der der Dotierelemente lag üblicherweise zwischen 0,1 und 0,3 M. In Abhängigkeit der metallischen Hauptkomponente wurden insgesamt drei unterschiedliche modifizierte Sol-Gel-Routen zur Präparation der Katalysatorbibliotheken verwendet. Die jeweils hergestellte Gesamtmenge an Katalysator lag üblicherweise im Bereich von 300  $\mu\text{mol}$  (bezogen auf die Gesamtmenge an Metall).

### Die Propionatsynthese [124, 189]

Diese Methode erlaubt die Darstellung polynärer Metalloxide auf der Basis von Co, Cr und Ni gemäß folgendem molaren Verhältnis:



A, B	=	beliebige Elementvorstufe entsprechend Tabelle 3-1
C	=	Propionat von Cr, Co bzw. Ni
a, b	=	0-50 Mol-%
c	=	(100 – a – b) Mol-%
Kb	=	Komplexbildner (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon)
Alkohohl	=	Methanol, Ethanol oder Isopropanol

Basierend auf dieser allgemeinen Vorschrift wurden parametrisierte Rezepte in der Programmiersprache *Python* angefertigt, die dann in *Plattenbau* eingelesen wurden. Zur Synthese von insgesamt 300  $\mu\text{mol}$   $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  wurden beispielsweise 347,0  $\mu\text{L}$  Isopropanol zusammen mit 112,3  $\mu\text{L}$  Kb in das Probenfläschchen vorgelegt, bevor der Syntheseroboter schließlich durch Zugabe von 264  $\mu\text{L}$   $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$  (1 M Lösung in Methanol), 100  $\mu\text{L}$   $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  (0,3 M Lösung in Methanol) und 60  $\mu\text{L}$   $\text{ReCl}_5$  (0,1 M in Methanol) die entsprechende Reaktionslösung komplettierte. Nach Beendigung aller Pipettierschritte eines kompletten Syntheseracks wurden die Proben abgedeckt und 1 h auf dem Orbitalschüttler durchmischt, bevor sie 5 d im Abzug und schließlich 1 d bei ca. 40 °C in einem Trockenschrank offen gelierten. Abschließende Kalzination erfolgte unter stehender Luft bei 300 °C (Generation 1) respektive 350 °C

(Generation 2-4). Dazu wurde der Ofen mit 60 °C/h aufgeheizt und nach 5 h mit 180 °C/h wieder abgekühlt.

**Tabelle 3-1: Übersicht über die verwendeten Eduktlösungen sämtlicher Elementvorstufen zur Synthese der Katalysatorbibliotheken gemäß der Propionatsynthese. Lösemittel der Dotierelemente: Methanol mit  $c = 0,1 \text{ M}$ .**

Bibliothek	Matrizelement	Dotierelement
2	Ni als Propionat; 1 M in Methanol	$\text{Ag}_N^a, \text{Al}_A^b, \text{Au}_{Br}, \text{B}_H, \text{Ba}_N^c, \text{Bi}_A^d, \text{Ca}_N, \text{Ce}_N, \text{Co}_N, \text{Cr}_N, \text{CsCl}, \text{Cu}_N, \text{Dy}_N, \text{Er}_N, \text{Eu}_N, \text{Fe}_N, \text{Ga}_N, \text{Gd}_N, \text{Ge}_A, \text{HfCl}, \text{Ho}_N, \text{In}_N, \text{IrCl}, \text{K}_N, \text{La}_N, \text{Li}_N, \text{Lu}_N, \text{Mg}_N, \text{Mn}_A, \text{Mo}_A^b, \text{Na}_N, \text{NbCl}, \text{Nd}_N, \text{Pd}_N, \text{Pr}_N, \text{Pt}_N^a, \text{Rb}_A, \text{ReCl}, \text{RhCl}, \text{RuCl}, \text{SbCl}, \text{Sc}_N, \text{Si}_A, \text{Sm}_N, \text{SnCl}, \text{Sr}_N^c, \text{Ta}_A, \text{Tb}_N, \text{TeCl}, \text{Ti}_A^b, \text{Tm}_N, \text{V}_A, \text{WCl}, \text{Y}_N, \text{Yb}_N, \text{Zn}_N, \text{ZrON}$
4	Co als Propionat; 1 M in Ethanol	$\text{Ag}_N^a, \text{Al}_A^b, \text{Au}_{Br}, \text{B}_H, \text{Ba}_N^c, \text{Bi}_A^d, \text{Ca}_N, \text{Ce}_N, \text{Cr}_N, \text{CsCl}, \text{Cu}_N, \text{Dy}_N, \text{Er}_N, \text{Eu}_N, \text{Fe}_N, \text{Ga}_N, \text{Gd}_N, \text{Ge}_A, \text{HfCl}, \text{Ho}_N, \text{In}_N, \text{IrCl}, \text{K}_N, \text{La}_N, \text{Li}_N, \text{Lu}_N, \text{Mg}_N, \text{Mn}_A, \text{Mo}_A^b, \text{Na}_N, \text{NbCl}, \text{Ni}_N, \text{Nd}_N, \text{Pd}_N, \text{Pr}_N, \text{Pt}_N^a, \text{Rb}_A, \text{ReCl}, \text{RhCl}, \text{RuCl}, \text{SbCl}, \text{Sc}_N, \text{Si}_A, \text{Sm}_N, \text{SnCl}, \text{Sr}_N^c, \text{Ta}_A, \text{Tb}_N, \text{TeCl}, \text{Ti}_A^b, \text{Tm}_N, \text{V}_A, \text{WCl}, \text{Y}_N, \text{Yb}_N, \text{Zn}_N, \text{ZrON}$
6	Cr als Propionat; 1 M in Methanol	$\text{Ag}_N^{b,e}, \text{Ce}_N^b, \text{Co}_N^b, \text{Fe}_N, \text{IrCl}^e, \text{Ni}_N^b, \text{Pd}_A^{b,e}, \text{Pt}_{Br}^{b,e}, \text{ReCl}^{b,e}, \text{RhCl}^{b,e}, \text{RuCl}^{b,e}$
7	Ni als Propionat; 1 M in Methanol	$\text{Ce}_N^f, \text{Cr}_N^f, \text{HfCl}^f, \text{Ho}_N^f, \text{Sm}_N^f, \text{Y}_N^f, \text{ZrON}^f$
8, 9	Ni als Propionat; 1 M in Methanol	$\text{Ag}_N, \text{Al}_N, \text{Au}_{Br}, \text{B}_H, \text{BaCl}^c, \text{Bi}_A^d, \text{Ca}_N, \text{Ce}_N, \text{Co}_N, \text{Cr}_N, \text{CsCl}, \text{Cu}_N, \text{Dy}_N, \text{Er}_N, \text{Eu}_N, \text{Fe}_N, \text{Ga}_N, \text{Gd}_N, \text{Ge}_A, \text{HfCl}^g, \text{Ho}_N, \text{In}_N, \text{IrCl}, \text{K}_N, \text{La}_N, \text{Li}_N, \text{Lu}_N, \text{Mg}_N, \text{Mn}_A, \text{Mo}_A^b, \text{Na}_N, \text{NbCl}, \text{Nd}_N, \text{Pd}_N, \text{Pr}_N, \text{Pt}_{Br}, \text{Rb}_A, \text{ReCl}, \text{RhCl}, \text{RuCl}, \text{SbCl}, \text{Sc}_N, \text{Si}_A^b, \text{Sm}_N, \text{SnCl}, \text{SrCl}^c, \text{Ta}_A, \text{Tb}_N, \text{TeCl}, \text{Ti}_A^b, \text{Tm}_N, \text{V}_A, \text{WCl}, \text{Y}_N^g, \text{Yb}_N, \text{Zn}_N, \text{ZrON}^g$
10	Ni als Propionat; 1 M in Methanol	$\text{HfCl}^g, \text{Pt}_{Br}, \text{ReCl}, \text{Y}_N^g, \text{ZrON}^g$

<sup>a</sup> Lösemittel:  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>b</sup> Lösemittel: Isopropanol.

<sup>c</sup> Lösemittel: Methanol/ $\text{H}_2\text{O} = 9/1$ .

<sup>d</sup> Lösemittel: n-Propanol.

<sup>e</sup>  $c = 0,05 \text{ M}$ .

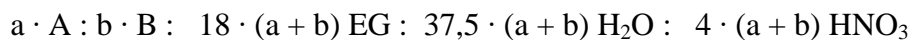
<sup>f</sup>  $c = 0,35 \text{ M}$ .

<sup>g</sup> als zweite Hauptkomponente  $c = 0,30 \text{ M}$ .

Tabelle 3-1 gibt eine Übersicht über sämtliche Eduktlösungen, die zur Synthese von Cr-, Co- und vor allem Ni-basierten Katalysatoren gemäß der Propionatsynthese verwendet wurden. Die Metallvorstufen der Dotierelemente werden in diesem Kapitel lediglich in verkürzter Form anhand eines tiefgestellten Symbols wiedergegeben. N bedeutet in diesem Kontext das entsprechende Nitrat, A eine alkoxidische Vorstufe, H die Säure und ON das Oxynitrat. Die jeweiligen halogenidischen Verbindungen werden durch das entsprechende tiefgestellte Elementsymbol gekennzeichnet.  $\text{Co}_N$  beschreibt beispielsweise das Salz  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Eine komplette Übersicht mit den genauen Zusammensetzungen sämtlicher im Laufe dieser Arbeit verwendeter Metallvorstufen sowie deren Hersteller befindet sich im Anhang (siehe Kapitel 6.2).

### Die Ethylenglykolroute [180, 181]

Diese Methode erlaubt die Synthese Mg-, Zn-, Ag-, Ce- und Fe-basierter Verbindungen sowie die Präparation binärer Composition Spreads der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_x\text{M}^*_{100-x}$  mit  $\text{M}$  und  $\text{M}^* = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{La}, \text{Ce}$  and  $x = 0, 2, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 98, 100$  Mol-%. Die Ethylenglykolroute basiert auf folgendem molaren Verhältnis:



A, B	=	beliebige Elementvorstufe entsprechend Tabelle 3-2
a, b	=	0-100 Mol-% mit $a + b = 100$ Mol-%
EG	=	Ethylenglykol

Die Robotersynthese soll am Beispiel der Darstellung von 300  $\mu\text{mol}$   $\text{Ce}_{25}\text{Ni}_{75}$  erläutert werden. Dazu wurden 347,2  $\mu\text{L}$  einer 0,648 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Lösung in einem Gemisch aus Ethylenglykol und Wasser (100,4/54,1) und 115,7  $\mu\text{L}$  einer 0,648 M  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Lösung in einem Gemisch aus Ethylenglykol und Wasser (100,4/54,1) mit 83,6  $\mu\text{L}$  konzentrierter  $\text{HNO}_3$  (65 %) versetzt. Nach Beendigung aller Pipettierschritte eines kompletten Syntheseracks wurden die Proben abgedeckt und 1 h auf dem Orbitalschüttler durchmischt. Anschließend thermische Behandlung unter stehender Luft erfolgte während eines Zeitraums von 12 h bei 80 °C (Aufheizrate: 20 °C/h) gefolgt von 60 h bei 105 °C (Aufheizrate: 6 °C/h) und 5 h bei 400 °C (Aufheizrate: 5 °C/h), bevor der Ofen mit 120 °C/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Eine Übersicht über die Eduktlösungen, die zur Katalysatorsynthese gemäß der Ethylenglykolroute verwendet wurden, kann Tabelle 3-2 entnommen werden.

**Tabelle 3-2: Übersicht über die verwendeten Eduktlösungen sämtlicher Elementvorstufen zur Synthese der Katalysatoren gemäß der Ethylenglykolroute. Lösemittel: Gemisch aus Ethylenglykol und Wasser (100,4/54,1). Konzentration der Dotierelemente: 0,22 M.**

Bibliothek	Matrixelement	Dotierelement
1,2	Cr <sub>N</sub> , Mn <sub>N</sub> , Fe <sub>N</sub> , Co <sub>N</sub> , Ni <sub>N</sub> , Cu <sub>N</sub> , Ag <sub>N</sub> , La <sub>N</sub> , Ce <sub>N</sub> jeweils 0,648 M	-
3	Ag <sub>N</sub> mit c = 0,9 M	Al <sub>N</sub> , B <sub>H</sub> , Ba <sub>N</sub> , Bi <sub>N</sub> , Ca <sub>N</sub> , Ce <sub>N</sub> , Co <sub>N</sub> , Cr <sub>N</sub> , Cs <sub>N</sub> , Cu <sub>N</sub> , Dy <sub>N</sub> , Er <sub>N</sub> , Eu <sub>N</sub> , Fe <sub>N</sub> , Ga <sub>N</sub> , Gd <sub>N</sub> , Ge <sub>A</sub> <sup>a</sup> , Ho <sub>N</sub> , In <sub>N</sub> , K <sub>N</sub> , La <sub>N</sub> , Li <sub>N</sub> , Lu <sub>N</sub> , Mg <sub>N</sub> , Mn <sub>N</sub> , Mo <sub>A</sub> <sup>b</sup> , Na <sub>N</sub> , Nd <sub>N</sub> , Ni <sub>N</sub> , Pd <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Pr <sub>N</sub> , Pt <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Rb <sub>N</sub> , Sc <sub>N</sub> , Si <sub>A</sub> , Sm <sub>N</sub> , Sr <sub>N</sub> , Tb <sub>N</sub> , Tm <sub>N</sub> , V <sub>A</sub> <sup>a</sup> , Y <sub>N</sub> , Yb <sub>N</sub> , Zn <sub>N</sub> , Zr <sub>ON</sub>
4, 5	Ce <sub>N</sub> mit c = 0,9 M	Ag <sub>N</sub> , Al <sub>N</sub> , Au <sub>Cl</sub> <sup>c</sup> , B <sub>H</sub> , Ba <sub>N</sub> , Bi <sub>N</sub> , Ca <sub>N</sub> , Co <sub>N</sub> , Cr <sub>N</sub> , Cs <sub>N</sub> , Cu <sub>N</sub> , Dy <sub>N</sub> , Er <sub>N</sub> , Eu <sub>N</sub> , Fe <sub>N</sub> , Ga <sub>N</sub> , Gd <sub>N</sub> , Ge <sub>A</sub> <sup>a,d</sup> , Hf <sub>Cl</sub> , Ho <sub>N</sub> , In <sub>N</sub> , Ir <sub>Cl</sub> , K <sub>N</sub> , La <sub>N</sub> , Li <sub>N</sub> , Lu <sub>N</sub> , Mg <sub>N</sub> , Mn <sub>N</sub> , Mo <sub>A</sub> <sup>b,d</sup> , Na <sub>N</sub> , Nd <sub>N</sub> , Ni <sub>N</sub> , Pd <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Pr <sub>N</sub> , Pt <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Rb <sub>N</sub> , Re <sub>Cl</sub> <sup>c</sup> , Rh <sub>Cl</sub> <sup>e</sup> , Ru <sub>Cl</sub> , Sc <sub>N</sub> , Si <sub>A</sub> , Sm <sub>N</sub> , Sn <sub>Cl</sub> , Sr <sub>N</sub> , Tb <sub>N</sub> , Te <sub>Cl</sub> , Tm <sub>N</sub> , V <sub>A</sub> <sup>a</sup> , Y <sub>N</sub> , Yb <sub>N</sub> , Zn <sub>N</sub> , Zr <sub>ON</sub>
5	Fe <sub>N</sub> mit c = 0,9 M	Ag <sub>N</sub> , Al <sub>N</sub> , Au <sub>Cl</sub> <sup>c</sup> , B <sub>H</sub> , Ba <sub>N</sub> , Bi <sub>N</sub> , Ca <sub>N</sub> , Ce <sub>N</sub> , Co <sub>N</sub> , Cr <sub>N</sub> , Cs <sub>N</sub> , Cu <sub>N</sub> , Dy <sub>N</sub> , Er <sub>N</sub> , Eu <sub>N</sub> , Ga <sub>N</sub> , Ce <sub>N</sub> , Gd <sub>N</sub> , Ge <sub>A</sub> <sup>a,d</sup> , Hf <sub>Cl</sub> , Ho <sub>N</sub> , In <sub>N</sub> , Ir <sub>Cl</sub> , K <sub>N</sub> , La <sub>N</sub> , Li <sub>N</sub> , Lu <sub>N</sub> , Mg <sub>N</sub> , Mn <sub>N</sub> , Mo <sub>A</sub> <sup>b,d</sup> , Na <sub>N</sub> , Nd <sub>N</sub> , Ni <sub>N</sub> , Pd <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Pr <sub>N</sub> , Pt <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Rb <sub>N</sub> , Re <sub>Cl</sub> <sup>c</sup> , Rh <sub>Cl</sub> <sup>e</sup> , Ru <sub>Cl</sub> , Sc <sub>N</sub> , Si <sub>A</sub> , Sm <sub>N</sub> , Sn <sub>Cl</sub> , Sr <sub>N</sub> , Tb <sub>N</sub> , Te <sub>Cl</sub> , Tm <sub>N</sub> , V <sub>A</sub> <sup>a</sup> , Y <sub>N</sub> , Yb <sub>N</sub> , Zn <sub>N</sub> , Zr <sub>ON</sub>
6	Mg <sub>N</sub> , Zn <sub>N</sub> jeweils 0,9 M	Ag <sub>N</sub> , Ce <sub>N</sub> , Co <sub>N</sub> , Fe <sub>N</sub> , Ir <sub>Cl</sub> , Ni <sub>N</sub> , Pd <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Pt <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Re <sub>Cl</sub> <sup>c</sup> , Rh <sub>Cl</sub> <sup>e</sup> , Ru <sub>Cl</sub>

<sup>a</sup> Lösemittel: Isopropanol.

<sup>b</sup> Lösemittel: n-Propanol.

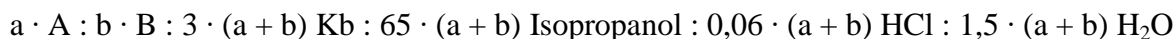
<sup>c</sup> c = 0,11 M.

<sup>d</sup> Niederschlagsbildung nach Applikation in hoher Konzentration.

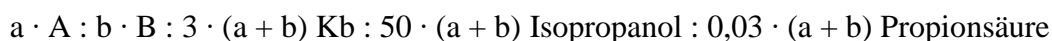
<sup>e</sup> c = 0,175 M.

**Die Alkoxid-Route [190, 191]**

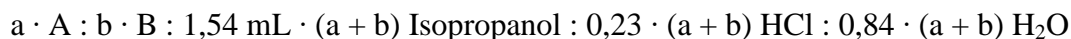
Die Darstellung binärer Metalloxide auf der Basis von Al, Si, V und Zr erfolgte gemäß dem molaren Verhältnis:



Die Synthese binärer Mo-Oxide basierte auf folgendem molaren Verhältnis:



Der Präparation binärer Ti-Oxide lag folgendes molare Verhältnis zu Grunde:



A	=	beliebige Elementvorstufe entsprechend Tabelle 3-3
B	=	Alkoxide von Al, Si, V, Zr, Mo oder Ti
a	=	2-10 Mol-%
b	=	(100 – a) Mol-%
Kb	=	Komplexbildner (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon)

Basierend auf diesen allgemeinen Synthesevorschriften wurden parametrisierte Rezepte in der Programmiersprache *Python* angefertigt, die dann in *Plattenbau* eingelesen wurden. Zur Synthese von insgesamt 300  $\mu\text{mol}$   $\text{Co}_2\text{Zr}_{98}$  wurden beispielsweise 1024,1  $\mu\text{L}$  Isopropanol zusammen mit 112,3  $\mu\text{L}$  Kb in das Probenfläschchen vorgelegt, bevor der Syntheseroboter schließlich durch Zugabe von 294  $\mu\text{L}$   $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (1 M Lösung in Isopropanol), 60  $\mu\text{L}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (0,1 M Lösung in Isopropanol) und 124,4  $\mu\text{L}$  einer 0,145 M HCl in einer Mischung aus Wasser und Isopropanol (7/100) die entsprechende Reaktionslösung vervollständigte. Nach Beendigung aller Pipettierschritte eines kompletten Syntheseracks wurden die Proben abgedeckt und 1 h auf dem Orbitalschüttler durchmischt, bevor sie 5 d bei Raumtemperatur und schließlich 1 d bei ca. 40 °C in einem Trockenschrank offen gelierten. Abschließende Kalzination erfolgte bei 300 °C unter stehender Luft. Dazu wurde der Ofen mit 60 °C/h aufgeheizt und nach 5 h mit 180 °C/h wieder abgekühlt.

In Tabelle 3-3 sind die Eduktlösungen, die zur Synthese sämtlicher Katalysatoren gemäß der Alkoxid-Route verwendet wurden, aufgelistet.

**Tabelle 3-3: Übersicht über die verwendeten Eduktlösungen sämtlicher Elementvorstufen zur Synthese der Katalysatorbibliotheken gemäß der Alkoxid-Route. Lösemittel der Dotierelemente: Methanol mit  $c = 0,1$  M.**

Bibliothek	Matrixelement	Dotierelement
3	Mo(2-Ethylhexanoat) <sub>x</sub> ; 0,7 M in 1-Propanol <sup>A</sup>	Ag <sub>N</sub> <sup>a</sup> , Al <sub>A</sub> <sup>b</sup> , Au <sub>Br</sub> , B <sub>H</sub> , Ba <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Bi <sub>A</sub> <sup>d</sup> , Ca <sub>N</sub> , Ce <sub>N</sub> , Co <sub>N</sub> , Cr <sub>N</sub> , Cs <sub>Cl</sub> , Cu <sub>N</sub> , Dy <sub>N</sub> , Er <sub>N</sub> , Eu <sub>N</sub> , Fe <sub>N</sub> , Ga <sub>N</sub> , Gd <sub>N</sub> , Ge <sub>A</sub> , Hf <sub>Cl</sub> , Ho <sub>N</sub> , In <sub>N</sub> , Ir <sub>Cl</sub> , K <sub>N</sub> , La <sub>N</sub> , Li <sub>N</sub> , Lu <sub>N</sub> , Mg <sub>N</sub> , Mn <sub>A</sub> , Na <sub>N</sub> , Nb <sub>Cl</sub> , Nd <sub>N</sub> , Ni <sub>N</sub> , Pd <sub>N</sub> , , Pr <sub>N</sub> , Pt <sub>N</sub> <sup>a</sup> Rb <sub>A</sub> , Re <sub>Cl</sub> , Rh <sub>Cl</sub> , Ru <sub>Cl</sub> , Sb <sub>Cl</sub> , Sc <sub>N</sub> , Si <sub>A</sub> , Sm <sub>N</sub> , Sn <sub>Cl</sub> , Sr <sub>N</sub> <sup>c</sup> , Ta <sub>A</sub> , Tb <sub>N</sub> , Te <sub>Cl</sub> , Ti <sub>A</sub> <sup>b</sup> , Tm <sub>N</sub> , V <sub>A</sub> , W <sub>Cl</sub> , Y <sub>N</sub> , Yb <sub>N</sub> , Zn <sub>N</sub> , Zr <sub>ON</sub>
6	Al(OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )) <sub>3</sub> <sup>A</sup> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>B</sup> Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> <sup>f, A</sup> OV[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <sup>B</sup> Zr(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> <sup>A</sup> jeweils 1 M in Isopropanol	Ag <sub>N</sub> <sup>b,e</sup> , Ce <sub>N</sub> <sup>b</sup> , Co <sub>N</sub> <sup>b</sup> , Fe <sub>N</sub> , Ir <sub>Cl</sub> <sup>e</sup> , Ni <sub>N</sub> <sup>b</sup> , Pd <sub>A</sub> <sup>b,e</sup> , Pt <sub>Br</sub> <sup>b,e</sup> , Re <sub>Cl</sub> <sup>b,e</sup> , Rh <sub>Cl</sub> <sup>b,e</sup> , Ru <sub>Cl</sub> <sup>b,e</sup>

<sup>A</sup> teilweise Ausbildung eines Niederschlags nach Zugabe der Dotierstoffe bzw. während der Alterung.

<sup>B</sup> Synthese ohne Komplexbildner (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon).

<sup>a</sup> Lösemittel: H<sub>2</sub>O.

<sup>d</sup> Lösemittel: n-Propanol.

<sup>b</sup> Lösemittel: Isopropanol.

<sup>e</sup>  $c = 0,05$  M.

<sup>c</sup> Lösemittel: Methanol/H<sub>2</sub>O = 9/1.

<sup>f</sup>  $c = 3,49$  M.

### 3.1.2 Hochdurchsatzscreening

Die parallelisierte orts aufgelöste Detektion von katalytisch aktiven Materialien erfolgte mit Hilfe der emissivitätskorrigierten IR-Thermografie. Abbildung 3-1 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung des verwendeten Messstands. Generell erfolgte die Steuerung sämtlicher Komponenten (Gasversorgung, Temperaturregelung und IR-Kamera) gemäß einer zuvor vom Benutzer generierten Arbeitssequenz vollautomatisch durch die Steuerungssoftware *IRTestRig* [184]. Zur Regelung der verschiedenen Gase (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und synthetische Luft) wurde eine Reihe von Massenfurchflussreglern des Typs Mass-Flo (Fa. MKS) inklusive

Steuereinheit des Typs 647 B der Firma MKS verwendet. Hinter jedem Massendurchflussregler befand sich ein Magnetventil, welches mit dem MFC in der Art synchronisiert wurde, dass das Ventil lediglich bei strömendem Gas offen war. Diese Regelung erfolgte mittels einer in den Werkstätten der Physikalischen Chemie (UdS) hergestellten Steuereinheit. Zur temporären Befeuchtung des Eduktgases während den Langzeituntersuchungen konnte mit Hilfe zweier Dreiwegehähne zusätzlich eine mit Wasser gefüllte Waschflasche vor dem Reaktor durchströmt werden. Das Überströmen der Katalysatorbibliothek mit den unterschiedlichen Eduktgasmischungen erfolgte in einem Reaktor, welcher sowohl über eine Gaszufuhr als auch eine Gasabfuhr verfügte. Der Reaktor wurde nach oben mit Hilfe einer Saphirscheibe, die im entsprechenden Spektralbereich nahezu IR-durchlässig ist, sowie zusätzlichen Graphitringen ober- und unterhalb dieser Scheibe gasdicht verschlossen. Zur Temperierung der Bibliothek wurde eine Heizplatte verwendet, die direkt unterhalb des Reaktorbodens angebracht war. Die Regulierung der Reaktortemperatur erfolgte über ein Thermoelement sowie einen Temperaturregler des Typs Jumo dTron 16.1. Im Laufe dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Reaktorkonzepte verwendet, die sich durch differente Strömungsprofile auszeichnen. Während bei dem alten Konzept, welches lediglich zur Untersuchung der Katalysatoren der 1. Generation verwendet wurde, die Bibliothek der Länge nach überströmt wurde, erfolgte die Be-gasung im neuen Reaktor radial von außen nach innen.

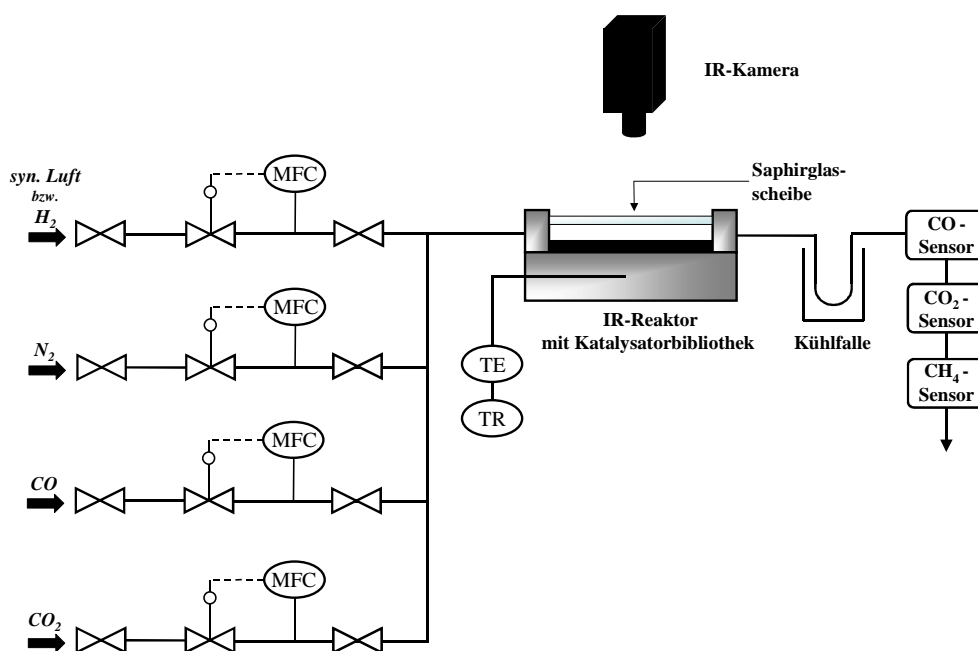


Abbildung 3-1: Vereinfachte schematische Darstellung des IR-Thermografiestandes. MFC: Massendurchflussregler; TE: Thermoelement und TR: Temperaturregler.



Dazu wurde die mittlere Flachbohrung der Schieferbibliotheken durch ein Loch versehen, welches als Gasausgang fungierte. Detaillierte Beschreibungen zu dem genauen Aufbau der unterschiedlichen Reaktoren mit entsprechenden grafischen Visualisierungen können früheren Arbeiten entnommen werden [148, 149].

Zur parallelisierten Erfassung unterschiedlicher Reaktionswärmern wurde eine IR-Kamera des Typs PtSi 640 der Firma Thermosensorik verwendet, welche über einen  $640 \cdot 480$  PtSi-FPA-Detektor verfügte. Das den Reaktor verlassende Gas wurde zunächst zur Kondensation des während der Reaktion entstandenen Wassers durch eine mit Eiswasser auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperierte Kühlfalle geleitet bevor es zur Überprüfung der integralen Umsätze eine Reihe von IR-Sensoren ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ ) des Typs IR 24 (Fa. GfG) durchströmte.

Ein typischer Hochdurchsatzversuch umfasste folgende Schritte:

1. Einbau der Bibliothek sowie Dichtigkeitstest
2. Zweistündige reduktive Vorbehandlung der Katalysatoren in einem  $\text{H}_2$ -Strom ( $50\text{ mL/min}$ ) bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$
3. Abkühlen der Bibliothek auf  $T = (\text{Messtemperatur} - 4\text{ }^{\circ}\text{C})$
4. Aufzeichnen der Emissionen sämtlicher Feststoffe einer gegebenen Katalysatorbibliothek in einem Temperaturfenster von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ : 6-Punkt-Kalibration zwischen ( $\text{Messtemperatur} - 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bis ( $\text{Messtemperatur} + 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in einem  $\text{H}_2$ -Strom, wobei dieselben Strömungsgeschwindigkeiten wie im darauf folgenden katalytischen Experiment verwendet wurden (meist  $50\text{ mL/min}$ , Bibliothek 10:  $200\text{ mL/min}$ )
5. Aufnahme eines IR-Bildes bei der Messtemperatur (im  $\text{H}_2$ -Strom), welches als Hintergrund von allen folgenden Aufnahmen unter Reaktionsbedingungen subtrahiert wurde
6. Start der Reaktionssequenz ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 2/98$  [meist 60 Minuten]  $\rightarrow \text{H}_2$  [30 Minuten]  $\rightarrow \text{CO}_2/\text{H}_2 = 13/87$  [meist 60 Minuten]  $\rightarrow \text{H}_2$  [30 Minuten], wobei die Volumenströme  $50\text{ mL/min}$  [Katalysatorbibliothek 10:  $200\text{ mL/min}$ ] betragen) sowie Aufzeichnung von IR-Bildern nach definierten Reaktionszeiten
7. Abkühlen der Bibliothek unter  $\text{N}_2$  auf Raumtemperatur

Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software *IRTestRig* [184]. Dieses Programm integrierte schließlich – unter Einbeziehung der Daten aus der 6-Punkt-Kalibration sowie des Hintergrundbildes – die einzelnen Temperaturerhöhungen der unterschiedlichen Katalysatorproben im Vergleich zur jeweiligen unmittelbaren Umgebung.

Die Untersuchungen zur Langzeitstabilität mit den Katalysatorbibliotheken 8 und 9 verliefen generell nach dem oben beschriebenen Schema, wobei das Experiment jedoch nicht wie bei den sonstigen Untersuchungen nach der ersten CO/H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>-Sequenz abgebrochen wurde, sondern die Bibliothek im Anschluss während einer Zeitspanne von ca. 100 h bei 220 °C einer komplexeren Gasatmosphäre ausgesetzt wurde (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/15/19/64, angereichert mit Wasser). Anschließend wurde ohne etwaige reduktive Vorbehandlungen bzw. Kalibrationen direkt wieder die Reaktionssequenz gestartet und im Anschluss daran die Bibliothek unter Inertgas abgekühlt.

## 3.2 Konventionelle Experimente

### 3.2.1 Konventionelle Herstellung von Katalysatoren

#### Nickel(II)-propionat

Die Synthese dieser Ni-Vorstufe erfolgte in Analogie zu [189]. In einem 500 mL Einhalskolben wurden 20 g (216 mmol) Ni(OH)<sub>2</sub> und 200 mL (2,52 mol) Propionsäure gegeben. Dieser Ansatz wurde unter Rückfluss ca. 2 h gerührt (Ölbadtemperatur: 155 °C). Die so erhaltene grüne, klare Lösung wurde anschließend am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck destilliert (Wassertemperatur: 50-60 °C; p = ~ 20-50 mbar). Finale Trocknung des erhaltenen grünen Feststoffs erfolgte im Hochvakuum bei ca. 50 °C über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Zur Überprüfung der Zusammensetzung wurde eine Elementaranalyse (CHN-Analyse) durchgeführt.

**Tabelle 3-4:** Ergebnisse der Elementaranalyse mit Ni(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>.

	C	H	N
Theoretischer Gehalt (Gew.-%)	35,18	4,92	0
Gemessener Gehalt (Gew.-%)	34,55	5,36	0

### Die Synthese polynärer Ni-Oxide gemäß der Propionatsynthese [124, 189]

Die konventionelle Herstellung Ni-basierter Methanisierungskatalysatoren erfolgte gemäß der in Kapitel 3.1.1 bereits beschriebenen Sol-Gel-Vorschrift. Dabei wurden die gleichen Eduktlösungen wie zur Hochdurchsatzsynthese der entsprechenden Katalysatorbibliotheken verwendet (vgl. Tabelle 3-1). Als Ansatzgröße wurde generell eine auf die Gesamtmenge an Metall bezogene Stoffmenge von 6 mmol gewählt. Die allgemeine Vorgehensweise soll im Folgenden am Beispiel der konventionellen Synthese von  $\text{Pt}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$  erläutert werden.

In einem 20 mL Rollrandglas wurden 8,27 mL Isopropanol und 2,23 mL 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon unter Rühren vorgelegt. Anschließend wurden 5,34 mL einer 1 M  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ -Lösung in Methanol gefolgt von 1,80 mL einer 0,3 M  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung in Methanol sowie 1,20 mL einer 0,1 M  $\text{PtBr}_4$  in Isopropanol unter ständigem Rühren hinzugegeben. Die tiefgrüne bis bräunliche Lösung wurde nun für 1 h geschlossen gerührt. Nachdem der Rührfisch entfernt wurde ließ man den Ansatz für ca. 5 d offen im Abzug altern. Dabei bildete sich ein tiefgrünes, hochviskoses, klares Gel aus, welches anschließend für 2 d im Trockenschrank bei ungefähr 40 °C getrocknet wurde. Kalzinieren des erhaltenen klaren, glasartigen Xerogels erfolgte bei 350 °C unter stehender Luft. Dazu wurde der Ofen mit 1 °C/min auf 350 °C (bei Katalysatoren der 1. Generation nur auf 300 °C) aufgeheizt, diese Temperatur für 5 h gehalten bevor er schließlich mit 180 °C/h auf 30 °C abgekühlt wurde. Der so erhaltene schwarze Feststoff wurde schließlich in die Siebfraktionen < 100 µm sowie 100-200 µm unterteilt.

### Referenzkatalysatoren

Neben dem von der Umicore AG & Co. KG präparierten Referenzkatalysator wurden auf einigen Katalysatorbibliotheken der 1. Generation (Bibliothek 2 und 6) zusätzlich selbst hergestellte Referenzmaterialien einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung aufgebracht ( $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  – 5 Gew.%). Diese auf unterschiedlichen  $\text{TiO}_2$  geträgerte Ru-Katalysatoren wurden alle durch Imprägnieren der Trägeroxide mit einer wässrigen  $\text{RuCl}_3$ -Lösung gemäß der „incipient-wetness“-Methode dargestellt. Neben den kommerziellen oxidischen Trägermaterialien Hombikat UV 100 (Fa. Sachtleben) und P 25 (Fa. Degussa) wurde ebenfalls ein über ein Sol-Gel-Prozess hergestelltes  $\text{TiO}_2$  verwendet. Die Synthese dieses Trägermaterials erfolgte in Anlehnung an die bereits in Kapitel 3.1.1 aufgeführte Synthesevorschrift für die Herstellung Ti-basierter Katalysatorbibliotheken. Das Volumen an Wasser, welches durch eine definierte Menge der unterschiedlichen Träger aufgenommen werden kann, wurde zunächst in Blindver-

suchen abgeschätzt. Daraufhin wurden für jedes Trägeroxid unterschiedlich konzentrierte wässrige  $\text{RuCl}_3$ -Lösungen hergestellt, um schließlich in allen präparierten Verbindungen das selbe Verhältnis von Ru/Ti zu bekommen. Die allgemeine Vorgehensweise soll anhand der Synthese von Ru/Hombikat (5 Gew.-%) beispielhaft erläutert werden.

In einem 50 mL Einhalskolben wurden 4 g Hombikat mit einer Lösung aus 453,1 mg  $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  in 19,2 mL entionisiertem Wasser versetzt und anschließend an einem Rotationsverdampfer für ca. 3 h in einem auf ca. 50 °C temperiertem Wasserbad mit 175 Umdrehungen/min rotiert. Daraufhin wurde dem Reaktionsgemisch durch kontinuierliche Druckerniedrigung unter identischen Bedingungen langsam das Wasser entzogen. Sobald ein Druck von ungefähr 30 mbar erreicht war, wurde die Wasserbadtemperatur auf ca. 80 °C erhöht, um die gesamte Feuchtigkeit zu entfernen. Der so erhaltene Feststoff wurde über Nacht im Trockenschrank bei 60 °C gelagert. Abschließende Kalzinierung erfolgte während eines Zeitraums von 5 h bei 400 °C (Aufheizrate: 30 °C/h) bevor der Ofen mit 120 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Tabelle 3-5 fasst die Einwaagen der diversen Trägeroxide, die jeweils verwendeten Volumina und Gehalte der wässrigen  $\text{RuCl}_3$ -Lösungen zusammen.

**Tabelle 3-5: Übersicht über die Syntheseparameter der unterschiedlichen Ru/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren.**

Katalystor	m(TiO <sub>2</sub> ) [g]	m(RuCl <sub>3</sub> ) [mg]	V(H <sub>2</sub> O) [mL]
Ru/Hombikat	4	453,1	19,2
Ru/P25	1,50	162,0	12,8
Ru/TiO <sub>2</sub> <sup>S-G</sup>	1,63	175,6	2,7

### 3.2.2 Konventionelle Testung der Katalysatoren

Sämtliche konventionelle Katalysatortests erfolgten mit Hilfe eines herkömmlichen Festbettreaktors aus Glas. Abbildung 3-2 beschreibt schematisch den Aufbau der verwendeten Gasphasenanlage. Die Dosierung der unterschiedlichen Gase (N<sub>2</sub>, synthetische Luft, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> sowie die vorgemischte Reaktionsmischung [CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3]) erfolgte mit Hilfe von Massendurchflussregler des Typs El-Flow inklusive Steuereinheit der Firma Bronkhorst. Über eine doppelte Dreiwegehahnschaltung war es möglich, sämtliche Gase (temporär) vor dem Reaktoreingang durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche zu leiten. Darüber hinaus bestand ebenfalls die Möglichkeit das Reaktionsgas sowohl über einen Bypass

als auch durch den Reaktor zu führen. Letzterer besaß eine Länge von 39,5 cm und einen Innendurchmesser von 0,6 cm und verfügte an beiden Enden über Mantelschliffe (NS 10/19). Im Inneren des Reaktionsrohrs befand sich zusätzlich eine eingeschmolzene Glasfritte, auf der der Katalysator platziert werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte in der Katalysatorschüttung über ein Thermoelement welches mittels eines T-Stücks mit Septum vom oberen Ende des Reaktors eingebracht wurde. Temperiert wurde der Reaktor mit Hilfe einer selbstgebauten Rohrheizung, die über einen Temperaturregler des Typs Jumo iTron 16 gesteuert wurde. Hinter dem Reaktorausgang wurde das Produktgas durch ein U-Rohr geleitet, welches in ein Eiswasser- bzw. Aceton-Trockeneisbad eingetaucht wurde, um das Wasser welches sich entweder während der Umsetzung gebildet hatte bzw. dem Reaktionsgas vor dem Reaktor zugesetzt wurde, auszukondensieren.

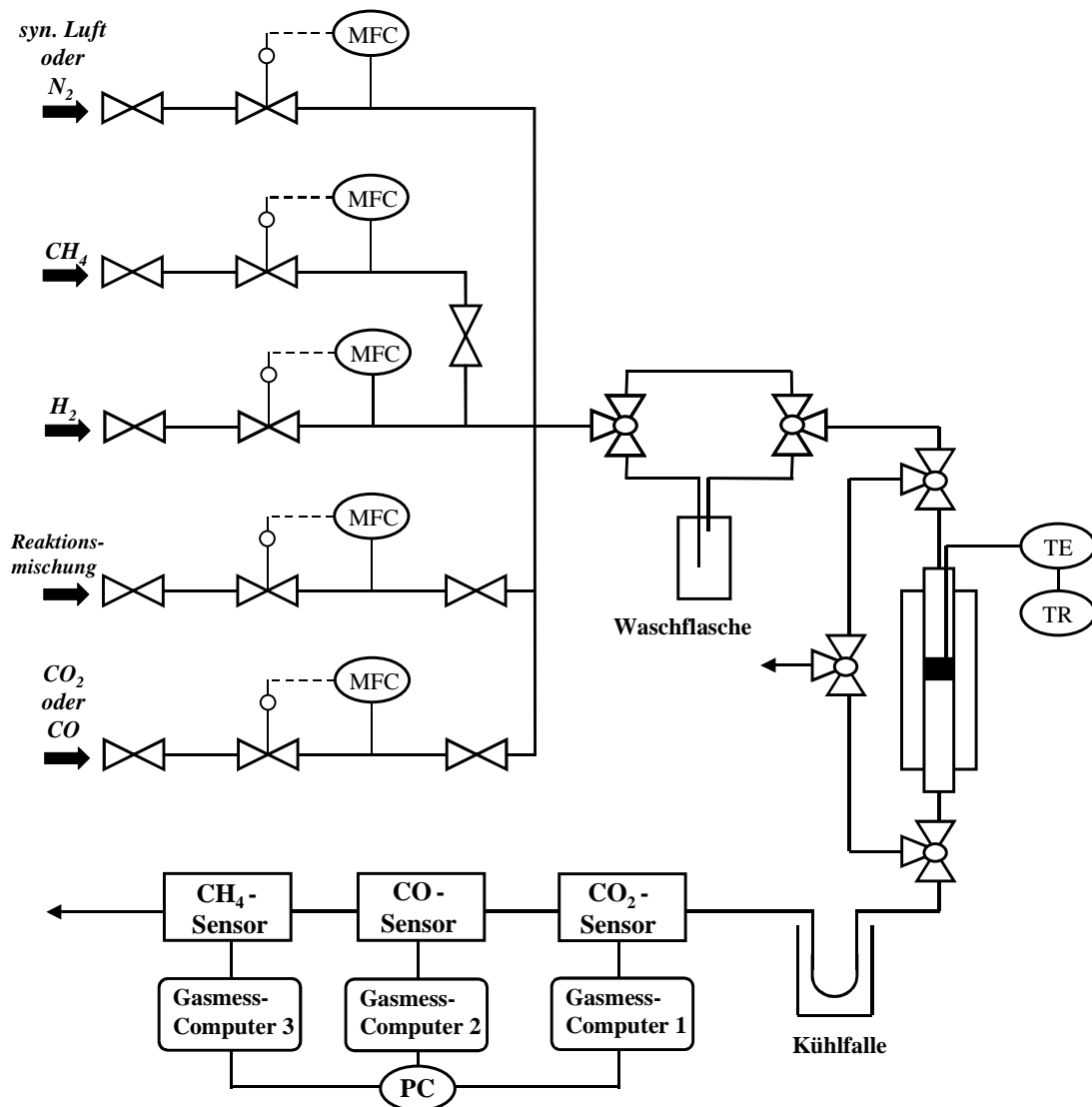


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau der konventionellen Gasphasenanlage. MFC: Massendurchflussregler; TE: Thermoelement; TR: Temperaturregler.

Die Bestimmung der Konzentrationen an CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> erfolgte in den überwiegenden Fällen mit Hilfe einer stationären Gaswarnanlage der Firma GfG. Diese bestand aus drei IR-Gastransmittern des Typs IR 24 mit folgenden Messbereichen: CO: 0-2 Vol.-%; CO<sub>2</sub>: 0-25 Vol.-%; CH<sub>4</sub>: 0-20 Vol.-%. Diese Messzellen wurden jeweils über Gasmesscomputer des Typs GMA 300 (Fa. GfG) mit einem Computer kombiniert, was unter Verwendung der Software *GMAPC Interface* (Fa. GfG) eine on-line Erfassung der Messwerte ermöglichte.

Ein standardmäßiger Katalysator-Test umfasste folgende Arbeitsschritte:

1. Platzieren eines möglichst homogenen Gemischs von 100 mg Katalysator mit 500 mg Quarzsand (Siebfraktion: jeweils 100-200 µm) auf der Glasfritte im Inneren des Reaktionsrohrs und Einbau des Reaktors in den Messstand
2. Kalibrierung der Sensoren über den Bypass (Nullpunktkalibrierung in 100 mL/min H<sub>2</sub>; Messwertkalibrierung in 100 mL/min CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 3,8/96,2 gefolgt von 125 mL/min Reaktionsmischung [CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2/14,9/19,8/63,3]<sup>8</sup>), wobei die jeweiligen Mischungen je nach späteren Reaktionsbedingungen zumeist mit Wasser angereichert wurden was – in Analogie zu den katalytischen Testungen – vor den Sensoren größtenteils in einer Kühlfalle auskondensiert wurde
3. zweistündige reduktive Vorbehandlung des Katalysators in 100 mL/min H<sub>2</sub> (üblicherweise bei 300 °C)
4. Abkühlen auf die erste Reaktionstemperatur unter H<sub>2</sub> (normalerweise 160-180 °C)
5. Aufnahme der Gaskonzentrationen in der Reaktionsmischung am Reaktoreingang über den Bypass (Volumenstrom = 125 mL/min)
6. Umschalten auf Reaktor (mit WHSV = 75000 mL · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>)
7. Aufnahme der Gleichgewichtskonzentrationen von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> über einen Zeitraum von 20-30 Minuten, wobei die Auswertung auf den gemittelten Werten basierte
8. Erhöhen der Temperatur in Schritten zwischen 12 und 20 °C
9. wiederholte Durchführung der Schritte 7 und 8 bis (ausreichend) hohe Umsätze an CO<sub>2</sub> konstatiert werden konnten (meist 280-340 °C)
10. nach Aufnahme der Gleichgewichtskonzentrationen bei der letzten Temperatur wurden noch einmal die Gaskonzentrationen in der Reaktionsmischung am Reaktoreingang über den Bypass bestimmt
11. Abkühlen unter N<sub>2</sub>-Strom

---

<sup>8</sup> In separaten Experimenten konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten weit über den untersuchten Bereich hinaus keinen signifikanten Einfluss auf die Messwerte der IR-Sensoren haben.

Leermessungen mit einem Inertmaterial ergaben, dass bis zu einer Temperatur von 400 °C weder der Reaktor noch das Thermoelement selbst über eine detektierbare katalytische Aktivität verfügen.

Die Berechnung des CO- bzw. des CO<sub>2</sub>-Umsatzes erfolgte gemäß Gleichung 3-1 bzw. Gleichung 3-2, wobei die reaktionsbedingte Volumenkontraktion auf Basis der beiden Hauptumsetzungen (Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub>) bestimmt wurden.

$$\text{CO-Umsatz} = \frac{\text{CO}^{\text{umgesetzt}}}{[\text{CO}]_0} \cdot 100 [\%] \quad (3-1)$$

$$\text{CO}_2\text{-Umsatz} = \frac{\text{CO}_2^{\text{umgesetzt}}}{[\text{CO}_2]_0} \cdot 100 [\%] \quad (3-2)$$

CO<sup>umgesetzt</sup>/CO<sub>2</sub><sup>umgesetzt</sup>: Menge an umgesetztem CO<sub>x</sub> unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion während CO<sub>x</sub>-Methanisierung in Vol.-%  
 [CO]<sub>0</sub>/[CO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>: : Konzentration von CO bzw. CO<sub>2</sub> am Reaktoreingang in Vol.-%

Bei den Untersuchungen zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe wurden die Konzentrationen der Edukt- bzw. Produktgase mit Hilfe eines Micro-GCs des Typs CP 4900 der Firma Varian bestimmt, welches über ein T-Stück mit Septum und einer Kapillare mit dem Reaktorausgang on-line verbunden wurde. Das Gerät war mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor versehen. Die Trennung von H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> erfolgte über eine Molsiebsäule des Typs 5A (10 m), die von CO<sub>2</sub>, Ethan, Ethen, Propan und Propen über eine PPQ-Säule (10 m) jeweils unter isothermen Bedingungen (60 °C) bei einem Druck von 150 kPa. Als Trägergas wurde He verwendet. Die Selektivität zur Umsetzung zu Methan wurde anhand der Produktverteilung am Reaktorausgang gemäß Gleichung 3-3 berechnet.

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{out}}}{[\text{CH}_4]_{\text{out}} + 2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{out}} + 3 \cdot [\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{out}}} \cdot 100 [\%] \quad (3-3)$$

[CH<sub>4</sub>]<sub>out</sub> : Konzentration an CH<sub>4</sub> am Reaktorausgang in Vol.-%  
 [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sub>out</sub> : Konzentration an C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> am Reaktorausgang in Vol.-%  
 [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sub>out</sub> : Konzentration an C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> am Reaktorausgang in Vol.-%

Zur Analyse der flüssigen Produkte während der Untersuchungen bei geringen  $H_2/CO$ -Verhältnissen wurde ein definiertes Volumen der über einen festen Zeitraum in einer Kühlfalle auskondensierten Probe in ein GC/MS des Typs Trace DSQ GC/MS der Firma Thermo electron GmbH automatisiert eingespritzt. Die Trennung erfolgte mittels einer BP 20 Säule (30 m) unter Verwendung eines speziellen Temperaturprogramms: Nach 3 Minuten auf  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , wurde die Säule mit  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $90\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und dort für eine weitere Minute gehalten (Trägergas: He).

Zur Quantifizierung der Edukt- bzw. Produktgase während der Solo-Methanisierungsuntersuchungen wurde ebenfalls das bereits zuvor beschriebene Micro-GC des Typs CP 4900 der Firma Varian verwendet, wobei die Berechnung der Umsätze an CO bzw.  $CO_2$  in Analogie zu den standardmäßigen Experimenten gemäß Gleichung 3-1 bzw. Gleichung 3-2 erfolgte.

### 3.3 Charakterisierung der Katalysatoren

#### 3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe einer Guinier-Kamera G670 der Firma Huber von K. Stöwe vermessen. Das Katalysatorpulver wurde für diese Untersuchungen auf einem Stück Tesafilm aufgebracht. Die Anregung der Proben erfolgte mit Hilfe von  $Cu\ K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,154056\text{ nm}$ ). Der Messbereich von  $2\ \Theta$  lag zwischen  $4^\circ$  und  $100^\circ$ . Gitterparameter wurden ebenso wie die mittleren Partikeldurchmesser anhand von Rietveld-Verfeinerungen unter Verwendung der Software *TOPAS* angepasst [215].

#### 3.3.2 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Spektren wurden von F. Müller an einem Spektrometer des Typs MK II der Firma VG ESCALAB durchgeführt. Um die Aufladung der nichtleitenden Proben während der Anregung mit Röntgenstrahlung zu vermeiden wurden sämtliche Katalysatorpulver mit feinkörnigem Silber im Verhältnis von ca. 1/1 vermischt und anschließend zu einer Tablette (Durchmesser: 16 mm) gepresst. Während der Vermessung von  $Zr_{10}Ni_{90}$  (im aktivierten Zustand) war es aufgrund von Aufladungseffekten dennoch nötig, die Röntgenleistung zu reduzieren und gleichzeitig die entstandenen Ladungen durch Elektronenbeschuss zu kompensieren. Zur Analyse der aktivierten Proben wurden generell zunächst ca. 100 mg Katalysator in einer spe-



ziellen Bürette bei 300 °C während eines Zeitraums von 2 h in 100 mL/min H<sub>2</sub> aktiviert und anschließend im geschlossenen Zustand zu einer Handschuhbox transferiert, um dort ebenfalls mit dem Silberpulver vermischt zu einem Pressling verarbeitet zu werden. Der so erhaltene Pressling wurde in einer Handschuhbox auf einem speziellen Probenträger aus Stahl fixiert und mittels Transferschleuse in das Spektrometer eingebracht, ohne zuvor der Atmosphäre ausgesetzt worden zu sein. Die Probenanregung erfolgte mit Hilfe von Al K<sub>α</sub>-Strahlung (1486,6 eV).

### 3.3.3 Temperaturprogrammierte Untersuchungen

Sämtliche temperaturprogrammierten Messungen wurden an einer Anlage durchgeführt, die prinzipiell einen ähnlichen Aufbau wie der konventionelle Messstand zur Untersuchung der katalytischen Aktivitäten besaß (vgl. Abbildung 3-2). Die Dosierung der unterschiedlichen Gase (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>) erfolgte mit Hilfe von Massendurchflussreglern des Typs El-Flow der Firma Bronkhorst welche über eine externe Steuerungsanlage des Typs MSR\_manager der Firma HITEC Zang geregelt wurden. Der Reaktor bestand aus einem Quarzrohr (Länge: 52 cm, Innendurchmesser: 0,3 cm), welches mittels zweier Teflonstücke (Werkstätten der Organischen Chemie) gasdicht in die Anlage implementiert werden konnte. Der Katalysator wurde mit Hilfe eines Stückes Quarzwolle im Inneren des Reaktors positioniert. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Thermoelement, welches durch das obere Teflonstück direkt in die Schüttung eingebracht wurde. Temperiert wurde der Reaktor mit Hilfe eines Rohrofens des Typs MTF 12/25/250 der Firma Carbolite, der über einen programmierbaren Temperaturregler des Typs Jumo dTron 16.1 gesteuert wurde. Die Aufzeichnung der jeweiligen Katalysatortemperatur erfolgte mit Hilfe der Software *IRTestRig* [184]. Hinter dem Reaktorausgang wurde das Produktgas durch ein U-Rohr geleitet, welches in ein Eiswasserbad eingetaucht wurde, um flüssige Komponenten auszukondensieren. Zusätzlich bestand die Möglichkeit, zwischen Reaktor und Kühlfalle ein 12 cm langes Quarzrohrrohr (Innendurchmesser: 0,3 cm) einzubauen. Dieses Rohr konnte mit Hilfe einer selbst gebauten Heizung, welche mittels eines Temperaturreglers des Typs dTron 16 (Fa. Jumo) sowie einem Thermoelement gesteuert wurde, temperiert werden. Diese zusätzliche Heizung wurde ausschließlich während der Untersuchungen mit CO benutzt, um etwaige flüchtige Ni(CO)<sub>4</sub>-Verbindungen zu zersetzen. Die Detektion der unterschiedlichen Moleküle erfolgte mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers des Typs QMA 200 (Fa. Pfeiffer vacuum Instruments).

### Temperaturprogrammierte Reduktion

Ein standardmäßiges TPR-Experiment mit Ni-basierten Katalysatoren umfasste folgende Arbeitsschritte:

1. Positionieren von ca. 45 mg Katalysator auf einem Stück Quarzwolle und Einbau des Reaktors
2. einstündige thermische Vorbehandlung bei 200 °C in 50 mL/min N<sub>2</sub> (Aufheizrate: 5 °C/min)
3. Abkühlen auf ca. 35 °C
4. Umschalten auf Reaktionsmischung (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/90; Volumenstrom: 50 mL/min)<sup>9</sup>
5. Warten bis MS-Signal konstant (ca. 30-45 Minuten)
6. Starten der Heizrampe mit 5 °C/min (bis auf 750 °C)
7. Abkühlen unter N<sub>2</sub>

Die Auswertung basierte auf einer temperaturlösten Visualisierung des auf den internen Standard N<sub>2</sub> bezogenen H<sub>2</sub>-Signals.

### CO<sub>2</sub>-TPD

Ein typisches CO<sub>2</sub>-TPD-Experiment basierte auf folgender Prozedur:

1. Positionieren von ca. 100 mg Katalysator auf einem Stück Quarzwolle und Einbau des Reaktors
2. Aktivieren des Katalysators (100 mL/min H<sub>2</sub>; 300 °C; 1 h; Aufheizrate: 5 °C/min)
3. Umschalten auf Ar (100 mL/min) für 30 Minuten
4. Abkühlen unter 100 mL/min Ar auf ca. 35 °C
5. Adsorption von CO<sub>2</sub> (18 mL/min) während eines Zeitraums von 30 Minuten
6. Spülen mit Ar (40 mL/min) für ca. 2 h
7. Starten der Aufheizfunktion mit 5 °C/min (bis 500 °C)
8. Abkühlen im Ar-Strom

Die Auswertung erfolgte auf Basis einer temperaturlösten Visualisierung des auf den internen Standard Ar bezogenen CO<sub>2</sub>-Signals.

---

<sup>9</sup> Die Reaktionsbedingungen wurden entsprechend den empfohlenen Verhältnissen von der Stoffmenge des zu reduzierenden Metalls zu dem Molenstrom an Reduktionsmittel bzw. aus dem Produkt der Aufheizrate und diesem Quotienten in Analogie zu [216, 217] gewählt.

### 3.3.4 Physisorptionsmessungen

Die Bestimmung der Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen erfolgte mittels der statisch-volumetrischen Messtechnik mit Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  (Sorptomatic 1990, Fa. Carlo Erba). Dazu wurden die Probe zunächst für 2 h bei  $200\text{ °C}$  im Hochvakuum ausgeheizt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche basierte auf der BET-Methode, die Porendurchmesser-Verteilung auf der BJH-Methode. Die Messungen wurden zum Teil von R. Nagel bzw. von C. Thome durchgeführt.

### 3.3.5 Elementaranalyse

Die CHN-Analyse wurde von H. Feuerhake an einem Elemental Analyzer CHN-900 der Firma Leco im Arbeitskreis von M. Veith durchgeführt.

### 3.3.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen von aktiviertem  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  wurden teilweise auf einem JEOL JEM 2011 Transmissionselektronenmikroskop von J. Schmauch am Lehrstuhl für Technische Physik (UdS) von R. Birringer angefertigt. Hochaufgelöste Aufnahmen von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  bzw. von  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  (jeweils im präparierten respektive aktivierten Zustand) wurden von W. Weber an einem JEOL JEM 2010F aufgenommen. Zur Präparation der Proben wurden die entsprechenden Katalysatorproben in einem Achatmörser mit Methanol bzw. mit Isopropanol/Wasser vermörsert. Schließlich wurde der Probenträger (Cu-Grid mit holey-carbon Beschichtung) wiederholt durch die resultierende Suspension geführt, um durchstrahlbare Katalysatorpartikel auf den Träger aufzubringen.

## 4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Neue maßgeschneiderte Katalysatoren für die finale Feinreinigung wasserstoffreicher Reformmischungen mittels selektiver Methanisierung von CO für eine Anwendung im Niedertemperaturbrennstoffzellenbereich konnten unter Verwendung geeigneter kombinatorischer Methoden entwickelt werden. Diese Methoden umfassten im Wesentlichen eine halbautomatisierte Darstellung von Katalysatorbibliotheken gemäß der Sol-Gel-Synthese, eine parallelisierte Testung der katalytischen Aktivitäten anhand einer Visualisierung der freiwerdenden Reaktionswärmen mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermografie sowie eine generelle Strategie, die auf den evolutionären Grundsätzen der Variation der Katalysatorzusammensetzung und der Selektion von Leitzusammensetzungen basierte. Die Verwendung einer geeigneten Sequenz von Testgasen ermöglichte die Optimierung gemäß Aktivität und Selektivität gegenüber der gewünschten Umsetzung von CO. Im fortgeschrittenen Stadium der Materialentwicklung wurde zusätzlich die Langzeitstabilität der unterschiedlichen Katalysatoren als weiteres Selektionskriterium verwendet. Eine schnelle Optimierung der Katalysatoreigenschaften erfolgte in 3 bzw. 4 Generationen, wobei insgesamt ca. 3500 differente polynäre Metalloxide untersucht wurden (pre-screening: ~ 2000; 1. Generation: ~ 1000; 2. Generation: ~ 100; 3. Generation: ~ 400 und 4. Generation: ~ 200). Generell verfügten Ni-basierte Katalysatoren über die besten katalytischen Eigenschaften.

Konventionelle Validierungen in unterschiedlichen Laboratorien bestätigten die sukzessive Verbesserung der Materialien. Insgesamt wurde eine Reihe von Katalysatoren entdeckt, die im Vergleich zu einem industriellen Referenzmaterial (Ru/TiO<sub>2</sub>) über höhere Aktivitäten gegenüber der Hydrierung von CO bei einer gleichzeitig deutlich reduzierten Tendenz zur ungewollten Methanisierung des im Überschuss vorhandenen CO<sub>2</sub> verfügten (z.B. Re<sub>0,6</sub>Zr<sub>15</sub>Ni<sub>84,4</sub>, Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub>, Re<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>, Pt<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub>, Re<sub>1,2</sub>Hf<sub>5</sub>Ni<sub>93,8</sub> und Ti<sub>8</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>83</sub>). Komparative Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> mit dem Referenzkatalysator ergaben eine deutlich höhere Stabilität des Ni-basierten Materials (Desaktivierungsrate von Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub>:  $D = -0,020 \text{ \% [X}_{\text{CO}}\text{]}/\text{h}$ ; Ru/TiO<sub>2</sub>:  $D = -0,125 \text{ \% [X}_{\text{CO}}\text{]}/\text{h}$ ). Da die Selektion der übrigen ternären Verbindungen in Analogie zu Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> gemäß der Aktivität gegenüber CO und CO<sub>2</sub> sowie der Langzeitstabilität erfolgte, kann davon ausgegangen werden, dass diese Verbindungen über ähnlich hohe Stabilitäten verfügen. Versuche zur (Re-)Formierung der aktiven Phase unterschiedlicher Ni-basierter Oxide demonstrierten, dass diese generell in situ gebildet werden kann und auch gegenüber oxidativen Einflüssen relativ beständig ist.

Ausführliche Charakterisierungen innerhalb der Optimierungsfolge  $\text{Ni}_{100} - \text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90} - \text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88} - \text{Re}_{0,6}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{84,4}$  führten zu folgendem Modell: Die Katalysatoren liegen im präparierten Zustand in einer Art Mischoxid vor, welches sich während der reduktiven Konditionierung (teilweise) entmischt. Die dabei gebildeten Ni- bzw. ReNi-Partikel stellen die eigentliche Aktivkomponente dar, während  $\text{ZrO}_2$  analog zu einem klassischen Trägermaterial zur Stabilisierung der Dispersion beiträgt. Das Re könnte durch Legieren mit Ni dessen Oberfläche so modifizieren, dass sie nur noch marginal mit den  $\text{CO}_2$ -Molekülen interagiert. Solo-Methanisierungsuntersuchungen belegten, dass der Selektivitätsgewinn gegenüber CO nicht (wie häufig in der Literatur beschrieben) an die Konkurrenzsituation zwischen CO und  $\text{CO}_2$  gekoppelt ist, sondern auf einem Verlust der intrinsischen Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$  bei gleichbleibendem Verhalten gegenüber CO basiert.

Diverse Untersuchungen im Re-Y-Ni- respektive im Pt-Y-Ni-System gaben Grund zur Annahme, dass ähnliche Mechanismen für die Eigenschaften dieser Materialien verantwortlich sein könnten. Die Rolle des Hf konnte jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen generell ein weiteres Beispiel für die erfolgreiche Anwendung kombinatorischer Methoden in der Forschung und Entwicklung neuer maßgeschneiderter Materialien dar. So gelang es, neue, speziell auf ihre Anwendung optimierte Katalysatoren innerhalb eines überschaubaren zeitlichen und experimentellen Rahmens zu entdecken.

Darüber hinaus konnte erstmals gezeigt werden, dass der Anwendungsbereich der emissivitätskorrigierten IR-Thermografie durch die Verwendung geeigneter Testprotokolle auch auf komplexere Systeme bzw. Anforderungen wie Selektivhydrierung oder Untersuchungen zur Langzeitstabilität diverser Katalysatoren ausgeweitet werden kann.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] C. Song, *Catal. Today* **2002**, 77, 17-49.
- [2] M. Krumpelt, T. R. Krause, J. D. Carter, J. P. Kopasz, S. Ahmed, *Catal. Today* **2002**, 77, 3-16.
- [3] A. Reiche, S. Haufe, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, 37, 400-411.
- [4] D. L. Trimm, *Appl. Catal. A* **2005**, 296, 1-11.
- [5] R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 3-7.
- [6] A. Rehmat, S. S. Randhava, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1970**, 9, 512-515.
- [7] A. Schulz, *Chem. Ing. Techn.* **2002**, 74, 565.
- [8] S. Takenaka, T. Shimizu, K. Otsuka, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, 29, 1065-1073.
- [9] M. Echigo, T. Tabata, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2004**, 37, 75-81.
- [10] O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, *Catal. Today* **2005**, 110, 132-139.
- [11] G. Xu, X. Chen, Z.-G. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2006**, 121, 97-107.
- [12] R.A. Dagle, Y. Wang, G.-G. Xia, J.J. Strohm, J. Holladay, D. R. Palo, *Appl. Catal. A* **2007**, 326, 213-218.
- [13] Y. Men, G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe, *Catal. Today* **2007**, 125, 81-87.
- [14] G. A. Mills, F. W. Steffgen, *Catal. Rev.* **1973**, 8, 159-210.
- [15] M. Duisberg, M. Krämer, W. F. Maier, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [16] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6016-6067.
- [17] M. Niemela, *Industrial Chemistry Publication Series* **1992**, 1, 1-85.
- [18] P. K. Agrawal, J. R. Katzer, R. James, W. H. Manogue, *J. Catal.* **1981**, 69, 312-326.
- [19] M. V. Twigg, *Catalyst Handbook, second ed., Wolfe Scientific Texts, London* **1989**.
- [20] J. Sehested, S. Dahl, J. Jacobsen, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2432-2438.
- [21] W. Ruettinger, O. Ilinich, R. Farrauto, *J. Power Sources* **2003**, 118, 61-65.
- [22] M. Lackner, F. Winter, B. Geringer, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 246-254.
- [23] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7502-7510.
- [24] T. V. Choudhary, D. W. Goodman, *Catal. Today* **2002**, 77, 65-78.
- [25] H.-F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3838-3842.
- [26] T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, L. Shore, *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 95-110.

- 
- [27] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A* **2004**, 258, 271-276.
- [28] G. Patrick, E. van der Lingen, C. W. Corti, R. J. Halliday, D. T. Thompson, *Topics Catal.* **2004**, 30.
- [29] V. Jayaram, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci* **1995**, 104, 251-262.
- [30] Y. Liu, Q. Fu, M. F. Stephanopoulos, *Catal. Today* **2004**, 93-95, 241-246.
- [31] J.-W. Park, J.-H. Jeong, W.-L. Yoon, H. Jung, H.-T. Lee, D.-K. Lee, Y.-K. Park, Y.-W. Rhee, *Appl. Catal. A* **2004**, 274, 25-32.
- [32] S. H. Oh, R. M. Sinkevitch, *J. Catal.* **1993**, 142, 254-262.
- [33] F. Marino, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B* **2004**, 54, 59-66.
- [34] A. Woosch, C. Descorme, D. Duprez, *J. Catal.* **2004**, 225, 259-266.
- [35] R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* **2001**, 199, 48-59.
- [36] P. Landon, J. Ferguson, B. E. Solsona, T. Garcia, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, S. E. Golunski, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2005**, 3385-3387.
- [37] W. Fang, L. Gongxuan, *Catal. Lett.* **2007**, 115, 46-51.
- [38] W. F. Maier, J. Saalfrank, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 4673-4678.
- [39] K. Yaccato, R. Carhart, A. Hagemeyer, A. Lesik, P. Strasser, A. F. Volpe, H. Turner, H. Weinberg, R. K. Grasselli, C. Brooks, *Appl. Catal. A* **2005**, 296, 30-48.
- [40] M. B. I. Choudhury, S. Ahmed, M. A. Shalabi, T. Inui, *Appl. Catal. A* **2006**, 314, 47-53.
- [41] M. P. Andersson, T. Bligaard, A. Kustov, K. E. Larsen, J. Greeley, T. Johannessen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2006**, 239, 501-506.
- [42] A. Kustov, A. M. Frey, K. E. Larsen, T. Johannessen, J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *Appl. Catal. A* **2007**, 320, 98-104.
- [43] M. Duisberg, *persönliche Mitteilung*.
- [44] S. Fujita, H. Terunuma, M. Nakamura, N. Takezawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1146-1151.
- [45] S.-I. Fujita, N. Takezawa, *Chem. Eng. J.* **1997**, 68, 63-68.
- [46] S. Fujita, M. Nakamura, T. Doi, N. Takezawa, *Appl. Catal. A* **1993**, 104, 87-100.
- [47] I. Alstrup, *J. Catal.* **1995**, 151, 216-225.
- [48] C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, C. Mirodatos, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 119 (*Natural Gas conversion V*), 155-160.
- [49] R. Yadav, R. G. Rinker, *Can. J. Chem. Eng.* **1993**, 71, 202-208.

- 
- [50] H. S. Bengaard, J. K. Nørskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **2002**, *209*, 365-384.
- [51] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, *J. Catal.* **1982**, *77*, 460-472.
- [52] T. K. Campbell, J. L. Falconer, *Appl. Catal.* **1989**, *50*, 189-198.
- [53] C. Schild, A. Wokaun, R. A. Koepfel, A. Baiker, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6341-6346.
- [54] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1996**, *38*, 439-520.
- [55] M. A. Vannice, *J. Catal.* **1975**, *37*, 449-461.
- [56] D. E. Resasco, G. L. Haller, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1982**, *11* (*Met.-Support Met.-Addit. Eff. Catal.*), 105-112.
- [57] R. Burch, A. R. Flambard, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1982**, *11* (*Met.-Support Met.-Addit. Eff. Catal.*), 193-201.
- [58] S. R. Morris, R. B. Moyes, P. B. Wells, R. Whyman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1982**, *11* (*Met.-Support Met.-Add. Eff. Catal.*), 247-254.
- [59] N. M. Gupta, A. K. Tripathi, *Bull. Catal. Soc. India* **2003**, *2*, 213-229.
- [60] N. M. Gupta, K. Ravindranathan Thampi, V. S. Kamble, V. P. Londhe, H. Oez, M. Graetzel, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **1994**, *33A*, 365-373.
- [61] W. Chen, J. G. J. Goodwin, *J. Catal.* **1996**, *158*, 511-520.
- [62] B. H. Sakakini, A. S. Verbugge, *J. Che. Soc.* **1997**, *93*, 1637-1640.
- [63] C. A. Bernado, I. Alstrup, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **1985**, *96*, 517-534.
- [64] M. T. Tavares, I. Alstrup, C. A. Bernado, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **1994**, *147*, 525-534.
- [65] F. S. Karn, J. F. Shultz, R. B. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1965**, *4*, 265-269.
- [66] P. Sabatier, J. B. Sendrens, *Comptes Rendus Hedomadaires des Seances de l'Academie des Siences* **1902**, *134*, 689-691.
- [67] F. Fischer, H. Tropsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 830-831.
- [68] D. W. Godman, R. D. Kelley, T. E. Madey, J. T. Yates, *J. Catal.* **1980**, *63*, 226-234.
- [69] H. Hirano, K. Tanaka, *J. Catal.* **1992**, *133*, 461-466.
- [70] M. Yamasaki, H. Habazaki, A. Yoshida, M. Komori, K. Shimamura, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A* **1997**, *163*, 187-197.
- [71] M. Yamasaki, H. Habazaki, A. Yoshida, M. Komori, K. Shimamura, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *114*, 451-454.



- 
- [72] M. Yamasaki, M. Komori, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Mater. Sci. Eng. A* **1999**, *267*, 220-226.
- [73] H. Habazaki, M. Yamasaki, A. Kawashima, K. Hashimoto, *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 803-808.
- [74] H. Habazaki, M. Yamasaki, B.-P. Zhang, A. Kawashima, S. Kohno, T. Takai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A* **1998**, *172*, 131-140.
- [75] M. T. Tavares, I. Alstrup, C. A. Bernado, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **1996**, *158*, 402-410.
- [76] M. T. Tavares, I. Alstrup, C. A. A. Bernado, *Mater. Corros.* **1999**, *50*, 681-685.
- [77] M. Agnelli, M. Kolb, C. Mirodatos, *J. Catal.* **1994**, *148*, 9-21.
- [78] M. Agnelli, H. M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, C. Mirodatos, *J. Catal.* **1998**, *175*, 117-128.
- [79] C.-W. Hu, J. Yao, H.-Q. Yang, Y. Chen, A.-M. Tian, *J. Catal.* **1997**, *166*, 1-7.
- [80] J. A. Schwarz, Y. J. Huang, *Appl. Catal.* **1987**, *30*, 239-253.
- [81] M. A. Shalabi, S. A. Zaidi, M. A. Al-Saleh, *Chem. Eng. Comm.* **1997**, *157*, 23-33.
- [82] F.-W. Chang, M.-T. Tsay, M.-S. Kuo, *Thermochim. Acta* **2002**, *386*, 161-172.
- [83] M. R. Gelsthorpe, K. B. Mok, J. R. H. Ross, R. M. Sambrook, *J. Mol. Catal.* **1984**, *25*, 253-262.
- [84] H. G. J. Lansink Rotgerink, R. P. A. M. Paalman, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* **1988**, *45*, 257-280.
- [85] X. Liu, X. Li, P.-H. Cao, Y. Miao, Y. Ding, *J. Nat. Gas Chem.* **1994**, *3*, 100-109.
- [86] X.-H. Liu, X.-L. Li, Y. Miao, P.-H. Cao, R.-S. Hu, Y.-Q. Ding, *J. Nat. Gas Chem.* **1994**, *3*, 468-478.
- [87] K. O. Xavier, R. Sreekala, K. K. A. Rashid, K. K. M. Yusuff, B. Sen, *Catal. Today* **1999**, *49*, 17-21.
- [88] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.* **1926**, *7*, 97-104.
- [89] R. C. Reuel, C. H. Bartholomew, *J. Catal.* **1984**, *85*, 78-88.
- [90] J. S. Ledford, M. Houalla, A. Proctor, D. M. Hercules, L. Petrakis, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6770-6777.
- [91] M. A. Stranick, M. Houalla, D. M. Hercules, *J. Catal.* **1990**, *125*, 214-226.
- [92] A. L. Dent, M. Lin, *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* **1979**, *178*, 47-63.
- [93] A. J. Forney, R. J. Demski, D. Bienstock, J. H. Field, *U.S. Bur. Mines Rept. Invest.* **1965**, *6609*, 32 pp.
- [94] D. A. Wesner, F. P. Coenen, H. P. Bonzel, *Langmuir* **1985**, *1*, 478-487.

- 
- [95] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed., Krieger Publishing, London **1991**.
- [96] S. K. Kulshreshtha, R. Saskala, N. M. Gupta, R. M. Iyer, *J. Mol. Catal.* **1991**, 67, 259-266.
- [97] R. Sasikala, N. M. Gupta, S. K. Kulshreshtha, R. M. Iyer, *J. Catal.* **1987**, 107, 510-521.
- [98] S. K. Kulshreshtha, R. Sasikala, N. M. Gupta, R. M. Iyer, *Catal. Lett.* **1990**, 4, 129-138.
- [99] B. T. Chang, S. J. Kim, P. B. Hong, *Chem. Lett.* **1989**, 5, 805-808.
- [100] T. Ishihara, K. Eguchi, H. Arai, *Appl. Catal.* **1988**, 40, 87-100.
- [101] K. Chen, Q. Yan, *Appl. Catal. A* **1997**, 158, 215-223.
- [102] J. F. Shultz, F. S. Karn, R. B. Anderson, *U.S. Bur. Mines Rept. Invest.* **1967**, 6974, 20 pp.
- [103] M. Saito, R. B. Anderson, *J. Catal.* **1981**, 67, 296-302.
- [104] J. Chen, S.-L. Li, Q. Xu, K. Tanaka, *Chem. Commun.* **2002**, 1722-1723.
- [105] H. Q. Dao, F. Pruchnik, *Polish J. Chem.* **1984**, 58, 823-827.
- [106] A. P. Gloor, R. Prins, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1994**, 113, 481-487.
- [107] J. S. Rieck, A. T. Bell, *J. Catal.* **1985**, 96, 88-105.
- [108] B. Jenewein, M. Fuchs, K. Hayek, *Surf. Sci.* **2003**, 532-535, 364-369.
- [109] I.-G. Bajusz, D. J. Kwik, J. G. J. Goodwin, *Catal. Lett.* **1997**, 48, 151-157.
- [110] J. J. Hanak, *J. Mat. Sci.* **1970**, 5, 964-971.
- [111] J. J. Hanak, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 223, 1-8.
- [112] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738-1740.
- [113] J. Scheidtmann, P. A. Weiß, W. F. Maier, *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 79-89.
- [114] F. Schüth, C. Hoffmann, A. Wolf, S. Schunk, W. Stichert, A. Brenner, in *Combinatorial Chemistry (Editor: Jung, G.)*, Wiley-VCH, Weinheim **1999**, 463-477.
- [115] R. Ramos, M. Menendez, J. Santamaria, *Catal. Today* **2000**, 56, 239-245.
- [116] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, C. Martinez, *J. Catal.* **2006**, 241, 312-318.
- [117] D. Wolf, O. V. Buyevskaya, M. Baerns, *Appl. Catal. A* **2000**, 2000, 63-77.

- 
- [118] D. Wolf, M. Baerns, *Experimental Design for Combinatorial and High-Throughput Materials Development (Herausgeber: J.N. Cawse), John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey* **2003**, 147-161.
- [119] G. Grubert, E. Kondratenko, S. Kolf, M. Baerns, P. C. Van Geem, R. F. Parton, *Catal. Today* **2003**, *81*, 337-345.
- [120] S. R. M. Pereira, F. Clerc, D. Farrusseng, J. C. van der Waal, T. Maschmeyer, C. Mirodatos, *QSAR Comb. Sci.* **2005**, *24*, 45-57.
- [121] J. M. Serra, A. Chica, A. Corma, *Appl. Catal. A* **2003**, *239*, 35-42.
- [122] C. Breuer, M. Lucas, F.-W. Schuetze, P. Claus, *Comb. Chem. & High Throughput Screening* **2007**, *10*, 59-70.
- [123] J. M. Serra, A. Corma, D. Farrusseng, L. Baumes, C. Mirodatos, C. Flego, C. Perego, *Catal. Today* **2003**, *81*, 425-436.
- [124] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2028-2031.
- [125] G. Grubert, S. Kolf, M. Baerns, I. Vauthey, D. Farrusseng, A. C. van Veen, C. Mirodatos, E. R. Stobbe, P. D. Cobden, *Appl. Catal. A* **2006**, *306*, 17-21.
- [126] G. Kirsten, W. F. Maier, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *223*, 87-101.
- [127] A. Corma, J. M. Serra, A. Chica, *Catal. Today* **2003**, *81*, 495-506.
- [128] P. Cong, A. Dehestani, R. Doolen, D. M. Giaquinta, S. Guan, V. Markov, D. Poojary, K. Self, H. Turner, W. H. Weinberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 11077-11080.
- [129] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, H. W. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 484-488.
- [130] S. Senkan, M. Kahn, S. Duan, A. Ly, C. Leidholm, *Catal. Today* **2006**, *117*, 291-296.
- [131] D. Shici, M. Kahn, S. Senkan, *Comb. Chem. & High Throughput Screening* **2007**, *10*, 111-119.
- [132] M. L. Bricker, J. W. A. Sachtler, R. D. Gillespie, C. P. McGonegal, H. Vega, D. S. Bem, J. S. Holmgren, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *223*, 109-117.
- [133] L. Chen, E. G. Derouane, J. C. Vedrine, *Appl. Catal. A* **2004**, *270*, 157-163.
- [134] S. Ozturk, S. Senkan, *Appl. Catal. B* **2004**, *38*, 243-248.
- [135] C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2800-2803.
- [136] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 609-611.

- 
- [137] D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, D. S. Bem, R. W. Broach, G. J. Lewis, M. Miller, J. Moscoso, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 367-373.
- [138] K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2891-2894.
- [139] J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *37*, 3369-3372.
- [140] J. M. Newsam, T. Bein, J. Klein, W. F. Maier, W. Stichert, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 355-365.
- [141] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 281-331.
- [142] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Saragapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, *280*, 1735-1737.
- [143] D. G. Duff, A. Ohrenberg, S. Voelkening, M. Boll, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 169-177.
- [144] H. Su, E. S. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7422-7423.
- [145] O. M. Busch, C. Hoffmann, T. R. F. Johann, H.-W. Schmidt, W. Strehlau, F. Schueth, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13527-13532.
- [146] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4801-4803.
- [147] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644-2647.
- [148] G. Kirsten, W. F. Maier, in *High Throughput Screening in Chemical Catalysis (Editoren: A. Hagemeyer, P. Strasser, A.F. Volpe)*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**, 175-187.
- [149] T. Schmidt, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2005**.
- [150] T. Schmidt, G. Frenzer, W. F. Maier, *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials (Herausgeber: R.A. Potyrailo, W.F. Maier)*, CRC Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York **2006**, 173-192.
- [151] N. E. Olong, K. Stoewe, W. F. Maier, *Appl. Catal. B* **2007**, *74*, 19-25.
- [152] H. M. Reichenbach, H. An, P. J. McGinn, *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 347-354.
- [153] S. Schuyten, E. E. Wolf, *Catal. Lett.* **2006**, *106*, 7-14.
- [154] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, *394*, 350-353.

- 
- [155] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 484-488.
- [156] M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2791-2794.
- [157] M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2003**, *254*, 35-43.
- [158] S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, I. Onal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2794-2799.
- [159] P. A. Weiss, J. W. Saalfrank, J. Scheidtmann, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *High Throughput Analysis (Herausgeber: R.A. Potyrailo, E.J. Amis), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York* **2003**, 125-153.
- [160] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 413-416.
- [161] C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, F. Schüth, *J. Catal.* **2001**, *198*, 348-354.
- [162] I. Hahndorf, O. Buyevskaya, M. Langpape, G. Grubert, S. Kolf, E. Guillon, M. Baerns, *Chem. Eng. J.* **2002**, *89*, 119-125.
- [163] C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach, *Catal. Today* **2001**, *67*, 357-368.
- [164] H. Wang, N. Zhong, J. Shen, H. Liu, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 55-58.
- [165] N. Tsapatsaris, A. M. Beesley, N. Weiher, A. J. Dent, F. J. W. Mosselmans, I. Harvey, S. Hayama, S. Russu, M. Tromp, J. Evans, S. L. M. Schroeder, *Posterpräsentation auf EUROCOMBI4 (July 15-18, 2007; Florenz, Italien)* **2007**.
- [166] A. Corma, J. M. Serra, *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 3-11.
- [167] C. Klanner, D. Farrusseng, L. Baumes, C. Mirodatos, F. Schueth, *QSAR & Comb. Sci.* **2003**, *22*, 729-736.
- [168] C. Klanner, D. Farrusseng, L. Baumes, M. Lengliz, C. Mirodatos, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5347-5349.
- [169] D. Farrusseng, C. Klanner, L. Baumes, M. Lengliz, C. Mirodatos, F. Schueth, *QSAR & Comb. Sci.* **2005**, *24*, 78-93.
- [170] A. Corma, J. M. Serra, P. Serna, M. Moliner, *J. Catal.* **2005**, *232*, 335-341.
- [171] A. Corma, J. M. Serra, P. Serna, S. Valero, E. Argente, V. Botti, *J. Catal.* **2005**, *229*, 513-524.
- [172] J. M. Serra, A. Corma, S. Valero, E. Argente, V. Botti, *QSAR & Comb. Sci.* **2007**, *26*, 11-26.

- 
- [173] A. Hagemeyer, A. Lesik, G. Streukens, A. F. J. Volpe, H. W. Turner, W. H. Weinberg, K. Yaccato, C. Brooks, *Comb. Chem. & High Throughput Screening* **2007**, *10*, 135-147.
- [174] R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524-1540.
- [175] J. S. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel-Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto **1990**.
- [176] H. K. Schmidt, *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 176-184.
- [177] R. D. Gonzales, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today* **1997**, *35*, 293-317.
- [178] S. Klein, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2230-2233.
- [179] I. C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage, W. F. Maier, *Microporous Mater.* **1995**, *5*, 77-90.
- [180] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3555-3559.
- [181] T. Wolter, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2003**.
- [182] J. Scheidtmann, J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *145*, 13-21.
- [183] A. Holzwarth, W. F. Maier, *Platinum Metals Rev.* **2000**, *44*, 16-21.
- [184] J. Scheidtmann, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2003**.
- [185] T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro, T. Sezume, *J. Chem. Soc. Faraday 1* **1979**, *75*, 787-802.
- [186] T. Izuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Catal.* **1982**, *76*, 1-8.
- [187] K. Takeishi, K. Aika, *Appl. Catal. A* **1995**, *133*, 31-45.
- [188] A. Franzen, D. Sanders, J. Jockel, J. Scheidtmann, U. Simon, W. F. Maier, *QSAR Comb. Sci.* **2004**, *24*, 22-27.
- [189] J. Saalfrank, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2003**.
- [190] S. Storck, *Dissertation, Universität Essen* **1999**.
- [191] C. Lettmann, H. Hinrichs, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3160-3164.
- [192] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 17-60.
- [193] J. B. Wang, T.-J. Huang, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **2001**, *32*, 303-310.
- [194] R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B* **2007**, *72*, 331-341.
- [195] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170-175.
- [196] G. C. Bond, R. Burch, *Catalysis* **1983**, *6*, 27-60.
- [197] S. Narayanan, *J. Scient. Ind. Res.* **1985**, *44*, 580-587.
- [198] S. J. Tauster, *ACS Symposium Series* **1986**, *298*, 1-9.

- 
- [199] B. Coq, in *NATO Science Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences* **2000**, 546, 49-71.
- [200] S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Lopez Cartes, J. A. Perez O-mil, J. M. Pintado, *Catal. Today* **2003**, 77, 385-406.
- [201] D. E. Resasco, G. L. Haller, *J. Catal.* **1983**, 82, 279-288.
- [202] K. J. Williams, A. B. Boffa, J. Lahtinen, M. Salmeron, A. T. Bell, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **1990**, 5, 385-394.
- [203] J. B. F. Anderson, J. D. Bracey, R. Burch, A. R. Flambard, *Proceedings - Int. Congr. Catal. (8 th)* **1984**, 5, 111-121.
- [204] D. Li, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Appl. Catal. A* **1999**, 180, 227-235.
- [205] T. Komoya, A. T. Bell, Z. Weng-Sieh, R. Gronsky, F. Engelke, T. S. King, M. Pruski, *J. Catal.* **1994**, 149, 142-148.
- [206] G. Kirsten, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2003**.
- [207] S. Bhatia, J. Beltramini, D. D. Do, *Catal. Today* **1990**, 7, 309-438.
- [208] M. Fadoni, L. Lucarelli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, 120, 177-225.
- [209] F. Müller, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2001**.
- [210] S. Altieri, L. H. Tjeng, A. Tanaka, G. A. Sawatzki, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 13403-13409.
- [211] M. E. Dry, *Appl. Catal. A* **2004**, 276, 1-3.
- [212] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim* **1997**.
- [213] F.-W. Cheng, M.-T. Tsay, M.-S. Kuo, *Thermochimica Acta* **2002**, 386, 161-172.
- [214] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. Catal.* **2007**, 249, 370-379.
- [215] TOPAS V2.1: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2000.
- [216] D. A. M. Monti, A. Baiker, *J. Catal.* **1983**, 83, 323-335.
- [217] P. Malet, A. Caballero, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1994**, 84, 2369-2375.
- [218] P. Prieto, L. Galán, J. M. Sanz, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 1613-1615.
- [219] <http://xpsdata.com/zro2.pdf>.
- [220] A. Cimino, B. A. De Angelis, D. Gazzoli, M. Valigi, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1980**, 460, 86-98.

## 6 Anhang

### 6.1 Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
a.u.	willkürliche Einheit (engl.: arbitrary unit)
c	Konzentration
D	Desaktivierungsrate
$D_{\text{Partikel}}$	mittlerer Partikeldurchmesser
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
EG	Ethylenglykol
Fa.	Firma
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
IR	Infrarot
Kb	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon
M	Molare Masse oder Molar
min	Minute
$\mu\text{L}$ ; mL	Mikroliter; Milliliter
Mol-%	Molprozent
MS	Massenspektrometer
NS	Normschliff
$S_{\text{BET}}$	Spezifische Oberfläche bestimmt gemäß der BET-Methode
$S_{\text{CH}_4}$	Selektivität gegenüber der Bildung von Methan
t	Zeit
$T_{50}^{\text{CO}}$	Temperatur, bei der 50 % CO umgesetzt wurden
$T_{10}^{\text{CO}_2}$ ; ( $T_{20}^{\text{CO}_2}$ )	Temperatur, bei der 10 % (20 %) $\text{CO}_2$ umgesetzt wurden
$T_{\text{K}}$	Kalzinierungstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPR; (TPD)	temperaturprogrammierte Reduktion (Desorption)
UdS	Universität des Saarlandes
Vol.-%	Volumenprozent
X	Umsatz
XPS	röntgenstrahlangerregte Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie



## 6.2 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Tabelle 6-1: Verwendete Metallvorstufen.

Chemikalie	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
AgNO <sub>3</sub>	ABCR	Mo[2-Ethyl-hexanoat] <sub>x</sub>	ABCR
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	NaNO <sub>3</sub>	Merck
Al[OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	Merck	NbCl <sub>5</sub>	Alfa Aesar
AuBr <sub>3</sub>	Degussa	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Aldrich
AuCl <sub>3</sub>	ABCR	Ni(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub>	M. Krämer
B(OH) <sub>3</sub>	Fluka	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Merck
BaCl <sub>2</sub>	unbekannt	Ni(OH) <sub>2</sub>	Alfa Aesar
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fluka	Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	unbekannt
Bi[OOCCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sub>3</sub>	Strem	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Aldrich
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	Merck	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	unbekannt
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Fluka	PtBr <sub>4</sub>	Alfa Aesar
Co(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub>	J. Saalfrank	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Alfa Aesar
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Fluka	Rb(acac)	Aldrich
Cr(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2,5</sub>	T. Schmidt	RbNO <sub>3</sub>	Fluka
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	Aldrich	ReCl <sub>5</sub>	Aldrich
CsCl	unbekannt	RhCl <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Aldrich
CsNO <sub>3</sub>	Strem	RuCl <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	Aldrich
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Fluka	SbCl <sub>3</sub>	J. T. Baker
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	Aldrich	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	ABCR
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	Aldrich	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Acros Organics
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Strem	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Aldrich
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	Riedel de Haën	SnCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	Aldrich
Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	Aldrich	SrCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Merck
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Aldrich	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	unbekannt
Ge[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Aldrich	Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	ABCR
HfCl <sub>4</sub>	Aldrich	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	Strem	TeCl <sub>4</sub>	Aldrich
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	Aldrich	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Lancaster
IrCl <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Aldrich	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	ABCR
KNO <sub>3</sub>	Aldrich	VO[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	ABCR

Chemikalie	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	$\text{WCl}_6$	Fluka
$\text{LiNO}_3$	Fluka	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Aldrich
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	ABCR
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Merck	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Avocado
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	Aldrich	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	Johnson
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Merck	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	Alfa Aesar
$\text{Mo}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_5$	Alfa Aesar		

**Tabelle 6-2: Sonstige Chemikalien.**

Chemikalie	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
4-Hydroxy-4-methyl- 2-pentanon	Aldrich	Isopropanol	unbekannt
Ethanol	unbekannt	Methanol	unbekannt
Ethylenglykol	unbekannt	n-Propanol	unbekannt
HCl (37%)	Merck	P 25	Degussa
$\text{HNO}_3$ (65 %)	unbekannt	Propionsäure	Arcos Organics
Hombikat UV 100	Sachtleben		

### 6.3 Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software

**Tabelle 6-3: Verwendete Geräte und Software zur Katalysatorsynthese.**

Beschreibung	Typenbezeichnung	Hersteller
Muffelofen	CWF 1100	Carbolite
Muffelofen	CSF 1100	Ströhlein Instruments
Muffelofen	Program Controller S27	Nabertherm
Orbitalschüttler	Titramax 100	Heidolph Instruments
Pipettierroboter	Lissy	Zinsser Analytic
Roboter-Steuerungssoftware	Zinsser REDI v 5.3.0	Zinsser Analytic
Software	<i>Plattenbau</i>	J. Scheidtmann

**Tabelle 6-4: Verwendete Geräte zur Katalysatorcharakterisierung.**

Beschreibung	Typenbezeichnung	Hersteller
Elementaranalysator	Elemental Analyzer CHN-900	Leco
Massendurchflussregler (MFC)	El-Flow, F-200C bzw. F-201C, diverse Ausführungen	Bronkhorst Hi-Tec
Steuereinheit	MSR_manager	HITEC Zang
Massenspektrometer (MS)	QMA 200	Pfeiffer vacuum
Photoelektronenspektroskop	MK II	VG ESCALAB
Physisorptionsmessgerät	Carlo Erbs Sorptomatic 1990	Fisons Instruments
Röntgenpulverdiffraktometer	G670	Huber Guinier
Rohröfen	12/25/250	Carbolite
Temperaturregler	dTron 16; dTron 16.1	Jumo
Transmissionselektronenmikroskop	JEM 2011	JEOL
Transmissionselektronenmikroskop	JEM 2010F	JEOL

**Tabelle 6-5: Verwendete Geräte zur Katalysatorortestung.**

Beschreibung	Typenbezeichnung	Hersteller
Gasmesscomputer	GMA 300	GfG
Gastransmitter für CO <sub>2</sub>	IR 24	GfG
Gastransmitter für CO	IR 24	GfG
Gastransmitter für CH <sub>4</sub>	IR 24	GfG
Gasmesscomputersoftware	<i>GMAPC Interface v 3.50</i>	GfG
Gaschromatograph (GC)	CP 4900	Varian
GC-Säule	PPQ, 10 m	Varian
GC-Säule	MS 5A, 10 m	Varian
GC/MS	Trace DSQ GC/MS	Thermo electron GmbH
GC-Säule	BP 20, 30 m	SGE
IR-Kamera	PtSi 640	Thermosensorik
IR-Reaktor	Eigenbau	UdS, Saarland
Magnetventile	9610244 bzw. 9500202	Herion
Magnetventilsteuereinheit	Eigenbau	UdS, Saarbrücken
Massendurchflussregler (MFC)	El-Flow, F-200C bzw. F-201C, diverse Ausführungen	Bronkhorst Hi-Tec

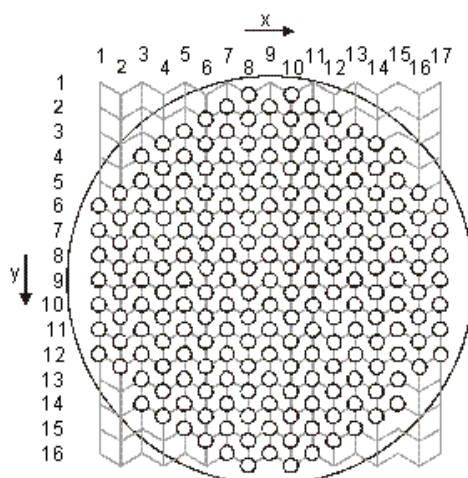
Beschreibung	Typenbezeichnung	Hersteller
MFC-Steuereinheit	E-5714	Bronkhorst Hi-Tec
Massendurchflussregler (MFC)	Mass-Flo	MKS Instruments
MFC-Steuereinheit	647B	MKS Instruments
Multimeter	VC 140	Voltcraft
Schieferplatten	Eigenbau	UdS, Saarbrücken
Software	<i>IRTestRig</i>	J. Scheidtmann
Temperaturregler	iTron 16, dTron 16.1	Jumo

**Tabelle 6-6:** sonstige Geräte bzw. Software.

Beschreibung	Typenbezeichnung	Hersteller
Software	<i>EquiTherm 2.1</i>	VCH

## 6.4 Belegungspläne

Im Folgenden werden die Belegungen der unterschiedlichen Materialbibliotheken anhand der Probenpositionen gemäß Abbildung 6-1 sowie der nominellen Zusammensetzung der einzelnen Katalysatoren (molare Verhältnis der verschiedenen Metallkomponenten) wiedergegeben. „Referenz“ beschreibt den standardmäßigen Referenzkatalysator (Ru/TiO<sub>2</sub>) der Firma Umico-re AG & Co. KG. „Ru/TiO<sub>2</sub> (SG)“; „Ru/Hombikat“ bzw. „Ru/P 25“ beschreiben die selbst präparierten Vergleichsmaterialien (siehe Kapitel 3.2.1).



**Abbildung 6-1:** Benennung der Probenpositionen auf den Schieferbibliotheken.

**Tabelle 6-7: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 1 mit binären Mischungen von Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ce und La.**

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Referenz	7	6	Mn98Cr2	11	13	Ni75Co25
1	7	Ni25Co75	7	7	Mn75Ag25	11	14	Cr2Fe98
1	8	La75Co25	7	8	La2Fe98	11	15	Cr10Co90
1	9	Ni25Mn75	7	9	La98Cu2	11	16	Ni50Cr50
1	10	Ni10Mn90	7	10	Mn25Cr75	12	2	Cr50Co50
1	11	La50Mn50	7	11	Ni75Cu25	12	3	La90Ag10
1	12	Ni98La2	7	12	La10Cr90	12	4	Cr50Fe50
2	5	Ni75Cr25	7	13	Mn90Fe10	12	5	La100
2	6	La75Cr25	7	14	Ce50Cu50	12	6	Mn25Cu75
2	7	Ce25Mn75	7	15	Ni50Cu50	12	7	Ce100
2	8	La2Ag98	7	16	Ni25Ce75	12	8	Mn50Cr50
2	9	La25Mn75	8	1	La2Ce98	12	9	La2Mn98
2	10	Ce10Cr90	8	2	Mn100	12	10	Ce10Ag90
2	11	Ni90Ce10	8	3	Mn2Co98	12	11	Cr25Co75
2	12	Ni50Ag50	8	4	Mn98Fe2	12	12	Ni50La50
3	4	Ni10Ag90	8	5	Cr98Cu2	12	13	Ni50Fe50
3	5	Ni25Cr75	8	6	Ni2Ce98	12	14	Ni90Mn10
3	6	Ni75Ce25	8	7	La75Fe25	12	15	Ce90Cu10
3	7	La10Co90	8	8	Mn25Fe75	13	3	Ce75Cu25
3	8	Ce50Fe50	8	9	Mn2Ag98	13	4	Ni50Co50
3	9	La10Cu90	8	10	Ni90Fe10	13	5	Mn50Ag50
3	10	Ni2Fe98	8	11	Ni2Cr98	13	6	Cr2Co98
3	11	Ni98Cu2	8	12	Mn25Ag75	13	7	Ni10Co90
3	12	La50Fe50	8	13	La90Mn10	13	8	La2Co98
3	13	La90Ce10	8	14	Ce2Cr98	13	9	La98Fe2
3	14	Ni98Mn2	8	15	Ce98Co2	13	10	Mn2Cu98
4	3	La75Ag25	8	16	Ce75Ag25	13	11	Mn98Ag2
4	4	Ce75Fe25	9	2	La10Mn90	13	12	Cr25Fe75
4	5	La90Cu10	9	3	Cr75Co25	13	13	Mn50Fe50
4	6	Ce2Mn98	9	4	Mn90Ag10	13	14	Ni25Ag75
4	7	Ce98Cr2	9	5	Ni25La75	13	15	Ni98Ce2
4	8	La25Cu75	9	6	Ni10Fe90	14	3	Ce90Ag10
4	9	Mn90Co10	9	7	Ni90Co10	14	4	La25Cr75
4	10	Ce90Co10	9	8	Mn10Ag90	14	5	Mn75Fe25
4	11	Mn10Cr90	9	9	Gasauslass	14	6	Ce50Co50
4	12	Ce50Mn50	9	10	Ce2Fe98	14	7	Ni75Fe25
4	13	Ni10Cu90	9	11	Ce98Cu2	14	8	Ni50Ce50
4	14	Ce10Fe90	9	12	Mn2Fe98	14	9	Mn75Cu25
5	3	La25Ag75	9	13	Mn98Cu2	14	10	La10Ag90
5	4	Mn25Co75	9	14	Ce25Cu75	14	11	Ce25Cr75
5	5	Ni75Mn25	9	15	La50Ce50	14	12	Mn50Co50
5	6	Mn90Cu10	9	16	Ni90Cr10	14	13	Ce90Fe10
5	7	Ce75Co25	10	1	Ce25Co75	14	14	Ni25Fe75
5	8	Referenz	10	2	Cr98Fe2	15	4	Ni75Ag25
5	9	La90Cr10	10	3	La50Co50	15	5	Ni25Cu75
5	10	Ce10Co90	10	4	Cr75Fe25	15	6	Ni10Cr90
5	11	La25Ce75	10	5	La2Cu98	15	7	Ni2Cu98
5	12	La2Cr98	10	6	La98Ag2	15	8	Ni98Ag2
5	13	La98Co2	10	7	La98Mn2	15	9	Ni90La10
5	14	Ni2La98	10	8	La10Fe90	15	10	La98Ce2
5	15	Ni90Ag10	10	9	Mn75Co25	15	11	Mn90Cr10
6	2	Ce25Fe75	10	10	La75Cu25	15	12	La50Cr50
6	3	Ce10Cu90	10	11	Ce75Cr25	15	13	Referenz
6	4	Cr90Co10	10	12	Ce25Ag75	15	14	La90Co10
6	5	Mn75Cr25	10	13	Ni2Co98	16	5	La10Ce90
6	6	Ce98Mn2	10	14	Ni98Fe2	16	6	Ce75Mn25
6	7	Ni10La90	10	15	Ce90Mn10	16	7	La25Fe75
6	8	Cr90Fe10	10	16	Ce90Cr10	16	8	La25Co75
6	9	Mn50Cu50	11	2	Mn10Fe90	16	9	La75Mn25
6	10	Cr98Co2	11	3	Mn10Co90	16	10	Ni50Mn50
6	11	Mn10Cu90	11	4	Cr90Cu10	16	11	Ce10Mn90
6	12	Ce2Cu98	11	5	Ce2Co98	16	12	La50Cu50
6	13	Ce98Ag2	11	6	Ce98Fe2	17	6	Ni2Ag98
6	14	Ni75La25	11	7	La75Ce25	17	7	Ni100
6	15	Ce50Ag50	11	8	Mn2Cr98	17	8	Ni2Mn98
7	2	La50Ag50	11	9	Mn98Co2	17	9	Ni98Cr2
7	3	Ce50Cr50	11	10	La98Cr2	17	10	Ni90Cu10
7	4	Ce2Ag98	11	11	Referenz	17	11	Ni98Co2
7	5	Ni10Ce90	11	12	Cr10Fe90	17	12	La90Fe10

**Tabelle 6-8: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 2 mit binären Mischungen von Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ce und La und dotierten Ni-Oxiden.**

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Referenz	7	6	Fe100	11	13	Ag25Cu75
1	7	Li2Ni98	7	7	Cu90Co10	11	14	Fe25Co75
1	8	Li10Ni90	7	8	Au2Ni98	11	15	Ru/Hombikat
1	9	Na2Ni98	7	9	Zn2Ni98	11	16	Cu10Fe90
1	10	Na10Ni90	7	10	Zn10Ni90	12	2	blank
1	11	K2Ni98	7	11	Pr2Ni98	12	3	blank
1	12	K10Ni90	7	12	Pr10Ni90	12	4	Cu75Fe25
2	5	Rb2Ni98	7	13	Nd2Ni98	12	5	Cu98Fe2
2	6	Rb10Ni90	7	14	Nd10Ni90	12	6	blank
2	7	Cs2Ni98	7	15	Sm2Ni98	12	7	Ag25Cr75
2	8	Cs10Ni90	7	16	Sm10Ni90	12	8	blank
2	9	Mg2Ni98	8	1	Eu2Ni98	12	9	Fe75Co25
2	10	Mg10Ni90	8	2	Eu10Ni90	12	10	Ag25Fe75
2	11	Ca2Ni98	8	3	Gd2Ni98	12	11	blank
2	12	Ca10Ni90	8	4	Gd10Ni90	12	12	Ag90Fe10
3	4	Sr2Ni98	8	5	Tb2Ni98	12	13	Cr100
3	5	Sr10Ni90	8	6	Tb10Ni90	12	14	blank
3	6	Ba2Ni98	8	7	Dy2Ni98	12	15	blank
3	7	Ba10Ni90	8	8	Dy10Ni90	13	3	blank
3	8	B2Ni98	8	9	Ho2Ni98	13	4	Cu75Co25
3	9	Cu50Ni50	8	10	Yb2Ni98	13	5	Cu2Ni98
3	10	Cu25Ni75	8	11	Yb10Ni90	13	6	Cu10Ni90
3	11	Hf2Ni98	8	12	Lu2Ni98	13	7	Ag2Ni98
3	12	Hf10Ni90	8	13	Lu10Ni90	13	8	Ag10Ni90
3	13	V2Ni98	8	14	Ni100	13	9	Cu50Co50
3	14	V10Ni90	8	15	Ag100	13	10	Ru/P25
4	3	Nb2Ni98	8	16	blank	13	11	Fe98Co2
4	4	Nb10Ni90	9	2	blank	13	12	Cu2Co98
4	5	Ta2Ni98	9	3	blank	13	13	Cu75Cr25
4	6	Ta10Ni90	9	4	Cu50Cr50	13	14	blank
4	7	Cu10Co90	9	5	Ag98Co2	13	15	blank
4	8	blank	9	6	Co100	14	3	blank
4	9	Ag75Cr25	9	7	Fe90Co10	14	4	Bi10Ni90
4	10	Ru/TiO2 (SG)	9	8	Ag10Cu90	14	5	Al2Ni98
4	11	Ag98Cr2	9	9	Gasauslass	14	6	Al10Ni90
4	12	Ag2Cu98	9	10	Ag50Cr50	14	7	Ga2Ni98
4	13	Ag10Co90	9	11	Cr2Ni98	14	8	Ga10Ni90
4	14	Ag75Fe25	9	12	Cr10Ni90	14	9	In2Ni98
5	3	blank	9	13	Mo2Ni98	14	10	In10Ni90
5	4	blank	9	14	Mo10Ni90	14	11	Si2Ni98
5	5	Ag10Fe90	9	15	W2Ni98	14	12	Si10Ni90
5	6	Fe2Co98	9	16	W10Ni90	14	13	Ge2Ni98
5	7	Ag50Co50	10	1	Mn2Ni98	14	14	Ge10Ni90
5	8	blank	10	2	Mn10Ni90	15	4	Sn2Ni98
5	9	Ag75Co25	10	3	Re2Ni98	15	5	Sn10Ni90
5	10	Ag75Cu25	10	4	Fe2Ni98	15	6	Sb2Ni98
5	11	Ag10Cr90	10	5	Fe10Ni90	15	7	Sb10Ni90
5	12	blank	10	6	Ru2Ni98	15	8	Bi2Ni98
5	13	Ag25Co75	10	7	Ru10Ni90	15	9	Bi10Ni90
5	14	blank	10	8	Co2Ni98	15	10	Te2Ni98
5	15	Fe50Co50	10	9	Co10Ni90	15	11	Te10Ni90
6	2	blank	10	10	Rh2Ni98	15	12	Sc2Ni98
6	3	blank	10	11	Ir2Ni98	15	13	Sc10Ni90
6	4	Cu98Co2	10	12	Pd2Ni98	15	14	Y2Ni98
6	5	Ag2Co98	10	13	Pt2Ni98	16	5	Y10Ni90
6	6	blank	10	14	Ag50Cu50	16	6	La2Ni98
6	7	Ag50Fe50	10	15	Ag98Cu2	16	7	La10Ni90
6	8	Referenz	10	16	Cu100	16	8	Ce2Ni98
6	9	Ce10Ni90	11	2	blank	16	9	Er2Ni98
6	10	Ti2Ni98	11	3	blank	16	10	Er10Ni90
6	11	Ti10Ni90	11	4	Ag90Co10	16	11	Tm2Ni98
6	12	Ti2Ni98	11	5	blank	16	12	Tm10Ni90
6	13	Ti10Ni90	11	6	Fe10Co90	17	6	Ag90Cr10
6	14	Ho10Ni90	11	7	Ag90Cu10	17	7	Cu2Fe98
6	15	blank	11	8	Ag2Fe98	17	8	blank
7	2	blank	11	9	Cu98Cr2	17	9	blank
7	3	Cu25Fe75	11	10	Ag2Cr98	17	10	Cu25Co75
7	4	blank	11	11	Referenz	17	11	Cu90Cr10
7	5	Ag98Fe2	11	12	Cu90Fe10	17	12	Referenz

Tabelle 6-9: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 3 mit dotierten Ag- bzw. Mo-Oxiden.

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Referenz	7	6	Gal10Mo90	11	13	Ge10Ag90
1	7	Li2Mo98	7	7	Ru10Mo90	11	14	Bi2Ag98
1	8	Li10Mo90	7	8	Ni2Mo98	11	15	Bi10Ag90
1	9	Na2Mo98	7	9	Ni10Mo90	11	16	Sc2Ag98
1	10	Na10Mo90	7	10	Rh2Mo98	12	2	blank
1	11	K2Mo98	7	11	Ir2Mo98	12	3	Ce2Ag98
1	12	K10Mo90	7	12	Pd2Mo98	12	4	Sc10Ag90
2	5	Rb2Mo98	7	13	Pt2Mo98	12	5	Y2Ag98
2	6	Li2Ag98	7	14	Cu2Mo98	12	6	Y10Ag90
2	7	Li10Ag90	7	15	Cu10Mo90	12	7	La2Ag98
2	8	Na2Ag98	7	16	Ag2Mo98	12	8	La10Ag90
2	9	Na10Ag90	8	1	Sb10Mo90	12	9	Referenz
2	10	K2Ag98	8	2	Bi2Mo98	12	10	Ce10Ag90
2	11	K10Ag90	8	3	Bi10Mo90	12	11	Zr2Ag98
2	12	Rb2Ag98	8	4	Te2Mo98	12	12	Zr10Ag90
3	4	Rb10Mo90	8	5	Te10Mo90	12	13	V2Ag98
3	5	Cs2Mo98	8	6	Sc2Mo98	12	14	V10Ag90
3	6	Cs10Mo90	8	7	Sc10Mo90	12	15	Co2Ag98
3	7	Mg2Mo98	8	8	Y2Mo98	13	3	Co10Ag90
3	8	Mg10Mo90	8	9	Y10Mo90	13	4	Ag100
3	9	Ca2Mo98	8	10	La2Mo98	13	5	blank
3	10	Ca10Mo90	8	11	La10Mo90	13	6	Sr2Ag98
3	11	Mn2Ag98	8	12	Eu10Mo90	13	7	Sr10Ag90
3	12	Mn10Ag90	8	13	Gd2Mo98	13	8	Ba2Ag98
3	13	Fe2Ag98	8	14	Gd10Mo90	13	9	Ba10Ag90
3	14	Fe10Ag90	8	15	Tb2Mo98	13	10	B2Ag98
4	3	Ni2Ag98	8	16	Tb10Mo90	13	11	B10Ag90
4	4	Ni10Ag90	9	2	Dy2Mo98	13	12	Al2Ag98
4	5	Pd2Ag98	9	3	Dy10Mo90	13	13	Al10Ag90
4	6	Pt2Ag98	9	4	Ho2Mo98	13	14	Ga2Ag98
4	7	Zn10Ag90	9	5	Ho10Mo90	13	15	Tm10Mo90
4	8	Pr2Ag98	9	6	Er2Mo98	14	3	Yb2Mo98
4	9	Pr10Ag90	9	7	Er10Mo90	14	4	Yb10Mo90
4	10	Nd2Ag98	9	8	Tm2Mo98	14	5	Lu2Mo98
4	11	Nd10Ag90	9	9	Gasauslass	14	6	Lu10Mo90
4	12	Sm2Ag98	9	10	Ag10Mo90	14	7	Mo100
4	13	Sm10Ag90	9	11	Au2Mo98	14	8	blank
4	14	Eu2Ag98	9	12	Zn2Mo98	14	9	blank
5	3	Eu10Ag90	9	13	Zn10Mo90	14	10	Yb2Ag98
5	4	Gd2Ag98	9	14	Pr2Mo98	14	11	Yb10Ag90
5	5	Gd10Ag90	9	15	Pr10Mo90	14	12	Lu2Ag98
5	6	Tb2Ag98	9	16	Nd2Mo98	14	13	Lu10Ag90
5	7	Tb10Ag90	10	1	Nd10Mo90	14	14	Cr2Ag98
5	8	Ce2Mo98	10	2	Sm2Mo98	15	4	Cr10Ag90
5	9	Ce10Mo90	10	3	Sm10Mo90	15	5	Mo2Ag98
5	10	Ti2Mo98	10	4	Eu2Mo98	15	6	Mo10Ag90
5	11	Ti10Mo90	10	5	Ga10Ag90	15	7	Sb2Mo98
5	12	Zr2Mo98	10	6	Rb10Ag90	15	8	Gal10Mo90
5	13	Zr10Mo90	10	7	Cs2Ag98	15	9	In2Mo98
5	14	Hf2Mo98	10	8	Cs10Ag90	15	10	In10Mo90
5	15	Hf10Mo90	10	9	Mg2Ag98	15	11	Si2Mo98
6	2	V2Mo98	10	10	Mg10Ag90	15	12	Si10Mo90
6	3	V10Mo90	10	11	Ca2Ag98	15	13	Ge2Mo98
6	4	Nb2Mo98	10	12	Ca10Ag90	15	14	Ge10Mo90
6	5	Nb10Mo90	10	13	Mo2Mo98	16	5	Sn2Mo98
6	6	Ta2Mo98	10	14	Mo10Mo90	16	6	Sn10Mo90
6	7	Ta10Mo90	10	15	W2Mo98	16	7	Cu2Ag98
6	8	Referenz	10	16	W10Mo90	16	8	Cu10Ag90
6	9	Cr2Mo98	11	2	Mn2Mo98	16	9	Zn2Ag98
6	10	Cr10Mo90	11	3	Mn10Mo90	16	10	Dy2Ag98
6	11	Sr2Mo98	11	4	Re2Mo98	16	11	Dy10Ag90
6	12	Sr10Mo90	11	5	Fe2Mo98	16	12	Ho2Ag98
6	13	Ba2Mo98	11	6	Fe10Mo90	17	6	Ho10Ag90
6	14	Ba10Mo90	11	7	Ru2Mo98	17	7	Er2Ag98
6	15	B2Mo98	11	8	In2Ag98	17	8	Er10Ag90
7	2	B10Mo90	11	9	In10Ag90	17	9	Tm2Ag98
7	3	Al2Mo98	11	10	Si2Ag98	17	10	Tm10Ag90
7	4	Al10Mo90	11	11	Si10Ag90	17	11	blank
7	5	Ga2Mo98	11	12	Ge2Ag98	17	12	Referenz

Tabelle 6-10: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 4 mit dotierten Co- bzw. Ce-Oxiden.

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Referenz	7	6	Ga2Co98	11	13	Ge10Ce90
1	7	Li2Co98	7	7	Ru10Co90	11	14	Sn2Ce98
1	8	Li10Co90	7	8	Ni2Co98	11	15	Sn10Ce90
1	9	Na2Co98	7	9	Ni10Co90	11	16	Y2Ce98
1	10	Na10Co90	7	10	Rh2Co98	12	2	Er2Ce98
1	11	K2Co98	7	11	Ir2Co98	12	3	Bi2Ce98
1	12	Ta10Co90	7	12	Pd2Co98	12	4	Bi10Ce90
2	5	K10Co90	7	13	Pt2Co98	12	5	Te2Ce98
2	6	Li2Ce98	7	14	Cu2Co98	12	6	Te10Ce90
2	7	Li10Ce90	7	15	Cu10Co90	12	7	Sc2Ce98
2	8	Na2Ce98	7	16	Ag2Co98	12	8	Sc10Ce90
2	9	Na10Ce90	8	1	Sb2Co98	12	9	Referenz
2	10	K2Ce98	8	2	Sb10Co90	12	10	Y10Ce90
2	11	K10Ce90	8	3	Bi2Co98	12	11	La2Ce98
2	12	Rb2Ce98	8	4	Bi10Co90	12	12	La10Ce90
3	4	Rb2Co98	8	5	Te2Co98	12	13	Co2Ce98
3	5	Rb10Co90	8	6	Te10Co90	12	14	Co10Ce90
3	6	Cs2Co98	8	7	Sc2Co98	12	15	Hf2Ce98
3	7	Cs10Co90	8	8	Sc10Co90	13	3	Hf10Ce90
3	8	Mg2Co98	8	9	Y2Co98	13	4	Zr2Ce98
3	9	Mg10Co90	8	10	Y10Co90	13	5	Zr10Ce90
3	10	Ca2Co98	8	11	La2Co98	13	6	Sr2Ce98
3	11	Mn2Ce98	8	12	Eu10Co90	13	7	Sr10Ce90
3	12	Mn10Ce90	8	13	Gd2Co98	13	8	Ba2Ce98
3	13	Re2Co98	8	14	Gd10Co90	13	9	Ba10Ce90
3	14	Fe2Ce98	8	15	Tb2Co98	13	10	B2Ce98
4	3	Fe10Ce90	8	16	Tb10Co90	13	11	B10Ce90
4	4	Ru2Ce98	9	2	Dy2Co98	13	12	Al2Ce98
4	5	Ru10Ce90	9	3	Dy10Co90	13	13	Al10Ce90
4	6	Ni2Ce98	9	4	Ho2Co98	13	14	Ga2Ce98
4	7	Pd2Ce98	9	5	Ho10Co90	13	15	Tm10Co90
4	8	Pt2Ce98	9	6	Er2Co98	14	3	Yb2Co98
4	9	Cu2Ce98	9	7	Er10Co90	14	4	Yb10Co90
4	10	Cu10Co90	9	8	Tm2Co98	14	5	Lu2Co98
4	11	Ag2Ce98	9	9	Gasaulass	14	6	Lu10Co90
4	12	Ag10Co90	9	10	Ag10Co90	14	7	Co100
4	13	Au2Ce98	9	11	Au2Co98	14	8	V2Ce98
4	14	Zn2Ce98	9	12	Zn2Co98	14	9	V10Ce90
5	3	Zn10Co90	9	13	Zn10Co90	14	10	Dy2Ce98
5	4	Pr2Co98	9	14	Pr2Co98	14	11	Dy10Ce90
5	5	Pr10Co90	9	15	Pr10Co90	14	12	Ho2Ce98
5	6	Nd2Ce98	9	16	Nd2Co98	14	13	Ho10Ce90
5	7	Nd10Co90	10	1	Nd10Co90	14	14	Cr2Ce98
5	8	La10Co90	10	2	Sm2Co98	15	4	Cr10Ce90
5	9	Ce2Co98	10	3	Sm10Co90	15	5	Mo2Ce98
5	10	Ce10Co90	10	4	Eu2Co98	15	6	Mo10Ce90
5	11	Ti2Co98	10	5	Ga10Ce90	15	7	Er10Ce90
5	12	Ti10Co90	10	6	Rb10Ce90	15	8	Ga10Co90
5	13	Zr2Co98	10	7	Cs2Co98	15	9	In2Co98
5	14	Zr10Co90	10	8	Cs10Ce90	15	10	In10Co90
5	15	Hf2Co98	10	9	Mg2Ce98	15	11	Si2Co98
6	2	Hf10Co90	10	10	Mg10Ce90	15	12	Si10Co90
6	3	V2Co98	10	11	Ca2Ce98	15	13	Ge2Co98
6	4	V10Co90	10	12	Ca10Ce90	15	14	Ge10Co90
6	5	Nb2Co98	10	13	Mo2Co98	16	5	Sn2Co98
6	6	Nb10Co90	10	14	Mo10Co90	16	6	Sn10Co90
6	7	Ta2Co98	10	15	W2Co98	16	7	Ni10Ce90
6	8	Referenz	10	16	W10Co90	16	8	Rh2Ce98
6	9	Cr2Co98	11	2	Mn2Co98	16	9	Ir2Ce98
6	10	Cr10Co90	11	3	Mn10Co90	16	10	Sm2Ce98
6	11	Ca10Co90	11	4	Re2Co98	16	11	Sm10Ce90
6	12	Sr2Co98	11	5	Fe2Co98	16	12	Eu2Ce98
6	13	Sr10Co90	11	6	Fe10Co90	17	6	Eu10Ce90
6	14	Ba2Co98	11	7	Ru2Co98	17	7	Gd2Ce98
6	15	Ba10Co90	11	8	In2Ce98	17	8	Gd10Ce90
7	2	B2Co98	11	9	In10Ce90	17	9	Tb2Ce98
7	3	B10Co90	11	10	Si2Ce98	17	10	Tb10Ce90
7	4	Al2Co98	11	11	Si10Ce90	17	11	Tm2Ce98
7	5	Al10Co90	11	12	Ge2Ce98	17	12	Referenz



Tabelle 6-11: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 5 mit dotierten Ce- und Fe-Oxiden.

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Referenz	7	6	blank	11	13	blank
1	7	blank	7	7	blank	11	14	blank
1	8	blank	7	8	blank	11	15	blank
1	9	blank	7	9	blank	11	16	blank
1	10	blank	7	10	blank	12	2	blank
1	11	blank	7	11	blank	12	3	blank
1	12	blank	7	12	blank	12	4	blank
2	5	Li2Fe98	7	13	blank	12	5	blank
2	6	Li10Fe90	7	14	blank	12	6	blank
2	7	Na2Fe98	7	15	blank	12	7	blank
2	8	Na10Fe90	7	16	blank	12	8	blank
2	9	K2Fe98	8	1	blank	12	9	Referenz
2	10	K10Fe90	8	2	blank	12	10	Cr2Fe98
2	11	Rb2Fe98	8	3	Lu2Ce98	12	11	Cr10Fe90
2	12	Rb10Fe90	8	4	blank	12	12	Mo2Fe98
3	4	Cs2Fe98	8	5	blank	12	13	Mo10Fe90
3	5	Cs10Fe90	8	6	blank	12	14	Mn2Fe98
3	6	Mg2Fe98	8	7	blank	12	15	Mn10Fe90
3	7	Mg10Fe90	8	8	blank	13	3	Re2Fe98
3	8	Ca2Fe98	8	9	blank	13	4	Fe2Fe98
3	9	Ca10Fe90	8	10	blank	13	5	Fe10Fe90
3	10	Sr2Fe98	8	11	blank	13	6	Ru2Fe98
3	11	Sr10Fe90	8	12	blank	13	7	Ru10Fe90
3	12	Ba2Fe98	8	13	blank	13	8	Ni2Fe98
3	13	Ba10Fe90	8	14	Tm10Ce90	13	9	Ni10Fe90
3	14	B2Fe98	8	15	blank	13	10	Rh2Fe98
4	3	B10Fe90	8	16	blank	13	11	Ir2Fe98
4	4	Al2Fe98	9	2	blank	13	12	Pd2Fe98
4	5	Al10Fe90	9	3	Lu10Ce90	13	13	Pt2Fe98
4	6	Ga2Fe98	9	4	blank	13	14	Cu2Fe98
4	7	Ga10Fe90	9	5	blank	13	15	Cu10Fe90
4	8	In2Fe98	9	6	blank	14	3	Ag2Fe98
4	9	In10Fe90	9	7	blank	14	4	Ag10Fe90
4	10	Si2Fe98	9	8	blank	14	5	Au2Fe98
4	11	Si10Fe90	9	9	Gasauslass	14	6	Zn2Fe98
4	12	Ge2Fe98	9	10	blank	14	7	Zn10Fe90
4	13	Ge10Fe90	9	11	blank	14	8	Pr2Fe98
4	14	Sn2Fe98	9	12	blank	14	9	Pr10Fe90
5	3	Sn10Fe90	9	13	blank	14	10	Nd2Fe98
5	4	Bi2Fe98	9	14	blank	14	11	Nd10Fe90
5	5	Bi10Fe90	9	15	Yb2Ce98	14	12	Sm2Fe98
5	6	Te2Fe98	9	16	blank	14	13	Sm10Fe90
5	7	Te10Fe90	10	1	blank	14	14	Eu2Fe98
5	8	Sc2Fe98	10	2	blank	15	4	Eu10Fe90
5	9	Sc10Fe90	10	3	Ce100	15	5	Gd2Fe98
5	10	Y2Fe98	10	4	blank	15	6	Gd10Fe90
5	11	Y10Fe90	10	5	blank	15	7	Tb2Fe98
5	12	La2Fe98	10	6	blank	15	8	Tb10Fe90
5	13	La10Fe90	10	7	blank	15	9	Dy2Fe98
5	14	Co2Fe98	10	8	blank	15	10	Dy10Fe90
5	15	Co10Fe90	10	9	blank	15	11	Ho2Fe98
6	2	Zr2Fe98	10	10	blank	15	12	Ho10Fe90
6	3	Zr10Fe90	10	11	blank	15	13	Er2Fe98
6	4	Hf2Fe98	10	12	blank	15	14	Er10Fe90
6	5	Hf10Fe90	10	13	blank	16	5	Tm2Fe98
6	6	V2Fe98	10	14	Yb10Ce90	16	6	Tm10Fe90
6	7	V10Fe90	10	15	blank	16	7	Yb2Fe98
6	8	Referenz	10	16	blank	16	8	Yb10Fe90
6	9	blank	11	2	blank	16	9	Lu2Fe98
6	10	blank	11	3	blank	16	10	Lu10Fe90
6	11	blank	11	4	blank	16	11	Lu=0
6	12	blank	11	5	blank	16	12	blank
6	13	blank	11	6	blank	17	6	blank
6	14	blank	11	7	blank	17	7	blank
6	15	blank	11	8	blank	17	8	blank
7	2	blank	11	9	blank	17	9	blank
7	3	blank	11	10	blank	17	10	blank
7	4	blank	11	11	blank	17	11	blank
7	5	blank	11	12	blank	17	12	Referenz

Tabelle 6-12: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 6 mit Gruppe VIII-dotierten Oxiden.

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Referenz	7	6	Ni6Zr94	11	13	Co6Zn94
1	7	Ni2V98	7	7	Co2Zr98	11	14	Fe2Zn98
1	8	Ni6V94	7	8	Co6Zr94	11	15	Fe6Zn94
1	9	Co2V98	7	9	Fe2Zr98	11	16	Ru2Zn98
1	10	Co6V94	7	10	Fe6Zr94	12	2	Ru6Zn94
1	11	Fe2V98	7	11	Ru2Zr98	12	3	Rh2Zn98
1	12	Fe6V94	7	12	Ru6Zr94	12	4	Rh6Zn94
2	5	Ru2V98	7	13	Rh2Zr98	12	5	Ir2Zn98
2	6	Ru6V94	7	14	Rh6Zr94	12	6	Ir6Zn94
2	7	Rh2V98	7	15	Ir2Zr98	12	7	Pd2Zn98
2	8	Rh6V94	7	16	Ir6Zr94	12	8	Pd5Zn95
2	9	Ir2V98	8	1	Pd2Zr98	12	9	Referenz
2	10	Ir6V94	8	2	Pd6Zr94	12	10	Pt2Zn98
2	11	Pd2V98	8	3	Pt2Zr98	12	11	Pt5Zn95
2	12	Pd2V94	8	4	Pt6Zr94	12	12	Re2Zn98
3	4	Pt2V98	8	5	Re2Zr98	12	13	Re5Zn95
3	5	Pt2V94	8	6	Re6Zr94	12	14	Ru/P25
3	6	Re2V98	8	7	Ag2Zr98	12	15	Ag2Zn98
3	7	Re2V94	8	8	Ag6Zr94	13	3	Ag6Zn94
3	8	Ag2V98	8	9	Ce2Zr98	13	4	Ce2Zn98
3	9	Ag2V94	8	10	Ce6Zr94	13	5	Ce6Zn94
3	10	Ce2V98	8	11	Ni2Cr98	13	6	Ni2Si98
3	11	Ce2V94	8	12	Ni6Cr94	13	7	Ni6Si94
3	12	Ni2Al98	8	13	Co2Cr98	13	8	Co2Si98
3	13	Ni6Al94	8	14	Co6Cr94	13	9	Co6Si94
3	14	Co2Al98	8	15	Fe2Cr98	13	10	Fe2Si98
4	3	Co6Al94	8	16	Fe6Cr94	13	11	Fe6Si94
4	4	Fe2Al98	9	2	Ru2Cr98	13	12	Ru2Si98
4	5	Fe6Al94	9	3	Ru6Cr94	13	13	Ru6Si94
4	6	Ru2Al98	9	4	Rh2Cr98	13	14	Rh2Si98
4	7	Ru6Al94	9	5	Rh6Cr94	13	15	Rh6Si94
4	8	Rh2Al98	9	6	Ir2Cr98	14	3	Ir2Si98
4	9	Rh6Al94	9	7	Ir6Cr94	14	4	Ir6Si94
4	10	Ir2Al98	9	8	Pd2Cr98	14	5	Ru/TiO2 (SG)
4	11	Ir6Al94	9	9	Gasauslass	14	6	Pd2Si98
4	12	Pd2Al98	9	10	Pd6Cr94	14	7	Pd6Si94
4	13	Pd6Al94	9	11	Pt2Cr98	14	8	Pt2Si98
4	14	Pt2Al98	9	12	Pt6Cr94	14	9	Pt6Si94
5	3	Pt6Al94	9	13	Re2Cr98	14	10	Re2Si98
5	4	Re2Al98	9	14	Re6Cr94	14	11	Re6Si94
5	5	Re6Al94	9	15	Ag2Cr98	14	12	Ag2Si98
5	6	Ag2Al98	9	16	Ag6Cr94	14	13	Ag6Si94
5	7	Ag6Al94	10	1	Ce2Cr98	14	14	Ce2Si98
5	8	Ce2Al98	10	2	Ce6Cr94	15	4	Ce6Si94
5	9	Ce6Al94	10	3	Ni2Mg98	15	5	blank
5	10	Ni2Ti98	10	4	Ni6Mg94	15	6	blank
5	11	Ni6Ti94	10	5	Co2Mg98	15	7	blank
5	12	Co2Ti98	10	6	Co6Mg94	15	8	blank
5	13	Co6Ti94	10	7	Fe2Mg98	15	9	blank
5	14	Fe2Ti98	10	8	Fe6Mg94	15	10	blank
5	15	Fe6Ti94	10	9	Ru2Mg98	15	11	blank
6	2	Ru2Ti98	10	10	Ru6Mg94	15	12	blank
6	3	Ru6Ti94	10	11	Rh2Mg98	15	13	blank
6	4	Rh2Ti98	10	12	Rh6Mg94	15	14	blank
6	5	Rh6Ti94	10	13	Ir2Mg98	16	5	blank
6	6	Ir2Ti98	10	14	Ir6Mg94	16	6	blank
6	7	Ir6Ti94	10	15	Pd2Mg98	16	7	blank
6	8	Referenz	10	16	Pd5Mg95	16	8	Ru/Hombikat
6	9	Pd2Ti98	11	2	Pt2Mg98	16	9	blank
6	10	Pd6Ti94	11	3	Pt5Mg95	16	10	blank
6	11	Pt2Ti98	11	4	Re2Mg98	16	11	blank
6	12	Ni2Ti98	11	5	Re5Mg95	16	12	blank
6	13	Ni6Ti94	11	6	Ag2Mg98	17	6	blank
6	14	Co2Ti98	11	7	Ag6Mg94	17	7	blank
6	15	Co6Ti94	11	8	Ce2Mg98	17	8	blank
7	2	Fe2Ti98	11	9	Ce6Mg94	17	9	blank
7	3	Fe6Ti94	11	10	Ni2Zn98	17	10	blank
7	4	Ru2Ti98	11	11	Ni6Zn94	17	11	blank
7	5	Ni2Zr98	11	12	Co2Zn98	17	12	Referenz

**Tabelle 6-13: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 7 mit binären Mischungen  $E_xNi_{100-x}$  mit  $E = Y, Sm, Cr, Ce, Zr, Ho$  und  $Hf$ .**

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	blank	7	6	blank	11	13	blank
1	7	blank	7	7	Cr30Ni70	11	14	blank
1	8	blank	7	8	blank	11	15	Y12Ni88
1	9	blank	7	9	blank	11	16	blank
1	10	blank	7	10	blank	12	2	blank
1	11	blank	7	11	Zr3Ni97	12	3	Y40Ni60
1	12	blank	7	12	blank	12	4	blank
2	5	blank	7	13	Ce21Ni79	12	5	blank
2	6	Sm6Ni94	7	14	Ho3Ni97	12	6	Sm21Ni79
2	7	Zr1Ni99	7	15	blank	12	7	Zr40Ni60
2	8	blank	7	16	blank	12	8	blank
2	9	Cr21Ni79	8	1	blank	12	9	blank
2	10	Ho12Ni88	8	2	Ce30Ni70	12	10	blank
2	11	Sm25Ni75	8	3	Cr12Ni88	12	11	Y50Ni50
2	12	blank	8	4	blank	12	12	blank
3	4	blank	8	5	blank	12	13	Cr25Ni75
3	5	Y30Ni70	8	6	Zr21Ni79	12	14	Ni100
3	6	Ho30Ni70	8	7	Ho40Ni60	12	15	blank
3	7	blank	8	8	blank	13	3	blank
3	8	Y9Ni91	8	9	Ho1Ni99	13	4	Ho25Ni75
3	9	blank	8	10	blank	13	5	Sm9Ni91
3	10	Sm1Ni99	8	11	Hf1Ni99	13	6	blank
3	11	blank	8	12	blank	13	7	B10Ce90
3	12	Hf40Ni60	8	13	blank	13	8	blank
3	13	Ce40Ni60	8	14	Hf9Ni91	13	9	Y21Ni79
3	14	blank	8	15	Cr9Ni91	13	10	blank
4	3	blank	8	16	blank	13	11	Ho50Ni50
4	4	Sm18Ni82	9	2	blank	13	12	Zr9Ni91
4	5	blank	9	3	Hf50Ni50	13	13	blank
4	6	Cr6Ni94	9	4	Zr25Ni75	13	14	Ho6Ni94
4	7	blank	9	5	Hf30Ni70	13	15	blank
4	8	blank	9	6	blank	14	3	blank
4	9	Sm50Ni50	9	7	V10Ce90	14	4	Zr6Ni94
4	10	Y25Ni75	9	8	blank	14	5	Hf25Ni75
4	11	blank	9	9	Gasauslass	14	6	blank
4	12	Cr1Ni99	9	10	blank	14	7	Ce3Ni97
4	13	blank	9	11	V10Ce90	14	8	Hf3Ni97
4	14	blank	9	12	blank	14	9	blank
5	3	blank	9	13	Sm12Ni88	14	10	Ce12Ni88
5	4	Hf18Ni82	9	14	blank	14	11	blank
5	5	Cr15Ni85	9	15	Cr18Ni82	14	12	blank
5	6	blank	9	16	blank	14	13	Sm40Ni60
5	7	blank	10	1	blank	14	14	blank
5	8	Ce6Ni94	10	2	Sm15Ni85	15	4	blank
5	9	B10Ce90	10	3	blank	15	5	blank
5	10	Blank	10	4	Zr15Ni85	15	6	Y15Ni85
5	11	Hf12Ni88	10	5	Y3Ni97	15	7	blank
5	12	Blank	10	6	blank	15	8	blank
5	13	Y6Ni94	10	7	Ce15Ni85	15	9	blank
5	14	Ce1Ni99	10	8	blank	15	10	Hf6Ni94
5	15	blank	10	9	blank	15	11	blank
6	2	blank	10	10	Cr40Ni60	15	12	Zr30Ni70
6	3	Ce9Ni91	10	11	blank	15	13	blank
6	4	blank	10	12	blank	15	14	blank
6	5	blank	10	13	Ce25Ni75	16	5	Ce18Ni82
6	6	Zr50Ni50	10	14	blank	16	6	Ho21Ni79
6	7	Ho15Ni85	10	15	Hf21Ni79	16	7	Sm3Ni97
6	8	blank	10	16	blank	16	8	Ho9Ni91
6	9	Ce50Ni50	11	2	blank	16	9	Cr3Ni97
6	10	blank	11	3	blank	16	10	blank
6	11	blank	11	4	Hf15Ni85	16	11	Y1Ni99
6	12	Y18Ni82	11	5	blank	16	12	blank
6	13	blank	11	6	blank	17	6	blank
6	14	Cr50Ni50	11	7	blank	17	7	blank
6	15	blank	11	8	blank	17	8	blank
7	2	blank	11	9	Zr18Ni82	17	9	blank
7	3	Zr12Ni88	11	10	blank	17	10	blank
7	4	blank	11	11	blank	17	11	blank
7	5	Sm30Ni70	11	12	Ho18Ni82	17	12	blank

**Tabelle 6-14: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 8 mit ternären Mischungen  $D_xY_9Ni_{91-x}$  bzw.  $D_xHf_9Ni_{91-x}$ .**

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Ta2Y9Ni89	7	6	Pr8Y9Ni83	11	13	Co8Y9Ni83
1	7	Sm2Hf9Ni89	7	7	Nd2Y9Ni89	11	14	Sn2Hf9Ni89
1	8	Cr2Y9Ni89	7	8	Ta2Hf9Ni89	11	15	Sc8Hf9Ni83
1	9	Ho2Y9Ni89	7	9	Tb2Hf9Ni89	11	16	Sb2Hf9Ni89
1	10	Mo2Y9Ni89	7	10	Cr2Hf9Ni89	12	2	Sb8Hf9Ni83
1	11	Yb2Hf9Ni89	7	11	Lu2Hf9Ni89	12	3	In2Hf9Ni89
1	12	Ce2Hf9Ni89	7	12	Mo2Hf9Ni89	12	4	Ho8Y9Ni83
2	5	Ga8Y9Ni83	7	13	Cu8Hf9Ni83	12	5	Er2Y9Ni89
2	6	In2Y9Ni89	7	14	W2Hf9Ni89	12	6	Nb8Y9Ni83
2	7	Te8Y9Ni83	7	15	Ag8Hf9Ni83	12	7	Sn8Hf9Ni83
2	8	Si2Y9Ni89	7	16	Sr8Y9Ni83	12	8	Pr2Y9Ni89
2	9	blank	8	1	Mn8Hf9Ni83	12	9	Tm2Y9Ni89
2	10	Ge2Y9Ni89	8	2	Re2Hf9Ni89	12	10	Dy2Y9Ni89
2	11	Ba8Y9Ni83	8	3	Al8Y9Ni83	12	11	Pr8Hf9Ni83
2	12	Sn2Y9Ni89	8	4	Fe8Hf9Ni83	12	12	Yb8Y9Ni83
3	4	Sn8Y9Ni83	8	5	Ru2Hf9Ni89	12	13	Lu2Y9Ni89
3	5	Sb2Y9Ni89	8	6	Ru8Hf9Ni83	12	14	Zn2Hf9Ni89
3	6	Te2Hf9Ni89	8	7	Co2Hf9Ni89	12	15	Y9Ni91
3	7	Bi8Y9Ni83	8	8	Fe8Y9Ni83	13	3	Tm2Hf9Ni89
3	8	Ru8Y9Ni83	8	9	Rh2Hf9Ni89	13	4	Gd2Y9Ni89
3	9	Te2Y9Ni89	8	10	Mg8Hf9Ni83	13	5	blank
3	10	W8Hf9Ni83	8	11	Cr8Y9Ni83	13	6	Mn8Y9Ni83
3	11	Sc2Y9Ni89	8	12	Pt2Hf9Ni89	13	7	Ag8Y9Ni83
3	12	Tm8Y9Ni83	8	13	Cu2Hf9Ni89	13	8	Lu8Hf9Ni83
3	13	Zr2Y9Ni89	8	14	Eu2Hf9Ni89	13	9	B8Y9Ni83
3	14	Eu8Y9Ni83	8	15	Ag2Hf9Ni89	13	10	Li2Y9Ni89
4	3	Bi8Hf9Ni83	8	16	Ho8Hf9Ni83	13	11	Na2Y9Ni89
4	4	Na2Hf9Ni89	9	2	Au2Hf9Ni89	13	12	K2Y9Ni89
4	5	Te8Hf9Ni83	9	3	Ca8Y9Ni83	13	13	Rb2Y9Ni89
4	6	Sc2Hf9Ni89	9	4	Zn8Hf9Ni83	13	14	Mn2Hf9Ni89
4	7	Pd2Hf9Ni89	9	5	Pr2Hf9Ni89	13	15	W8Y9Ni83
4	8	Y2Hf9Ni89	9	6	Cs2Y9Ni89	14	3	Dy8Hf9Ni83
4	9	Eu2Y9Ni89	9	7	Mg2Y9Ni89	14	4	Sb8Y9Ni83
4	10	La2Hf9Ni89	9	8	Ga2Hf9Ni89	14	5	Al8Hf9Ni83
4	11	Tm8Hf9Ni83	9	9	Gasauslass	14	6	La2Y9Ni89
4	12	Si8Y9Ni83	9	10	Ge8Y9Ni83	14	7	Ca8Hf9Ni83
4	13	Co8Hf9Ni83	9	11	Sr2Y9Ni89	14	8	Ce2Y9Ni89
4	14	Ti2Hf9Ni89	9	12	V2Y9Ni89	14	9	Ba8Hf9Ni83
5	3	Ti8Hf9Ni83	9	13	Ba2Y9Ni89	14	10	Ti2Y9Ni89
5	4	Ti8Y9Ni83	9	14	Y8Hf9Ni83	14	11	Ir2Hf9Ni89
5	5	Zr8Hf9Ni83	9	15	B2Y9Ni89	14	12	Hf2Y9Ni89
5	6	V2Hf9Ni89	9	16	Ce8Y9Ni83	14	13	Cr8Hf9Ni83
5	7	Ta8Hf9Ni83	10	1	Al2Y9Ni89	14	14	In8Y9Ni83
5	8	Mg8Y9Ni83	10	2	Zr2Hf9Ni89	15	4	V8Y9Ni83
5	9	Zn2Y9Ni89	10	3	Ga2Y9Ni89	15	5	Er8Y9Ni83
5	10	Mo8Y9Ni83	10	4	Li2Hf9Ni89	15	6	Gd8Y9Ni83
5	11	W2Y9Ni89	10	5	Cu8Y9Ni83	15	7	Nd2Hf9Ni89
5	12	Ge8Hf9Ni83	10	6	K2Hf9Ni89	15	8	Yb8Hf9Ni83
5	13	Mn2Y9Ni89	10	7	Zr8Y9Ni83	15	9	Sm8Y9Ni83
5	14	B8Hf9Ni83	10	8	Cs2Hf9Ni89	15	10	Ca2Y9Ni89
5	15	Re2Y9Ni89	10	9	Mg2Hf9Ni89	15	11	Tb2Y9Ni89
6	2	Fe2Y9Ni89	10	10	V8Hf9Ni83	15	12	Si8Hf9Ni83
6	3	Tb8Y9Ni83	10	11	Ca2Hf9Ni89	15	13	Eu8Hf9Ni83
6	4	Ru2Y9Ni89	10	12	Hf9Ni91	15	14	Gd2Hf9Ni89
6	5	Sr8Hf9Ni83	10	13	Sr2Hf9Ni89	16	5	Gd8Hf9Ni83
6	6	Co2Y9Ni89	10	14	Sm8Hf9Ni83	16	6	Nd8Hf9Ni83
6	7	Dy8Y9Ni83	10	15	Ba2Hf9Ni89	16	7	Tb8Hf9Ni83
6	8	Rh2Y9Ni89	10	16	In8Hf9Ni83	16	8	Dy2Hf9Ni89
6	9	Ir2Y9Ni89	11	2	B2Hf9Ni89	16	9	Nd8Y9Ni83
6	10	Pd2Y9Ni89	11	3	Fe2Hf9Ni89	16	10	Ho2Hf9Ni89
6	11	Pt2Y9Ni89	11	4	Al2Hf9Ni89	16	11	Nb2Hf9Ni89
6	12	Cu2Y9Ni89	11	5	Nb8Hf9Ni83	16	12	Er2Hf9Ni89
6	13	Nb2Y9Ni89	11	6	Bi2Y9Ni89	17	6	Er8Hf9Ni83
6	14	Ag2Y9Ni89	11	7	Ga8Hf9Ni83	17	7	Ta8Y9Ni83
6	15	Lu8Y9Ni83	11	8	Bi2Hf9Ni89	17	8	Rb2Hf9Ni89
7	2	Au2Y9Ni89	11	9	Mo8Hf9Ni83	17	9	Hf8Y9Ni83
7	3	La8Hf9Ni83	11	10	Si2Hf9Ni89	17	10	Yb2Y9Ni89
7	4	Zn8Y9Ni83	11	11	Sm2Y9Ni89	17	11	Sc8Y9Ni83
7	5	La8Y9Ni83	11	12	Ge2Hf9Ni89	17	12	Ce8Hf9Ni83

**Tabelle 6-15: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 9 mit ternären Mischungen  $D_xZr_{10}Ni_{90-x}$  bzw.  $D_xZr_{21}Ni_{79-x}$ .**

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Ca7,5Zr10Ni82,5	7	6	Er2Zr10Ni88	11	13	Ge5Zr21Ni74
1	7	Ta7,5Zr10Ni82,5	7	7	Nd2Zr10Ni88	11	14	Ta5Zr21Ni74
1	8	In2Zr10Ni88	7	8	Ta2Zr21Ni77	11	15	Gd2Zr10Ni88
1	9	Cr7,5Zr10Ni82,5	7	9	Fe5Zr21Ni74	11	16	Sb2Zr21Ni77
1	10	Mo2Zr10Ni88	7	10	Cr2Zr21Ni77	12	2	Sb5Zr21Ni74
1	11	Sm7,5Zr10Ni82,5	7	11	Ga5Zr21Ni74	12	3	Bi2Zr21Ni77
1	12	B2Zr10Ni88	7	12	Ag5Zr21Ni74	12	4	Ho7,5Zr10Ni82,5
2	5	Ga7,5Zr10Ni82,5	7	13	Mo5Zr21Ni74	12	5	Ge2Zr10Ni88
2	6	Sc7,5Zr10Ni82,5	7	14	Ce7,5Zr10Ni82,5	12	6	Er7,5Zr10Ni82,5
2	7	In7,5Zr10Ni82,5	7	15	W5Zr21Ni74	12	7	Mg5Zr21Ni74
2	8	Co7,5Zr10Ni82,5	7	16	Mn2Zr21Ni77	12	8	Sn2Zr21Ni77
2	9	Si7,5Zr10Ni82,5	8	1	Mn5Zr21Ni74	12	9	Tm2Zr10Ni88
2	10	Al5Zr21Ni74	8	2	Bi7,5Zr10Ni82,5	12	10	Nb5Zr21Ni74
2	11	Ge7,5Zr10Ni82,5	8	3	Fe2Zr21Ni77	12	11	Cu7,5Zr10Ni82,5
2	12	La5Zr21Ni74	8	4	In5Zr21Ni74	12	12	Yb7,5Zr10Ni82,5
3	4	Sn7,5Zr10Ni82,5	8	5	Hf7,5Zr10Ni82,5	12	13	Lu2Zr10Ni88
3	5	Sb2Zr10Ni88	8	6	Ru5Zr21Ni74	12	14	B5Zr21Ni74
3	6	Fe7,5Zr10Ni82,5	8	7	Zn5Zr21Ni74	12	15	Zr10Ni901
3	7	Bi2Zr10Ni88	8	8	Co5Zr21Ni74	13	3	Al7,5Zr10Ni82,5
3	8	Sm2Zr10Ni88	8	9	Rh2Zr21Ni77	13	4	Tm5Zr21Ni74
3	9	Te2Zr10Ni88	8	10	Ir2Zr21Ni77	13	5	Tb2Zr10Ni88
3	10	Sn5Zr21Ni74	8	11	Pd2Zr21Ni77	13	6	Yb5Zr21Ni74
3	11	Sc2Zr10Ni88	8	12	Au2Zr21Ni77	13	7	Lu2Zr21Ni77
3	12	Si5Zr21Ni74	8	13	Cu2Zr21Ni77	13	8	Ho2Zr10Ni88
3	13	Y2Zr10Ni88	8	14	Zn7,5Zr10Ni82,5	13	9	Zr21Ni79
3	14	Te5Zr21Ni74	8	15	Ag2Zr21Ni77	13	10	Li2Zr10Ni88
4	3	Bi5Zr21Ni74	8	16	Dy5Zr21Ni74	13	11	Na2Zr10Ni88
4	4	Te2Zr21Ni77	9	2	Pt2Zr21Ni77	13	12	K2Zr10Ni88
4	5	Hf5Zr21Ni74	9	3	Zn2Zr21Ni77	13	13	Rb2Zr10Ni88
4	6	Se2Zr21Ni77	9	4	La7,5Zr10Ni82,5	13	14	Cr2Zr10Ni88
4	7	Dy7,5Zr10Ni82,5	9	5	Pr2Zr21Ni77	13	15	Ba7,5Zr10Ni82,5
4	8	Y2Zr21Ni77	9	6	Cs2Zr10Ni88	14	3	Sb7,5Zr10Ni82,5
4	9	Re2Zr21Ni77	9	7	Mg2Zr10Ni88	14	4	Ti7,5Zr10Ni82,5
4	10	La2Zr21Ni77	9	8	Cr5Zr21Ni74	14	5	Sr2Zr21Ni77
4	11	W2Zr21Ni77	9	9	Gasauslass	14	6	La2Zr10Ni88
4	12	Ce2Zr21Ni77	9	10	Ca2Zr10Ni88	14	7	Rb2Zr21Ni77
4	13	Co2Zr21Ni77	9	11	Sr2Zr10Ni88	14	8	Ce2Zr10Ni88
4	14	Ti2Zr21Ni77	9	12	Ta2Zr10Ni88	14	9	Y5Zr21Ni74
5	3	Ti5Zr21Ni74	9	13	Ba2Zr10Ni88	14	10	Ti2Zr10Ni88
5	4	Tm2Zr21Ni77	9	14	W7,5Zr10Ni82,5	14	11	Si2Zr10Ni88
5	5	Ru2Zr21Ni77	9	15	Mg7,5Zr10Ni82,5	14	12	Hf2Zr10Ni88
5	6	V2Zr21Ni77	9	16	B7,5Zr10Ni82,5	14	13	Nd7,5Zr10Ni82,5
5	7	Sm2Zr21Ni77	10	1	Al2Zr10Ni88	14	14	V2Zr10Ni88
5	8	Nb2Zr21Ni77	10	2	Pr7,5Zr10Ni82,5	15	4	V7,5Zr10Ni82,5
5	9	Eu5Zr21Ni74	10	3	Ga2Zr10Ni88	15	5	Ag7,5Zr10Ni82,5
5	10	Mo7,5Zr10Ni82,5	10	4	Li2Zr21Ni77	15	6	Nb7,5Zr10Ni82,5
5	11	W2Zr10Ni88	10	5	Na2Zr21Ni77	15	7	Pr5Zr21Ni74
5	12	Ba5Zr21Ni74	10	6	K2Zr21Ni77	15	8	Nd2Zr21Ni77
5	13	Mn2Zr10Ni88	10	7	Eu2Zr10Ni88	15	9	Ho5Zr21Ni74
5	14	Lu7,5Zr10Ni82,5	10	8	Cs2Zr21Ni77	15	10	Te7,5Zr10Ni82,5
5	15	Re2Zr10Ni88	10	9	Mg2Zr21Ni77	15	11	Sm5Zr21Ni74
6	2	Fe2Zr10Ni88	10	10	Ce5Zr21Ni74	15	12	Eu2Zr21Ni77
6	3	Ge2Zr21Ni77	10	11	Eu7,5Zr10Ni82,5	15	13	Yb2Zr21Ni77
6	4	Ru2Zr10Ni88	10	12	Ca5Zr21Ni74	15	14	Gd2Zr21Ni77
6	5	blank	10	13	Ru7,5Zr10Ni82,5	16	5	Gd5Zr21Ni74
6	6	Co2Zr10Ni88	10	14	Sr5Zr21Ni74	16	6	Tb2Zr21Ni77
6	7	blank	10	15	Ba2Zr21Ni77	16	7	Lu5Zr21Ni74
6	8	Rh2Zr10Ni88	10	16	Cu5Zr21Ni74	16	8	Dy2Zr21Ni77
6	9	Ir2Zr10Ni88	11	2	B2Zr21Ni77	16	9	Dy2Zr10Ni88
6	10	Pd2Zr10Ni88	11	3	Mo2Zr21Ni77	16	10	Ho2Zr21Ni77
6	11	Pt2Zr10Ni88	11	4	Al2Zr21Ni77	16	11	Tb7,5Zr10Ni82,5
6	12	Cu2Zr10Ni88	11	5	Sc5Zr21Ni74	16	12	Er2Zr21Ni77
6	13	Tm7,5Zr10Ni82,5	11	6	Ga2Zr21Ni77	17	6	Er5Zr21Ni74
6	14	Ag2Zr10Ni88	11	7	Hf2Zr21Ni77	17	7	Sr7,5Zr10Ni82,5
6	15	V5Zr21Ni74	11	8	In2Zr21Ni77	17	8	Yb2Zr10Ni88
7	2	Au2Zr10Ni88	11	9	Nd5Zr21Ni74	17	9	Y7,5Zr10Ni82,5
7	3	Zn2Zr10Ni88	11	10	Si2Zr21Ni77	17	10	Ca2Zr21Ni77
7	4	Gd7,5Zr10Ni82,5	11	11	Tb5Zr21Ni74	17	11	Sn2Zr10Ni88
7	5	Pr2Zr10Ni88	11	12	Mn7,5Zr10Ni82,5	17	12	Nb2Zr10Ni88

**Tabelle 6-16: Belegungsplan von Katalysatorbibliothek 10 mit ternären Mischungen  $D_xE_yNi_{100-x-y}$  mit  $D = \text{Re}$  bzw.  $\text{Pt}$ ;  $E = \text{Hf}$ ,  $\text{Zr}$  oder  $\text{Y}$ .**

x	y	Verbindung	x	y	Verbindung	x	y	Verbindung
1	6	Re1,8Y7Ni91,2	7	6	Pt0,6Y7Ni92,4	11	13	Pt1,2Y5Ni93,8
1	7	Re0,6Y15Ni84,4	7	7	Re1,2Zr9Ni89,8	11	14	Re2,4Zr5Ni92,6
1	8	Zr10Ni90	7	8	Re1,2Hf13Ni85,8	11	15	Y9Ni91
1	9	Re0,6Hf15Ni84,4	7	9	blank	11	16	Re1,8Hf11Ni87,2
1	10	Re1,8Hf9Ni89,2	7	10	Pt1,8Y11Ni87,24	12	2	Pt0,6Y7Ni92,4
1	11	Re3Y7Ni90	7	11	Re1,2Zr11Ni87,8	12	3	Re0,6Hf9Ni90,4
1	12	Re2,4Hf7Ni90,6	7	12	blank	12	4	Re2Zr10Ni88
2	5	Re0,6Y13Ni86,4	7	13	Re0,6Y5Ni94,4	12	5	Re1,8Zr9Ni89,2
2	6	Re2,4Zr7Ni90,6	7	14	Re1,2Hf11Ni87,8	12	6	Pt0,6Y5Ni94,4
2	7	Re1,8Hf5Ni93,2	7	15	Re2Zr10Ni88	12	7	Pt0,6Y11Ni88,4
2	8	Re0,6Zr7Ni92,4	7	16	blank	12	8	Pt1,8Y7Ni91,2
2	9	Re3Y5Ni92	8	1	Re1,2Y7Ni91,8	12	9	Re3Zr7Ni90
2	10	Re1,2Zr7Ni91,8	8	2	Re0,6Y5Ni94,4	12	10	Re3Hf7Ni90
2	11	Re1,2Zr13Ni85,8	8	3	Re1,2Hf9Ni89,8	12	11	blank
2	12	Re1,8Y7Ni91,2	8	4	Re0,6Hf11Ni88,4	12	12	Re2,4Y5Ni92,6
3	4	blank	8	5	blank	12	13	Re2Hf9Ni89
3	5	Re1,8Y11Ni87,2	8	6	Re2,4Y9Ni88,6	12	14	Pt3Y5Ni92
3	6	Re2,4Zr5Ni92,6	8	7	Re1,2Hf7Ni91,8	12	15	blank
3	7	Re2Y9Ni89	8	8	Pt0,6Y9Ni90,4	13	3	Pt2,4Y9Ni88,6
3	8	Pt1,2Y5Ni93,8	8	9	Re0,6Hf5Ni94,4	13	4	Re3,6Y5Ni91,4
3	9	Re0,6Hf7Ni92,4	8	10	Re1,2Y11Ni87,8	13	5	Re1,2Hf5Ni93,8
3	10	Re0,6Zr11Ni88,4	8	11	Re2Zr10Ni88	13	6	Re1,2Y13Ni85,8
3	11	Re2Zr10Ni88	8	12	Pt0,6Y11Ni88,4	13	7	Re1,8Hf5Ni93,2
3	12	Re0,6Hf13Ni86,4	8	13	,2Y7Ni91,8PtPt1,8Y	13	8	Re0,6Hf15Ni84,4
3	13	Re0,6Hf11Ni88,4	8	14	Re1,8Zr11Ni87,2	13	9	Re3Zr5Ni92
3	14	Re2,4Hf9Ni88,6	8	15	Pt1,8Y9Ni89,2	13	10	Pt2,4Y5Ni92,6
4	3	Re3Hf7Ni90	8	16	Pt1,2Y9Ni89,8	13	11	Re0,6Zr13Ni86,4
4	4	Re2,4Hf5Ni92,6	9	2	Pt1,8Y7Ni91,2	13	12	Pt1,2Y11Ni87,8
4	5	Pt2,4Y7Ni90,6	9	3	Pt2Y9Ni89	13	13	Re1,2Zr11Ni87,8
4	6	Re1,8Hf11Ni87,2	9	4	Re0,6Y7Ni92,4	13	14	Pt3Y7Ni90
4	7	Re1,8Zr9Ni89,2	9	5	Re0,6Zr5Ni94,4	13	15	Re2,4Y7Ni90,6
4	8	Pt0,6Y15Ni84,4	9	6	Re1,2Y11Ni87,8	14	3	blank
4	9	Re0,6Hf9Ni90,4	9	7	Re3,6Zr5Ni91,4	14	4	Re1,2Y5Ni93,8
4	10	Re0,6Zr5Ni94,4	9	8	Re3,6Hf5Ni91,4	14	5	Zr10Ni90
4	11	Re3Zr7Ni90	9	9	Gasauslass	14	6	Re2,4Zr9Ni88,6
4	12	Re2,4Y7Ni90,6	9	10	Pt1,2Y13Ni85,8	14	7	Re0,6Zr11Ni88,4
4	13	Re0,6Zr9Ni90,4	9	11	Re1,8Hf9Ni89,2	14	8	Re2Y9Ni89
4	14	Hf9Ni91	9	12	Re0,6Zr7Ni92,4	14	9	Re1,8Y11Ni87,2
5	3	Pt1,2Y13Ni85,8	9	13	blank	14	10	Re1,8Zr7Ni91,2
5	4	Pt1,8Y5Ni93,2	9	14	Re1,2Y9Ni89,8	14	11	Re1,2Zr7Ni91,8
5	5	Re0,6Zr15Ni84,4	9	15	Re1,2Hf9Ni89,8	14	12	Re1,8Zr5Ni93,2
5	6	Re2Hf9Ni89	9	16	blank	14	13	Pt2Y9Ni89
5	7	Re1,8Zr5Ni93,2	10	1	blank	14	14	Re0,6Hf5Ni94,4
5	8	Pt2,4Y9Ni88,6	10	2	Re1,2Y7Ni91,8	15	4	Re1,8Y9Ni89,2
5	9	Re1,2Y13Ni85,8	10	3	Hf9Ni91	15	5	Re1,2Hf13Ni85,8
5	10	Re2Hf9Ni89	10	4	Re2,4Y5Ni92,6	15	6	Re1,8Zr11Ni87,2
5	11	Re1,2Zr5Ni93,8	10	5	Re0,6Zr9Ni90,4	15	7	Re0,6Y11Ni88,4
5	12	Pt1,2Y11Ni87,8	10	6	blank	15	8	Re3Hf5Ni92
5	13	Re1,8Y7Ni91,2	10	7	Re2,4Hf9Ni88,6	15	9	Pt1,8Y11Ni87,2
5	14	Pt3,6Y5Ni91,4	10	8	blank	15	10	Re3,6Zr5Ni91,4
5	15	Re2,4Zr9Ni88,6	10	9	Re2,4Hf5Ni92,6	15	11	Re0,6Y9Ni90,4
6	2	Pt0,6Y13Ni86,4	10	10	Pt3Y9Ni90	15	12	Re0,6Zr15Ni84,4
6	3	Re3,6Y5Ni91,4	10	11	Pt1,2Y7Ni91,8	15	13	Re2Hf9Ni89
6	4	Re1,8Zr7Ni91,2	10	12	Re1,2Zr9Ni89,8	15	14	Re0,6Y7Ni92,4
6	5	Y9Ni91	10	13	Re0,6Hf7Ni92,4	16	5	Pt2Y9Ni89
6	6	Pt1,8Y9Ni89,2	10	14	Re1,2Y9Ni89,8	16	6	Re0,6Y11Ni88,4
6	7	blank	10	15	Pt2Y9Ni89	16	7	Re2Y9Ni89
6	8	Re3Hf5Ni92	10	16	Re3Y7Ni90	16	8	Re1,8Y9Ni89,2
6	9	Re3Y5Ni92	11	2	Pt0,6Y9Ni90,4	16	9	Pt0,6Y15Ni84,4
6	10	Pt0,6Y5Ni94,4	11	3	Re1,2Y5Ni93,8	16	10	Re0,6Y9Ni90,4
6	11	Re0,6Zr13Ni86,4	11	4	Re1,2Zr5Ni93,8	16	11	Re3,6Hf5Ni91,4
6	12	Pt2,4Y5Ni92,6	11	5	Pt1,8Y5Ni93,2	16	12	Pt2,4Y7Ni90,6
6	13	Re3Zr5Ni92	11	6	Re1,2Zr13Ni85,8	17	6	Re0,6Y13Ni86,4
6	14	Re1,2Hf5Ni93,8	11	7	Re0,6Y15Ni84,4	17	7	Re1,2Hf11Ni87,8
6	15	Pt1,2Y9Ni89,8	11	8	Re2,4Hf7Ni90,6	17	8	Pt0,6Y13Ni86,4
7	2	Pt3Y5Ni92	11	9	blank	17	9	Re1,2Hf7Ni91,8
7	3	Re2Y9Ni89	11	10	Re1,8Hf7Ni91,2	17	10	Re2,4Zr7Ni90,6
7	4	blank	11	11	Re2,4Y9Ni88,6	17	11	Pt3,6Y5Ni91,4
7	5	Re1,8Y5Ni93,2	11	12	Re0,6Hf13Ni86,4	17	12	Re1,8Y5Ni93,2

## 6.5 Katalytische Tests und weitere Charakterisierungen

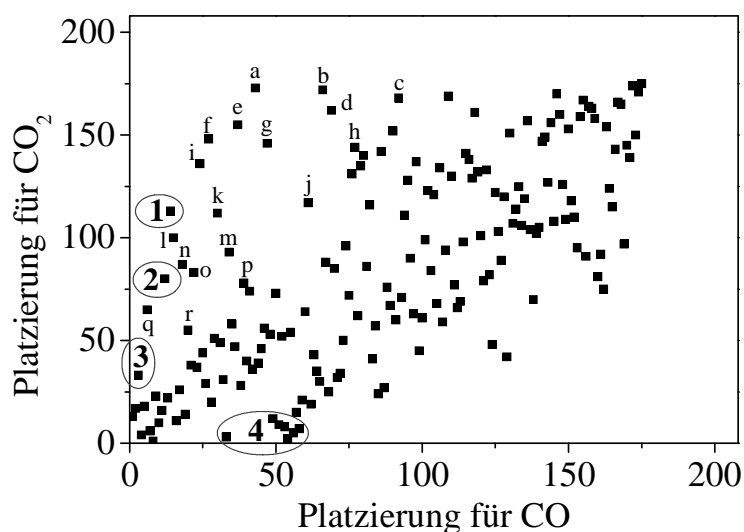
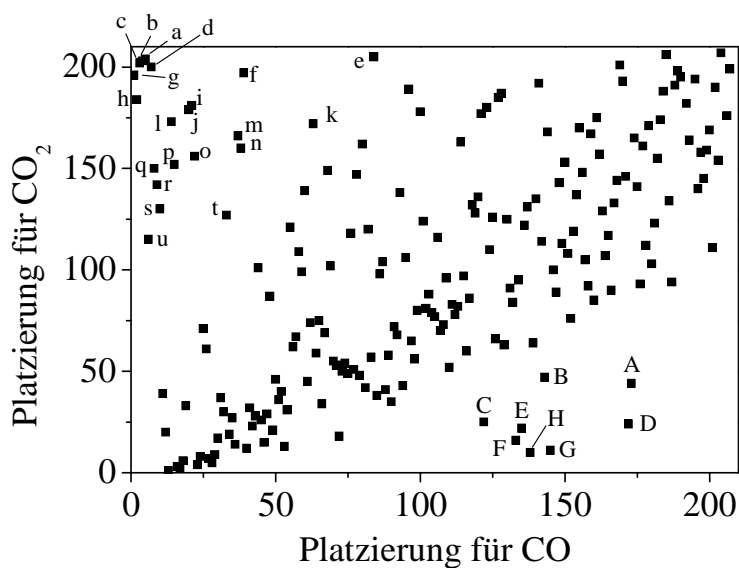


Abbildung 6-2: Vergleich der jeweiligen Katalysatorreaktivitäten für die Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub> nach 60 Minuten bei 200 °C anhand der entsprechenden relativen Platzierungen über Katalysatorbibliothek 2.

Tabelle 6-17: Zusammensetzung ausgewählter Materialien von Katalysatorbibliothek 2 entsprechend Abbildung 6-2.

1	Hf <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	e	Ti <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	m	Referenz
2	Zr <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	f	Ta <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	n	Nd <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>
3	Y <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	g	Referenz	o	Hf <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>
4	Co-, Cr-, Fe- und Cu-dotiertes Ag	h	Sn <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	p	Pr <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>
a	Ti <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	i	Referenz	q	Referenz
b	Mo <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	j	Al <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	r	Ru/TiO <sub>2</sub> <sup>S-G</sup>
c	Nb <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>	k	Lu <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>		
d	Si <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>	l	Sm <sub>2</sub> Ni <sub>98</sub>		

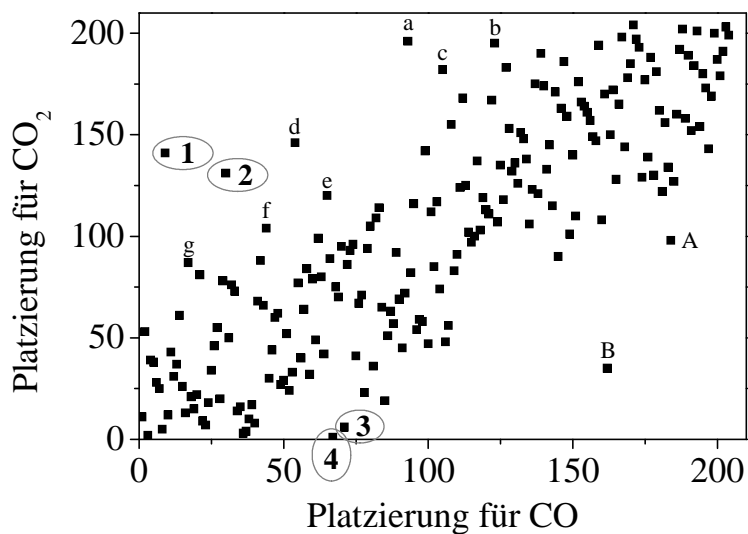


**Abbildung 6-3:** Vergleich der jeweiligen Katalysatorreaktivitäten für die Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub> nach 60 Minuten bei 200 °C anhand der entsprechenden relativen Platzierungen über Katalysatorbibliothek 8.

**Tabelle 6-18:** Zusammensetzung ausgewählter Materialien von Katalysatorbibliothek 8 entsprechend Abbildung 6-3.

a	Rh <sub>2</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	k	Ti <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	u	Re <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>
b	Ru <sub>8</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>	l	Ru <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>	A	Eu <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>
c	Re <sub>2</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	m	V <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>	B	Pr <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>
d	Ru <sub>2</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	n	Nb <sub>8</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>	C	Tb <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>
e	Ta <sub>2</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	o	Ti <sub>8</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>	D	La <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>
f	Ta <sub>8</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>	p	Ir <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	E	Nd <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>
g	Ir <sub>2</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	q	Ru <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	F	Gd <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>
h	Pt <sub>2</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	r	Pt <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	G	Sm <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>
i	Pd <sub>2</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	s	Rh <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	H	Ca <sub>8</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>83</sub>
j	Au <sub>2</sub> Hf <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>	t	Au <sub>2</sub> Y <sub>9</sub> Ni <sub>89</sub>		

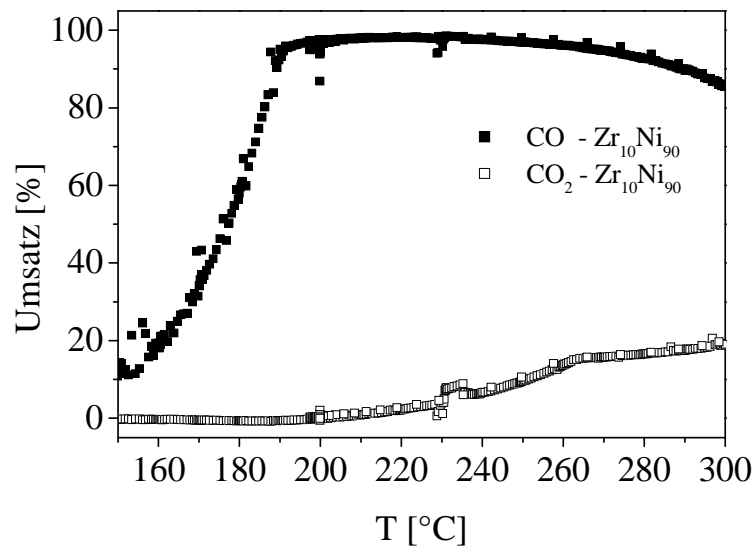




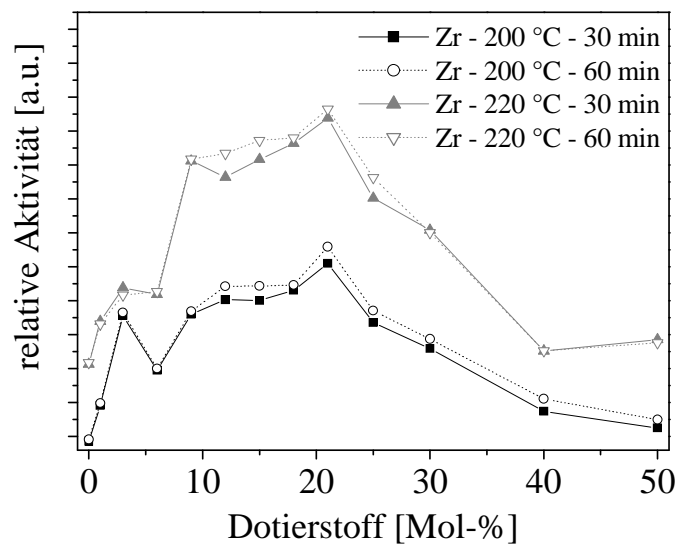
**Abbildung 6-4:** Vergleich der jeweiligen Katalysatorreaktivitäten für die Methanisierung von CO bzw. von CO<sub>2</sub> nach 60 Minuten bei 200 °C anhand der entsprechenden relativen Platzierungen über Katalysatorbibliothek 9.

**Tabelle 6-19:** Zusammensetzung ausgewählter Materialien von Katalysatorbibliothek 9 entsprechend **Abbildung 6-4.**

1	Re <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>88</sub>	b	Bi <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>88</sub>	g	Hf <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>88</sub>
2	Ru <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>88</sub>	c	Ag <sub>7,5</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>82,5</sub>	A	Te <sub>7,5</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>82,5</sub>
3	Tm <sub>5</sub> Zr <sub>21</sub> Ni <sub>84</sub>	d	Ti <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>88</sub>	B	Cr <sub>7,5</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>82,5</sub>
4	Tm <sub>7,5</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>82,5</sub>	e	Pt <sub>2</sub> Zr <sub>21</sub> Ni <sub>77</sub>		
a	Nb <sub>7,5</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>82,5</sub>	f	Nb <sub>2</sub> Zr <sub>10</sub> Ni <sub>88</sub>		



**Abbildung 6-5:** Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Umsätze von CO bzw. von CO<sub>2</sub> über Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> unter industriellen Bedingungen: GHSV = 8000/h (CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> = 0,27/14,67/10/15,39/59,67).



**Abbildung 6-6:** Einfluss des Zr-Gehalts auf die katalytische Aktivität Ni-basierter Katalysatoren während der Hydrierung von CO bei 200 bzw. 220 °C nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Gesamtfluss: 50 mL/min CO/H<sub>2</sub> = 2/98.

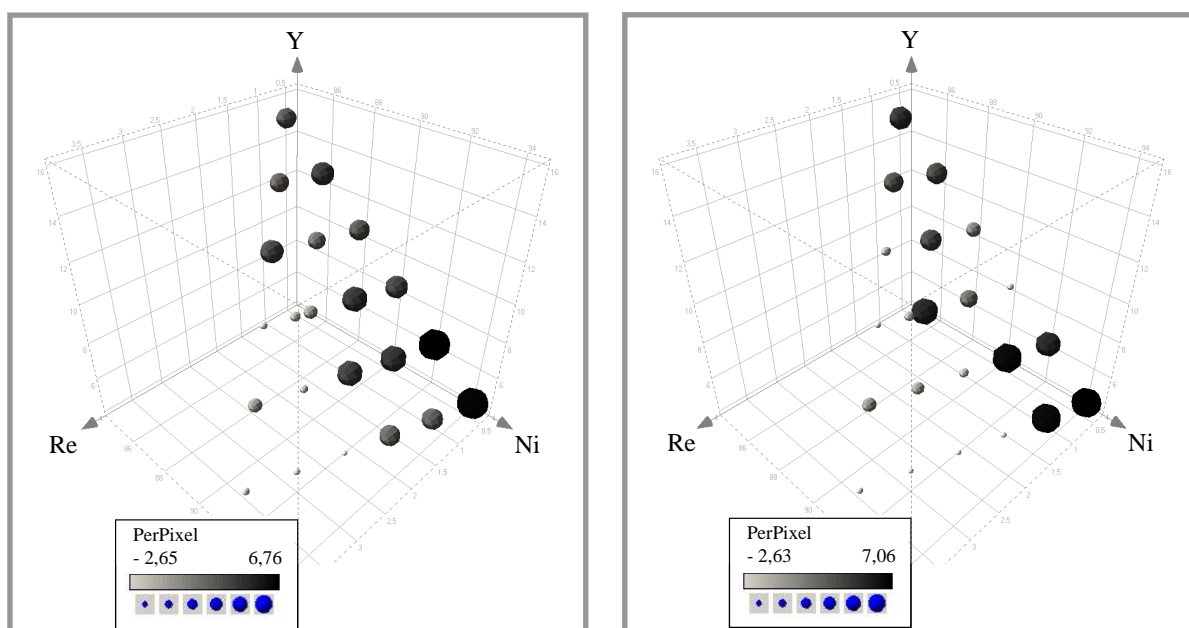


Abbildung 6-7: Einfluss der Zusammensetzung von  $\text{Re}_x\text{Y}_y\text{Ni}_{100-x-y}$  auf die relative katalytische Aktivität während der Methanisierung von  $\text{CO}_2$  nach 60 Minuten (links: Composition Spread 1; rechts: Composition Spread 2 [Reproduktion]). Reaktionsbedingungen: (a)  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 13/87$  (50 mL/min) und  $220^\circ\text{C}$ .

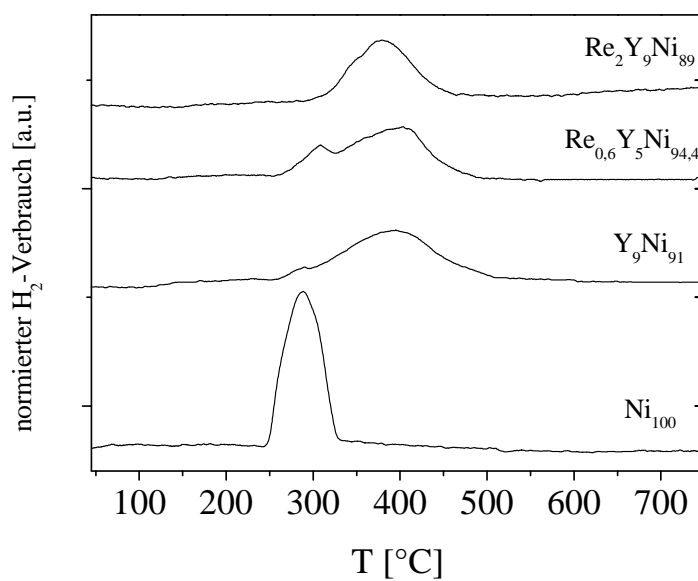
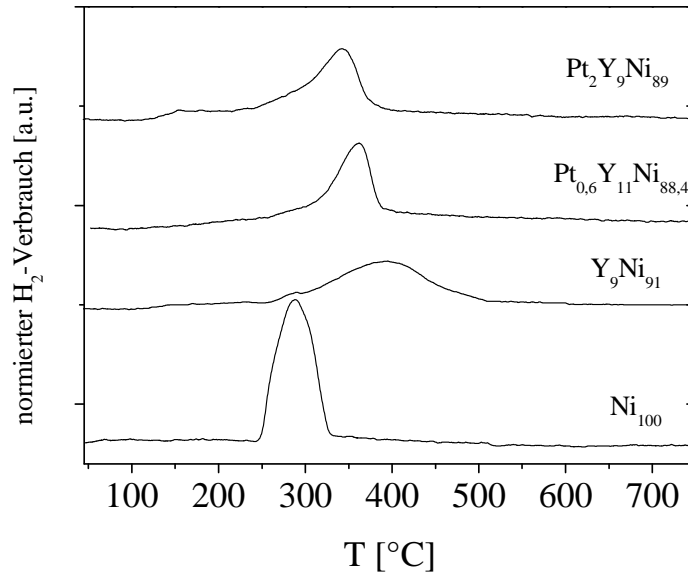
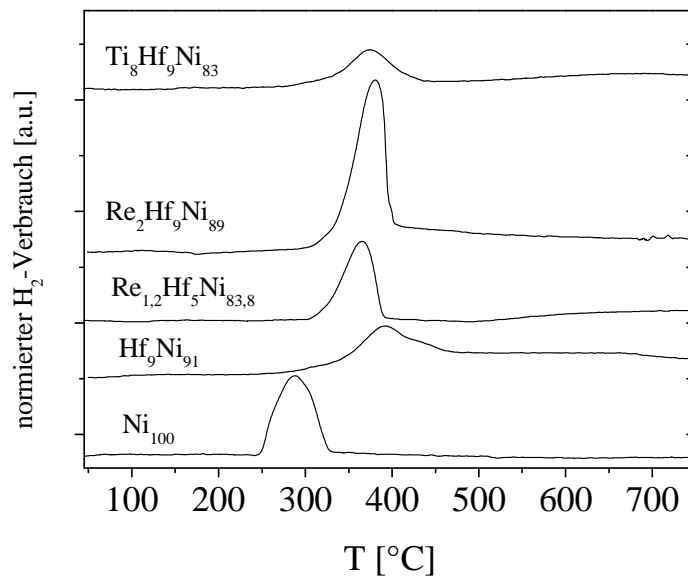


Abbildung 6-8: TPR-Profile von  $\text{Ni}_{100}$ ,  $\text{Y}_9\text{Ni}_{91}$ ,  $\text{Re}_{0,6}\text{Y}_5\text{Ni}_{94,4}$  und  $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}$  (jeweils in ihrem präparierten Zustand). Reaktionsbedingungen: 45 mg Katalysator; Gasfluss: 50 mL/min ( $\text{H}_2/\text{N}_2 = 10/90$ ); Aufheizrate:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Abbildung 6-9:** TPR-Profile von Ni<sub>100</sub>, Y<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub>, Pt<sub>0,6</sub>Y<sub>11</sub>Ni<sub>88,4</sub> und Pt<sub>2</sub>Y<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> (jeweils in ihrem präparierten Zustand). Reaktionsbedingungen: 45 mg Katalysator; Gasfluss: 50 mL/min (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/90); Aufheizrate: 5 °C/min.



**Abbildung 6-10:** TPR-Profile von Ni<sub>100</sub>, Hf<sub>9</sub>Ni<sub>91</sub>, Re<sub>1,2</sub>Hf<sub>5</sub>Ni<sub>83,8</sub>, Re<sub>2</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>89</sub> und Ti<sub>8</sub>Hf<sub>9</sub>Ni<sub>83</sub> (jeweils in ihrem präparierten Zustand). Reaktionsbedingungen: 45 mg Katalysator; Gasfluss: 50 mL/min (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/90); Aufheizrate: 5 °C/min.

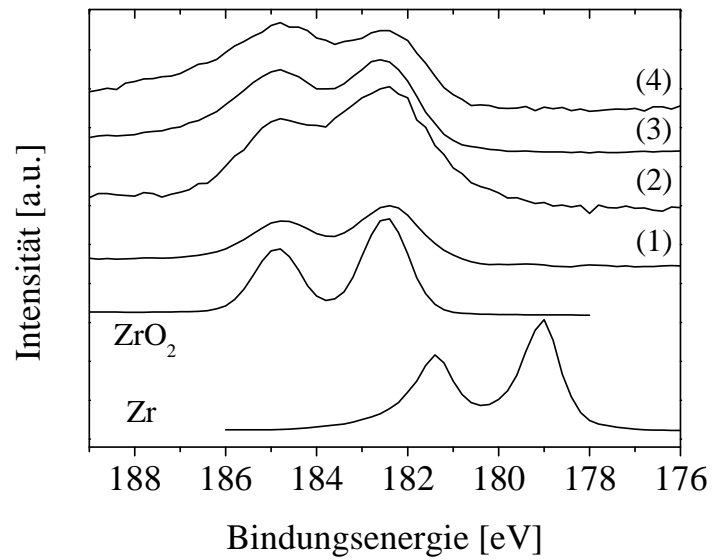


Abbildung 6-11: Vergleich der Zr 3d XPS-Spektren von aktiviertem Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (1), aktiviertem Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> (2), präpariertem Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (3) sowie präpariertem Zr<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub> (4) mit Referenzspektren von Zr bzw. ZrO<sub>2</sub> gemäß [218, 219].

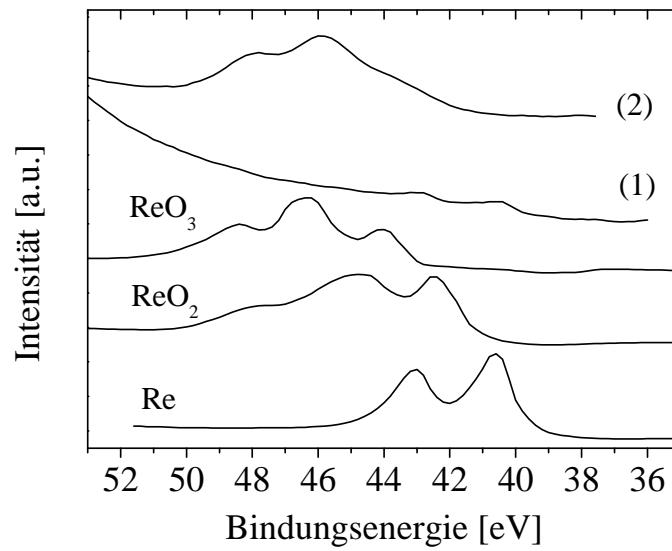


Abbildung 6-12: Vergleich der Re 4f XPS-Spektren von aktiviertem (1) bzw. präpariertem Re<sub>2</sub>Zr<sub>10</sub>Ni<sub>88</sub> (2) mit Referenzspektren von Re, ReO<sub>2</sub> bzw. ReO<sub>3</sub> gemäß [220].

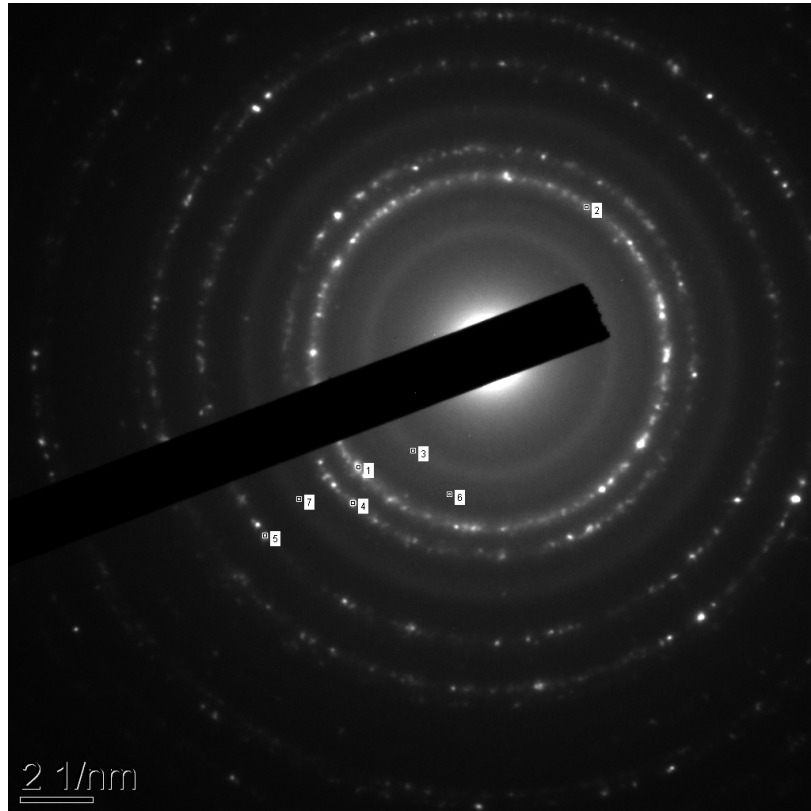
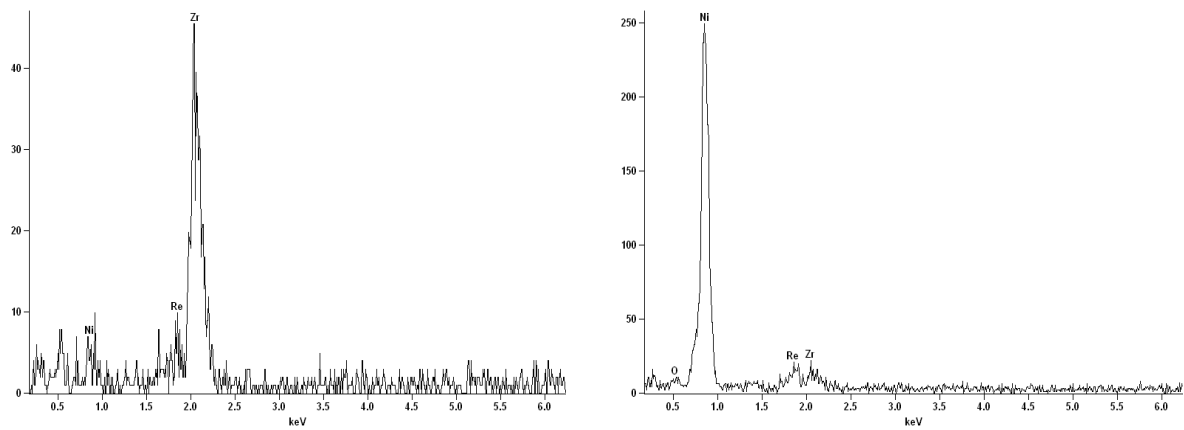


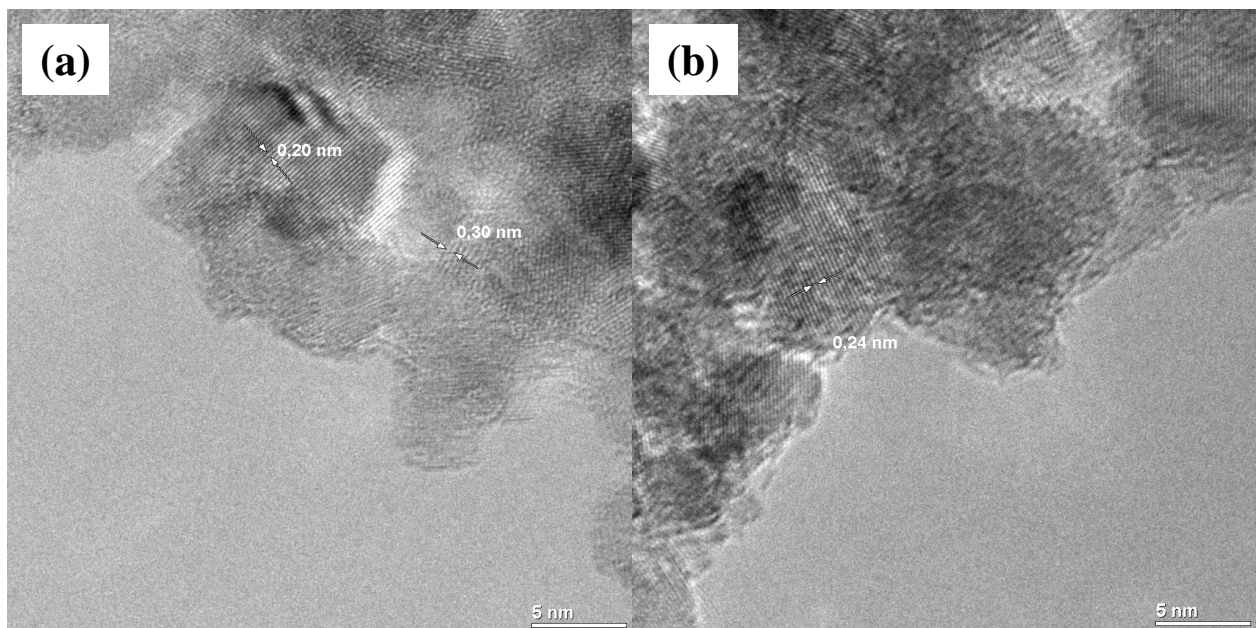
Abbildung 6-13: Elektronenbeugungsdiagramm von  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  im aktivierten Zustand.

Tabelle 6-20: Übersicht über die aus dem Beugungsdiagramm erhaltenen d-Werte sowie deren Zuordnung zu der entsprechenden Ni- bzw.  $\text{ZrO}_2$ -Phase.

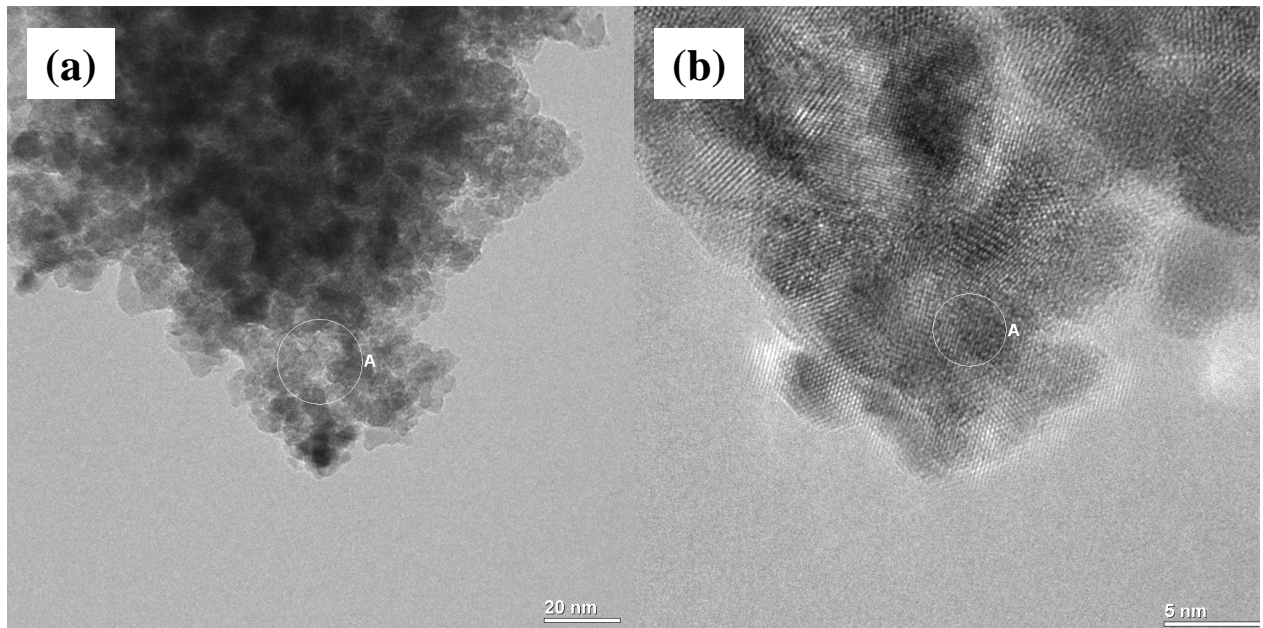
Nummer	d-Wert [nm]	Kristalline Phase	Literaturwert [nm]	Netzebene
1 bzw. 2	0,2072	Ni	0,2035	(111)
3	0,2907	$\text{ZrO}_2$	0,2951	(101)
4	0,1778	Ni	0,1762	(200)
5	0,1246	Ni	0,1246	(220)
6	0,2456	$\text{ZrO}_2$	0,2550	(110)
7	0,1503	$\text{ZrO}_2$	0,1540	(211)



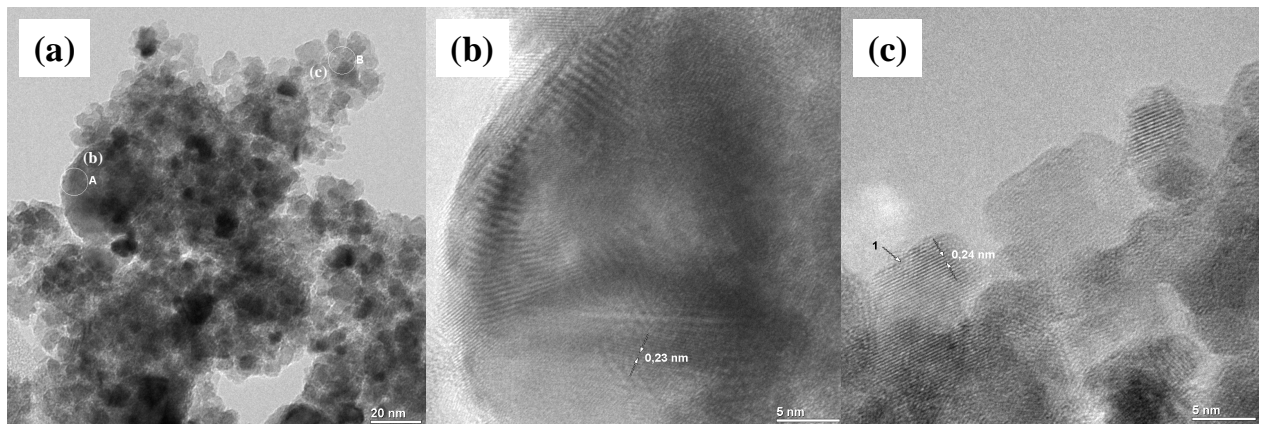
**Abbildung 6-14:** EDX-Spektren von ausgewählten Bereichen von aktiviertem  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  gemäß Abbildung 2-30 (d). Links: Bereich A; rechts: Bereich B.



**Abbildung 6-15:** Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen von  $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}$  (im präparierten Zustand).



**Abbildung 6-16:** TEM-Aufnahmen von  $Zr_{10}Ni_{90}$  (im präparierten Zustand) mit Bild (b) als Ausschnitt von Bild (a). EDX-Analyse: Bereich A in Bild (a): Ni/Zr = 81,40/18,60; Bereich A in Bild (b): Ni/Zr = 81,67/18,33.



**Abbildung 6-17:** TEM-Aufnahmen von  $Zr_{10}Ni_{90}$  (im präparierten Zustand) mit Bild (b) und (c) als Ausschnitt von Bild (a). EDX-Analyse: Bereich A in Bild (a): Ni/Zr = 98,03/1,97; Bereich B in Bild (a): Ni/Zr = 70,98/29,02.