

Untersuchungen zur katalytischen CO₂-Hydrierung in Dreiphasensystemen

Der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. Nat.)

vorgelegt

von M. Sc. Christine J. T. Lange (geb. Klinger)
geboren am 21.08.1991 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Florian Mertens, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. Yvonne Joseph, Freiberg

Tag der Verleihung: 10.03.2023

“Die Realität ist häufig ungenau.”

-Douglas Adams-

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

- M.Sc. Bianca Störr (TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie): Durchführung und Auswertung von Kalibriermessungen am GC
- Sarah Kuß (TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie): Katalysatorsynthese und Durchführung von Messungen zur Charakterisierung in dem Bereich der Variation der Synthese des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators (Kapitel 4.2) und der Katalysatorimmobilisierung (4.3).

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, der 09.12.2022

Christine Lange

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank aussprechen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützten. Vielen Dank für die helfenden Hände, offenen Ohren, ermutigenden Worte und fachlichen Inspirationen.

Die Möglichkeit auf solch einem fachübergreifenden und komplexen Thema wissenschaftlich zu arbeiten, gab mir Professor Florian Mertens. Daher danke ich Ihnen gleich an erster Stelle für Ihr Vertrauen in meine Fähigkeiten und den fachlichen Ideenaustausch.

Vielen Dank auch an Professor Yvonne Joseph für die Bereitschaft und die investierte Zeit zum Sichten und Begutachten dieser Dissertation. Aber auch für die Motivation zur Fertigstellung dieser Arbeit.

Für ihren Rat, ihre Unterstützung bei der Beantragung des Promotionsabschlussstipendiums sowie beim Umgang mit meiner gesundheitlichen Einschränkung gilt Dr. Regina Hüttl mein besonderer Dank.

Für die technische und fachliche Unterstützung möchte ich mich besonders bei Michael Piller, Dr. Andreas Lißner und Dr. Pit Völs bedanken.

Mein Dank gilt auch allen, die Messungen für mich durchführten. Dazu zählen Bianca Störr (TG-DSC), Sybille Koenig (bei BET und Kalibrierungen), Anja Obst und Maik Förste (REM-EDX), Katharina Strecker und Bastian Hansel (ICP-OES) sowie Dr. Pit Völs (XPS).

Sarah Kuß danke ich für die Ergebnisse ihrer Studienarbeit, welche meine eigene Arbeit bereichern.

Ich möchte mich bei allen bedanken, die das Lektorat meiner Arbeit übernahmen. Vielen Dank für die Anregungen, den Feinschliff und für jede einzelne Anmerkung, ohne die meine Arbeit nicht in dieser Form vorliegen würde.

Des Weiteren möchte ich mich beim gesamten Institut für Physikalische Chemie bedanken. Der Zusammenhalt, die gegenseitige Unterstützung, der fachliche Austausch und das bedingungslose Verständnis trugen einen wesentlichen Teil zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Ein herzliches Dankeschön gilt Dr. Kristina Wopat, welche mir die Teilnahme am Erfolgsteam „Junge Frauen an die Spitze“ ermöglichte und somit meine persönliche Weiterentwicklung förderte.

Ein großes Dankeschön geht auch an Andrea Guhl, Friederike Röver und Asol Richter sowie der Steuergruppe von NOWA, für Kaffeetrinken und Gespräche in Zeiten der Isolation, sowie für eure offene Ohren und eure Unterstützung.

Meiner Familie und meiner Schwiegerfamilie danke ich für die Unterstützung beim Streben nach meinen Zielen.

Mein größter Dank gilt jedoch meinem Mann. Stephan, du hast mich in dieser verrückten Zeit nicht nur begleitet, sondern gestärkt, gefordert und mir immer wieder Rückhalt gegeben. Du bereicherst mein Leben und verdrängst alle Zweifel, dafür bin ich dir unglaublich dankbar.

Meine Doktorandenzeit wurde von so vielen tollen Menschen bereichert und begleitet. Ich danke jedem Einzelnen.

Vielen, vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Synthese von Methanol im Gasphasenprozess.....	4
2.1.1	Methanolsynthese aus Synthesegas	4
2.1.2	CO ₂ -Hydrierung zu Methanol.....	8
2.2	Synthese von Methanol in Dreiphasensystemen.....	11
2.2.1	Flüssigphasenmethanolsynthese	12
2.2.2	Methanolsynthese in Alkoholen	13
2.2.3	Methanolsynthese in Aminen.....	15
2.2.4	Methanolsynthese in Amin-Alkoholgemischen	18
2.2.5	Weitere Lösungsmittel für die CO ₂ -Hydrierung.....	20
2.3	Katalysatoren für die Methanolsynthese.....	21
2.3.1	Kupferkatalysatoren.....	21
2.3.2	Alternative Katalysatoren.....	25
2.4	Schlussfolgerungen für die Arbeit	26
3	Experimentelles.....	29
3.1	Katalysatorsynthese.....	30
3.1.1	Synthese kupferbasierter Katalysatoren.....	30
3.1.2	Immobilisierung von kupferbasierten Katalysatoren	31
3.1.3	Synthese silberbasierter Katalysatoren	32
3.2	Charakterisierung der Katalysatoren	33
3.2.1	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit dynamischer Differenzkalorimetrie (TG-DSC).....	33
3.2.2	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	33
3.2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	35
3.2.4	Stickstoffadsorptionsmessungen	35
3.2.5	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)	36
3.2.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	36
3.3	Batchversuche	37
3.3.1	Durchführung im Multiplexreaktorsystem	37
3.3.2	Untersuchung auf Zersetzungs- und Nebenprodukte der Lösungsmittel.....	38

3.3.3	Kalibrierung des Headspace-Gaschromatografen.....	38
3.4	Methanolsynthese bei kontinuierlicher Prozessführung.....	39
3.4.1	Kalibrierung des Gaschromatografen	41
3.4.2	Reduktion im Reaktor KontReak	42
3.4.3	Kontinuierliche Methanolsynthese	42
4	Ergebnisse und Diskussion.....	45
4.1	Untersuchung von Kupferkatalysatoren.....	45
4.1.1	Variation des Trägersystems des Kupferkatalysators	45
4.1.2	Variation der Präparation des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysators	63
4.2	Immobilisierung von Kupferkatalysatoren	80
4.2.1	Al ₂ O ₃ -Kugeln und SiO ₂ -Pellets.....	80
4.2.2	Immobilisierung auf Objektträgern.....	83
4.2.3	Fazit der Immobilisierungsversuche	88
4.3	Untersuchung von Silberkatalysatoren	88
4.4	Untersuchungen zur Flüssigphase im Hinblick auf die CO ₂ -Hydrierung im Dreiphasensystem	96
4.4.1	2-Methylpyridin	97
4.4.2	Tripropylamin (TPA).....	99
4.4.3	1-Hexanol	101
4.4.4	Triproplamin/1-Hexanol	102
4.4.5	CO ₂ -Hydrierung am Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysator in verschiedenen Lösungsmitteln 103	
4.4.6	Fazit.....	105
4.5	Kontinuierliche Prozessführung	106
4.5.1	Vorversuche im kontinuierlichen Gasphasenprozess	107
4.5.2	Vorversuche im KontReak mit TPA	110
4.5.3	CO ₂ -Hydrierung im KontReak mit verschiedenen Lösungsmitteln	113
4.5.4	Vergleich Batchprozess und kontinuierlicher Prozess	116
5	Zusammenfassung und Ausblick	118
6	Abbildungsverzeichnis	130
7	Tabellenverzeichnis	137
8	Anhang.....	139
8.1	Chemikalien und Gase.....	139
8.2	Ergänzende Daten zur Untersuchung von Kupferkatalysatoren.....	140

8.3	Ergänzende Daten Silberkatalysatoren	142
8.3.1	TG-DSC Messungen	142
8.3.2	Untersuchung der Zusammensetzung.....	146
8.3.3	XRD	147
8.4	Ergänzende Daten Immobilisierung.....	150
8.5	CO ₂ -Umsätze der Versuche im KontReak.....	150
8.5.1	Gasphasenprozess.....	150
8.5.2	In TPA.....	151
8.5.3	Variierende Lösungsmittel bei 90 bar, 300 ml/min und 20 µl/min	151
8.6	Kalibrierungen des Gaschromatografen	152

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

BET	Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller
CCT	Clean Coal Technology Program
CCU	Carbon Capture and Utilization, CO ₂ -Abscheidung und Nutzung
CO ₂ BOL	CO ₂ Binding Organic Liquids
DEA	Diethanolamin
DEEA	2-Diethylaminoethanol
DIPEA	Dimethylisopropanolamin
DMIPA	Dimethylisopropanolamin
DSC	Differential Scanning Calorimetry Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EEMPA	N-(2-ethoxyethyl)-3-morpholinopropan-1-amin
EtOH	Ethanol
ICI	Imperial Chemical Industries
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
GC	Gaschromatograf bzw. Gaschromatografie
KontReak	Kontinuierlicher Reaktor, kontinuierliche Anlage im Labormaßstab zur Untersuchung der CO ₂ -Hydrierung im Dreiphasensystem
LDH	Layered Double Hydroxide, Doppelschichthydroxid, hydrotalcitähnliche Verbindung
LPMeOH™	Liquid Phase Methanol Synthesis, Flüssigphasenmethanolsynthese
MDEA	N-Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
MeOH	Methanol
MFC	Mass Flow Controller, Massedurchflussregler
MS	Massenspektrometrie
PrOH	Propanol
PtL	Power to Liquid
REM	Rasterelektronenmikroskopie

1 Einleitung und Zielstellung

RIL	Reversible Ionic Liquids
RWGS	Reverse Wassergas Shift Reaktion
Syngas	Synthesegas
TEA	Triethylamin
TG	Thermogravimetrie
THEED	N, N, N', N'-Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin
TPA	Tripropylamin
TOF	Turnover Frequency
WGS	Wassergas Shift Reaktion oder auch Wassergas Konvertierungsreaktion
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Powder X-ray Diffraction Röntgenpulverdiffraktometrie
A_{BET}	BET-Oberfläche in m^2/g
ΔH	Enthalpie in J
M	Molare Masse in g/mol
m	Masse in g
m/z	Massezahl
n	Stoffmenge in mol
S	Selektivität
SN	Stöchiometriezahl bzw. Synthesegasmodul
t	Zeit
T	Temperatur
V	Volumenstrom in ml/min
p	Druck in bar
X	Umsatz
x	Stoffmengenanteil
Y	Ausbeute
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte in mg/ml

1 Einleitung und Zielstellung

Seit über 30 Jahren wird weltweit der Anstieg der CO₂-Emission beobachtet ^[1]. CO₂ und andere anthropogene Treibhausgase werden größtenteils bei der Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen emittiert und als wesentliche Ursache für die Erderwärmung und den Klimawandel betrachtet. Folglich wird eine Begrenzung der Erderwärmung durch die Senkung der CO₂-Emissionen und durch den Umstieg von fossiler Energie auf erneuerbare Energie angestrebt. Mit der Realisierung eines kompletten Umstieges auf erneuerbare Energien befassten sich bereits einige Studien ^[2,3]. Eine Herausforderung ist dabei die regional und saisonal variierende Verfügbarkeit von Solar- und Windenergie. Daher sind die Entwicklung und die Realisierung von Konzepten zur Speicherung und zum Transport von erneuerbarer Energie erforderlich ^[2,4]. Eine Möglichkeit ist die Umsetzung erneuerbarer elektrischer Energie zu chemischer Energie durch Wasserelektrolyse ^[5]. Der dabei generierte Wasserstoff kann zur katalytischen CO₂-Reduktion und damit zum CO₂-Recycling eingesetzt werden. Nach dem Prinzip der CO₂-Abscheidung und Nutzung (CCU, carbon capture and utilization) ^[6] wird CO₂ zunächst aus Biogas, aus Abgasen von Kraftwerken bzw. aus industriellen Abgasen der Stahl-, Zement- und Kalkherstellung abgeschieden ^[7-11] und anschließend zur Synthese von erneuerbaren Kraftstoffen oder Rohstoffen genutzt ^[12].

Ein Beispiel hierfür ist die katalytische CO₂-Hydrierung zu Methanol ^[7,13-15]. Methanol besitzt im Vergleich zu Wasserstoff eine höhere volumenspezifische Energiedichte und liegt im Gegenteil zum ebenfalls diskutierten Speicherstoff Methan bei Umgebungsbedingungen als Flüssigkeit vor. Daher eignet sich Methanol als Energieträger sowohl zur Langzeitspeicherung als auch zum Transport in existierender Infrastruktur ^[3,14,16,17]. Zusätzlich stellt Methanol eine wichtige Basischemikalie für die Herstellung von Formaldehyd, Essigsäure und Olefinen ^[12,18] dar und findet Anwendung als Kraftstoffzusatz und als Ausgangsstoff für die Herstellung von Alternativkraftstoffen ^[19,20]. Das macht die Synthese von Methanol zu einem zentralen Bestandteil vieler CO₂-Recyclingkonzepte ^[16,21-25].

Heutzutage findet die großtechnische Synthese von Methanol über das Niederdruckverfahren statt. Hierbei wird ein heterogener Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator zur Umsetzung von Synthesegas (Syngas, CO + CO₂ + H₂) bei Temperaturen von 200 – 300 °C und Drücken zwischen 50 und 100 bar eingesetzt ^[26]. Seit über zehn Jahren wird nun auch in Pilotanlagen Methanol durch die katalytische CO₂-Hydrierung hergestellt. Auch bei der CO₂-Hydrierung zu Methanol werden Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren eingesetzt. Diese weisen für die Umsetzung von CO₂ und H₂ zu Methanol eine hohe Turnover Frequency (TOF) und eine Methanolsekktivität von bis zu 99 % auf ^[23]. Als Nebenreaktion tritt hier die reverse Wassergas Shift Reaktion auf, wodurch CO und H₂O als Nebenprodukte gebildet werden ^[27]. Der negative Einfluss des Wassers auf die

1 Einleitung und Zielstellung

Stabilität und Aktivität sind bekannt [28]. Diese sind jedoch auf Grund der Kopräsenz von CO, CO₂ und H₂O und der Einstellung mehrerer chemischer Gleichgewichte komparabel mit der Katalysatorstabilität und -aktivität bei der Methanolsynthese aus Synthesegas [29].

Während in der Industrie nur Gasphasenprozesse Anwendung finden, wird stetig an Konzepten zur Methanolsynthese im Dreiphasenprozess geforscht. Die Flüssigphasenmethanolsynthese (liquid phase methanol synthesis, LPMeOH™) betrachtet zum Beispiel die Synthese von Methanol aus CO-reichem Synthesegas in inerten Kohlenwasserstoffen [30,31]. Die dazugehörigen Arbeiten zeigten die Methanolsynthese an Kupferkatalysatoren im Dreiphasensystem bei 50 bar und zwischen 205 – 250 °C. Die Flüssigphase besitzt eine gute Wärmeleitungseffizienz, wodurch sie die Prozesstemperatur während der exothermen Methanolbildungsreaktion stabilisiert. Dies führt zu einer längerfristigen Aktivität des Katalysators und zu geringeren Investitions- und Prozesskosten bei der großtechnischen Realisierung. [32]

Bei der Niedertemperaturmethanolsynthese wird die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol an Kupferkatalysatoren in Alkoholen durchgeführt. Die Hydroxygruppe aktiviert das thermodynamisch stabile CO₂-Molekül durch Bildung einer Carbonatspezies, sodass die Methanolsynthese bereits bei 125 °C und 50 bar realisierbar ist [33,34].

Im Zusammenhang mit den Konzepten zu CCU wurde die Verwendung von CO₂-Fangreagenzien im Dreiphasenprozess zur Methanolsynthese untersucht, um die energieaufwendige CO₂-Desorption zu umgehen bzw. diese an die exotherme Hydrierung zu koppeln [35]. Begonnen mit Diethylethanolamin (DEEA) wurde die CO₂-Hydrierung zu Methanol in verschiedenen tertiären Aminen getestet [36]. Die Batchversuche wurden in Autoklaven mit kupferbasierten Katalysatoren bei 100 bar (H₂:CO₂ = 4) und 170 °C durchgeführt [35–37]. Mit Triethylamin (TEA) wurde gezeigt, dass ein Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator mit 10 % Mangan zu einer Verbesserung der Methanolausbeute bei der CO₂-Hydrierung führt. Das Konzept zur integrierten CO₂-Absorption und CO₂-Hydrierung konnte mit Tripropylamin (TPA) erfolgreich in eine kontinuierlich arbeitende Technikumsanlage mit einem Dreiphasenreaktor übertragen werden [38]. Weitere Untersuchungen betrachteten neben tertiären Aminen auch Amin-Alkohol-Gemische zur integrierten CO₂-Abscheidung und Nutzung [39,40]. Die entsprechenden Batchversuche fanden zwischen 120 und 170 °C bei 60 bar (H₂:CO₂ = 2:1) statt. Die niedrigeren Reaktionstemperaturen von ≤ 200 °C im Dreiphasenprozess wirken sich auf Grund der Reaktionskinetik positiv auf die CO₂- und CO-Hydrierung und somit auf die Methanolausbeute aus.

1 Einleitung und Zielstellung

In dieser Arbeit wird die Methanolsynthese durch zur CO₂-Hydrierung in Dreiphasensystemen untersucht, mit dem Ziel ein effizientes Verfahren bei hohen Reaktionsdrücken und niedrigen Reaktionstemperaturen zu entwickeln. Aus den bisherigen Studien zur integrierten CO₂-Absorption und -Hydrierung ließen sich Optimierungsmöglichkeiten für die Methanolsynthese in Dreiphasensystemen ableiten. Diese umfassen das Katalysatorsystem, das Lösungsmittel sowie die Prozessbedingungen, wie Temperatur und Volumenstrom des Eduktgases, bei kontinuierlicher Prozessführung. Die Durchführung der Methanolsynthese im Lösungsmittel und bei Temperaturen < 200 °C macht die Suche nach neuen aktiven und stabilen Katalysatoren notwendig und somit zu einem zentralen Bestandteil dieser Arbeit. Hierfür werden 15 Katalysatorsysteme synthetisiert, charakterisiert und in TEA auf Aktivität gescreent. Es werde Versuche zur Immobilisierung von Kupferkatalysatoren durchgeführt, mit dem Ziel selbstsynthetisierte Katalysatorsysteme im kontinuierlichen Prozess zu untersuchen.

Im Batchversuch und im kontinuierlichen Prozess werden neue geeignete Lösungsmittel gesucht. Für die Durchführung kontinuierlicher Dreiphasenprozesse wird eine Anlage entwickelt und in Betrieb genommen. Die Anlage mit Rieselbettreaktor (KontReak) ermöglicht die Durchführung der CO₂-Hydrierung sowohl im Gasphasen- als auch im Dreiphasenprozess. Hier wird der Einfluss von Druck, Temperatur und Volumenstrom des Eduktgasgemisches sowie des Lösungsmittels auf die Methanolausbeute untersucht.

2 Grundlagen

An der Synthese von Methanol wird seit über einem Jahrhundert geforscht. Ursprünglich konzentrierte sich die Entwicklung von Prozessen und Katalysatoren dabei auf die Methanolsynthese aus Synthesegas. Auf Grund verschiedener Konzepte der nachhaltigen Chemie wie Power-to-Liquid (PtL) und carbon capture and utilization (CCU) rückte die CO₂-Hydrierung zu Methanol in den Fokus ^[21]. Während die großtechnischen Verfahren zur Methanolsynthese allesamt Gasphasenprozesse sind, wird in der Forschung auch die Methanolsynthese in Dreiphasensystemen untersucht. Daraus resultieren Forschungsarbeiten zur Synthese von Methanol in inerten Lösungsmitteln ^[41,42] und zu Niedertemperaturverfahren in Alkoholen ^[43–45] sowie erste Betrachtungen der integrierten CO₂-Abtrennung und Hydrierung zu Methanol mit Aminen ^[35] und Amin-Alkoholgemischen ^[39,40].

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Verfahren vorgestellt und im Hinblick auf Prozessparameter, Reaktoren, Katalysatoren, Reaktanden und chemischer Reaktionen näher betrachtet. Hierbei sind die Ausführungen zu den Katalysatoren für die Methanolsynthese sowie zu der CO₂-Hydrierung in Aminen und Amin-Alkohol-Gemischen von besonderer Bedeutung, da sie den Ausgangspunkt dieser Arbeit bilden ^[35–40].

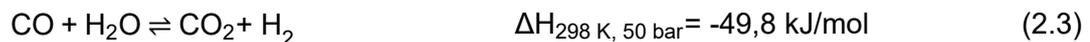
2.1 Synthese von Methanol im Gasphasenprozess

2.1.1 Methanolsynthese aus Synthesegas

Im Jahr 1905 stellte Paul Sabatier den ersten Syntheseweg für die Herstellung von Methanol über die Hydrierung von Kohlenstoffmonooxid vor. Die BASF SE entwickelte daraus ein Verfahren, welches ab 1923 in Leuna zur großtechnischen Methanolproduktion genutzt wurde. Dieses Verfahren ist heute als Hochdruckverfahren bekannt, da es bei Drücken von 250 -350 bar abläuft. Für die Umsetzung des Synthesegases zu Methanol wurde ein thermisch stabiler ZnO/Cr₂O₃-Katalysator eingesetzt, welcher im Vergleich zum kupferbasierten Methanolsynthesekatalysator weniger empfindlich gegenüber Kontaktgiften wie Schwefel und Chlor ist. Auf Grund der geringen katalytische Aktivität des ZnO/Cr₂O₃-Systems wurden beim Hochdruckverfahren hohe Prozesstemperaturen von 300 - 400 °C benötigt.

2 Grundlagen

Die Reduzierung von Kontaktgiften im Synthesegas durch die Entschwefelung oder durch die Herstellung aus schwefelfreiem Erdgas ermöglichte die Verwendung des empfindlicheren Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators. Auf Grundlage der höheren katalytischen Aktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃-Systems entwickelte Imperial Chemical Industries (ICI) das Niederdruckverfahren^[46]. Dieses erzielt bereits bei Drücken zwischen 50 und 100 bar hohe Reaktionsraten und hohe Methanolausbeuten^[46]. Bei beiden Verfahren wird CO-reiches Synthesegas (Syngas) zur Herstellung von Methanol eingesetzt. Die folgenden Reaktionsgleichungen stellen die Umsetzung der Kohlenstoffoxide mit Wasserstoff zu Methanol dar^[47]:



Neben der CO-Hydrierung (Gleichung 2.1) und der CO₂-Hydrierung (Gleichung 2.2) läuft hierbei auch die Wassergas-Shift Reaktion (Gleichung 2.3) ab. Die Umsetzungen (2.1) und (2.2) sind mit einer Volumenabnahme verbunden. Nach dem Prinzip von Le Chatelier und Braun führt somit eine Druckerhöhung zur Steigerung der Methanolausbeute. Des Weiteren ist die Methanolsynthese eine exotherme Reaktion, wodurch sich niedrige Reaktions-temperaturen positiv auf die Methanolausbeute auswirken. Jedoch müssen mindestens 250 °C vorliegen, damit der Katalysator katalytisch aktiv ist.

Heutzutage werden weltweit hauptsächlich zwei Prozesse für die Methanolsynthese eingesetzt. Beide beruhen grundsätzlich auf dem Niederdruckverfahren, unterscheiden sich aber in der Prozessführung bzw. dem eingesetzten Reaktor. Beim quasi-isothermen Lurgi-Prozess wird ein vertikaler Rohrbündelreaktor mit Siedewasserkühlung genutzt. 27 % des produzierten Methanols werden weltweit über diesen Prozess dargestellt. Weitere 60 % des Methanols werden durch den adiabatischen ICI-Prozess produziert. Hierbei kommen Quench-Reaktoren zum Einsatz. Das geschichtete Katalysatorbett wird durch die Zuführung von kaltem Synthesegas gekühlt^[46].

Ein Großteil des eingesetzten Synthesegases wird durch die Dampfreformierung und die partielle Oxidation von Erdgas gewonnen. Ein kleinerer aber zunehmender Anteil wird durch die Kohlevergasung gewonnen. Unabhängig davon setzt es sich stets aus CO, CO₂ und H₂ zusammen. Die genaue Zusammensetzung des Synthesegases spielt für die Methanolsynthese eine wichtige Rolle.

2 Grundlagen

Es zeigte sich, dass die Stöchiometriezahl (SN oder auch Synthesegasmodul, siehe Gleichung 2.4) zwischen 2,05 – 2,10 liegen sollte [48]. Zudem sollten mindestens 2,5 Vol-% CO₂ im Synthesegas vorliegen [7,23,48].

$$SN = \frac{n_{H_2O} - n_{CO_2}}{n_{CO} + n_{CO_2}} \quad (2.4)$$

Zur kinetischen Interpretation der Methanolsynthese bestehen im Wesentlichen vier kinetischen Modelle, welche auf den folgenden Annahmen beruhen:

- 1) CO und CO₂ dienen als Kohlenstoffquellen für die Methanolsynthese und die reverse Wassergas Shift Reaktion wird berücksichtigt [49–51].
- 2) CO und CO₂ dienen als Kohlenstoffquellen für die Methanolsynthese. Die reverse Wassergas Shift Reaktion wird nicht berücksichtigt und es findet keine direkte Umsetzung von CO₂ zu CO statt [52].
- 3) CO₂ dient als alleinige Kohlenstoffquelle für die Methanolsynthese [53].
- 4) CO dient als alleinige Kohlenstoffquelle für die Methanolsynthese [54].

Diese Modelle wurden mittels experimenteller Daten gefittet. Dafür wurden experimentelle Datensätze herangezogen, um die Parameterwerte der Modelle abzuschätzen. Daraus resultiert eine optimale Anpassung der Modelle auf die Temperatur- und Druckbereiche der experimentellen Daten. Abbildung 1 zeigt eine Übersicht der Temperatur- und Druckbereiche der experimentellen Daten, welche zur Anpassung der kinetischen Modelle für die Methanolsynthese herangezogen wurden.

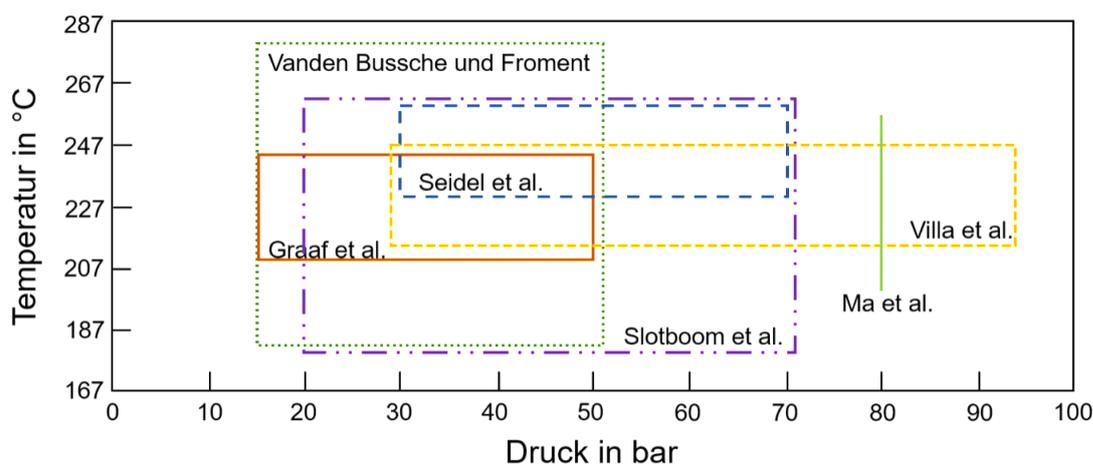


Abbildung 1: Zusammenfassende Darstellung des Temperatur- und Druckbereiches der Experimente, welche zur Anpassung der kinetischen Modelle von Graaf et al. [51], Van den Bussche und Froment [53], Seidel et al. [50], Ma et al. [52], Villa et al. [54] und Slotboom et al. [29] herangezogen wurden (nach [29]).

2 Grundlagen

Dem entsprechend zeigt die zusammenfassende Darstellung der kinetischen Modelle im Temperatur-Druck-Diagramm ihren Geltungsbereich. Fünf von sieben Modellen können demnach bei Temperaturen von 230 – 245 °C und Drücken von 30 – 50 bar herangezogen werden. Bislang decken nur die kinetischen Modelle von Ma und Villa den Druckbereich > 70 bar ab. Jedoch entspricht keines dieser beiden Modelle dem aktuellen Kenntnisstand [29]. Im Hinblick auf die Methanolsynthese bei thermodynamisch und reaktionskinetisch günstigen Bedingungen ist jedoch auch der Bereich von < 200 °C und >70 bar von Interesse.

Die wesentliche Rolle von CO₂ für die Methanolsynthese wurde erstmals 1987 mittels Isotopenmarkierung nachgewiesen [55]. Diese zeigte, dass sich im gebildeten Methanol zu einem großen Teil Kohlenstoffatome des CO₂ wiederfinden. Dafür gibt es zwei mögliche Reaktionswege. Zum einen die direkte CO₂-Hydrierung, welche bis zu 20 Mal schneller abläuft als die CO-Hydrierung (siehe auch Kapitel 2.1.2) [19]. Zum anderen ist die Umsetzung von CO₂ zu CO und dessen stufenweise Hydrierung zu berücksichtigen [16]. Der entsprechende Reaktionsweg ist folgend in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

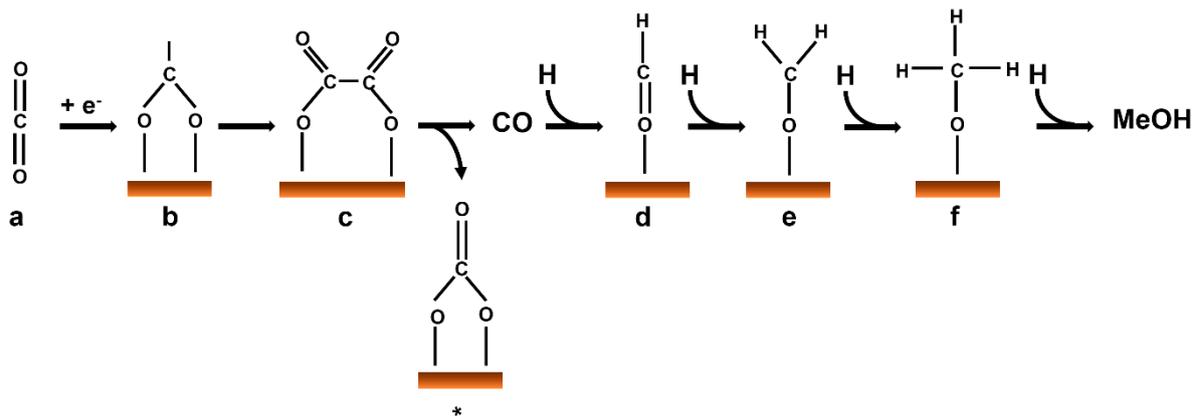


Abbildung 2: Schematische Darstellung der CO Hydrierung zu Methanol mit Kohlenstoffatom von CO₂ am Kupferkatalysator (nach [16]). Durch Aktivierung des CO₂ (a) zum Carboxylat (b), welches anschließend zum Oxalat (c) dimerisiert wird unter Abspaltung eines Carbonats (*) CO gebildet. Dieses wird durch Hydrierung schließlich zu Methanol umgesetzt.

Nach Aktivierung des Kohlenstoffdioxids (a) liegt dieses als Carboxylat (b) an der Oberfläche des Katalysators vor. Dieses wird durch Dimerisierung zu Oxalat (c) umgesetzt. An oxophilen Metallen wie Kupfer kann das Oxalat anschließend zu CO und Carbonat (*) zerfallen. Durch die Anwesenheit von Wasserstoff wird das CO stufenweise hydriert zu H-CO (d), H₂-CO (e) und Methoxy (f), welches dann zu Methanol reagiert. [16]

2.1.2 CO₂-Hydrierung zu Methanol

Die direkte Abscheidung und Nutzung von Kohlenstoff ist ein vielversprechendes Konzept zur Minderung der CO₂-Emission durch Recycling [12,21,25]. Die CO₂-Hydrierung zu Methanol ist bedeutend für die chemische Speicherung erneuerbarer Energie [16,56]. CO₂ ist jedoch hoch oxidiert, thermodynamisch stabil und besitzt daher eine geringe Reaktivität. Zur Aktivierung des CO₂ ist die Erhöhung der Reaktionstemperatur notwendig [57]. Eine schematische Darstellung der zwei Reaktionswege der CO₂-Hydrierung am Kupferkatalysator ist in Abbildung 3 dargestellt.

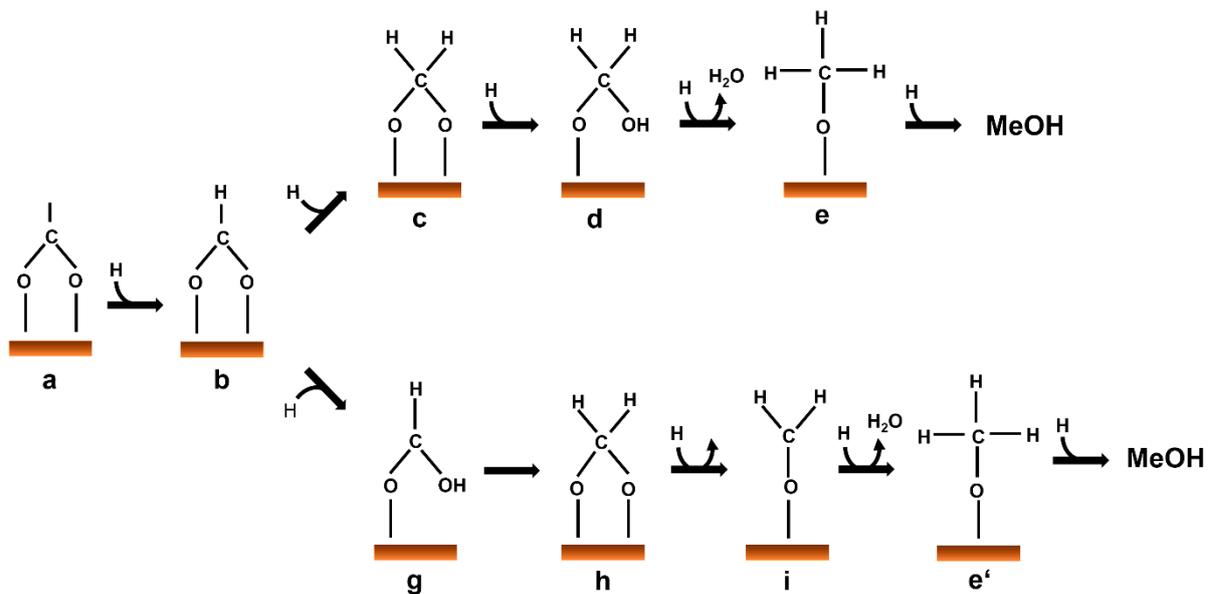


Abbildung 3: Schematische Darstellung der CO₂-Hydrierung am Kupferkatalysator. Nach Aktivierung des CO₂ liegt ein Carboxylat (a) an der Kupferoberfläche vor. Dies wird anschließend zu Formiat (b) hydriert. Beginnend mit der Hydrierung am Kohlenstoff (c, d) bzw. am Sauerstoff (g, h, i) wird das Formiat bei Anwesenheit von Wasserstoff schrittweise zu Methoxy (g, e bzw. e') umgesetzt, welches anschließend zu Methanol reagiert. (nach [16])

Durch Aktivierung des CO₂ bildet sich an der Kupferoberfläche ein Carboxylat (a), welches zu Formiat (b) hydriert wird. Darauffolgend kann die Kohlenstoffhydrierung (c-e) oder die Sauerstoffhydrierung (g-e') stattfinden, wodurch Methoxy (e bzw. e') entsteht, welches anschließend zu Methanol reagiert.

Neben der CO₂-Hydrierung zu Methanol tritt auch die reverse Wassergas Shift Reaktion (RWGS) auf. Dabei wird CO₂ mit H₂ zu CO und Wasser umgesetzt (siehe Gleichung 2.5). Durch Hydrierung wird aus dem generierten CO auch Methanol gebildet.



2 Grundlagen

Die CO_2 -Hydrierung zu Methanol sowie die RWGS laufen konkurrierend ab, da beide Reaktionen die gleichen Edukte nutzen. Die RWGS führt dadurch zu einer geminderten Bildung von Methanol und zum zusätzlichen Verbrauch von Wasserstoff [57]. Da die RWGS endotherm ist, wird sie im Gegensatz zur CO_2 -Hydrierung durch höhere Reaktionstemperaturen begünstigt.

Thermodynamische Berechnungen des CO_2 -Umsatz und der Methanolsekktivität zeigten, dass ein erhöhter Anteil an Wasserstoff im Gasstrom ($\text{H}_2:\text{CO}_2$) Umsatz und Selektivität verbessert [58]. Die entsprechenden grafischen Darstellungen der ermittelten Zusammenhänge von CO_2 -Umsatz und Methanolsekktivität in Abhängigkeit von Temperatur und Druck bei verschiedenen $\text{H}_2:\text{CO}_2$ Verhältnissen ist in Abbildung 4 dargestellt.

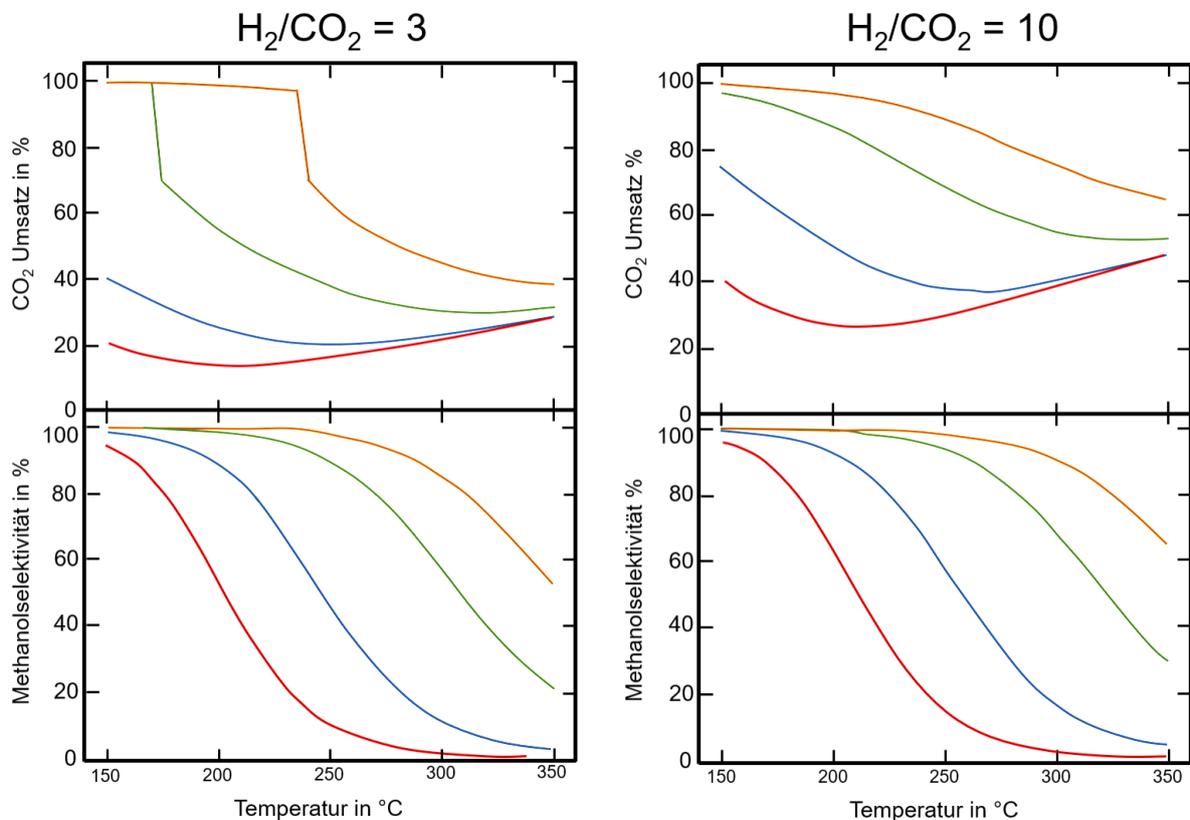


Abbildung 4: Verlauf des CO_2 -Umsatzes und der Methanolsekktivität im thermodynamischen Gleichgewicht bei Temperaturen von 150 – 350 °C und Drücken von (rot) 10 bar (blau) 30 bar (grün) 100 bar (orange) 200 bar. Das anfängliche $\text{H}_2:\text{CO}_2$ Verhältnis beträgt links 1:3 und rechts 1:10 (nach [58]).

Hierbei zeigt sich deutlich der Vorteil hohen Druckes auf die Methanolsekktivität und den CO_2 -Umsatz [59]. Bereits bei einem H_2 zu CO_2 Verhältnis von 3:1 ergibt sich bei einem Druck von 200 bar ein großer Temperaturbereich (von 150 °C bis ca. 240 °C) in dem sowohl eine hohe Methanolsekktivität als auch ein hoher CO_2 -Umsatz auftreten, als bei geringerem Druck. Das stufenartige Absenken des CO_2 -Umsatzes bei ca. 170 °C (100 bar) und 240 °C mit

2 Grundlagen

zunehmender Reaktionstemperatur ist auf das Verdampfen des generierten Methanols zurückzuführen ^[60]. Für höhere Temperaturen resultiert daraus die thermodynamische Betrachtung einer reinen Gasphasenreaktion. Des Weiteren ist die Verbesserung des CO₂-Umsatzes und der Methanolsekktivität mit der Erhöhung des H₂ zu CO₂ Verhältnis zu erkennen. Sodass theoretisch bereits bei 100 bar und bei Temperaturen bis zu ca. 210 °C 100 % Methanolsektivität und etwa 90 %CO₂-Umsatz erreicht werden können ^[61].

Für die CO₂-Hydrierung zu Methanol sind bereits verschiedene Pilotanlagen in Betrieb. Die in Deutschland entwickelten Demonstrationsanlagen beruhen auf dem Lurgi-Verfahren. In einem Durchlauf wird frisches Synthesegas über einen Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator in einem adiabaten Festbettreaktor bei Reaktionstemperaturen von 240 – 280 °C und 80 bar geleitet. Dabei ist nur ein geringer Temperaturanstieg durch paralleles Ablaufen der Methanolbildungsreaktion und der Wassergas Shift Reaktion zu beobachten. Anschließend wird das Produktgas in einen isothermen Methanolreaktor mit 78 bar und 270 °C geleitet. Hier wird die Reaktionswärme abgeführt und das unreaktierte Synthesegas recycelt ^[7]. Mit dem einstufigen RITE Verfahren von 1996 wurde eine Pilotanlage entwickelt, welche bei 250 °C und 50 bar ca. 18,25 t Methanol pro Jahr produziert.

Seit 2010 wird zudem der Prozess von Mitsui zur Methanolherstellung aus CO₂ in einer Pilotanlage in Osaka angewandt ^[62]. Das bevorzugte H₂:CO₂ Verhältnis liegt zwischen 4,0 und 5,0 ^[63]. Der dafür notwendige Wasserstoff wird aus der nahegelegenen Ethylenoxid-Anlage bezogen. Mit einem speziell für diese Anwendung entwickelten Katalysator werden ca. 100 t/a Methanol produziert.^[7] Im Jahr 2012 wurde in Island eine der ersten kommerziellen Anlagen zur Methanolsynthese aus CO₂ in Betrieb genommen. Carbon Recycling International betreibt die Anlage (George Olah Renewable Methanol Plant) mit Wasserstoff, welcher durch Wasserelektrolyse hergestellt wird und mit CO₂ aus dem angrenzend Geothermiekraftwerk umgesetzt wird ^[64]. Das CO₂ wird durch Aminwäsche mit Methyldiethanolamin abgetrennt. Zunächst wurden so jährlich 1300 t Methanol pro Jahr produziert. Seit 2015 wurde die jährliche Methanolproduktionsrate auf 4000 t/a gesteigert.

Die neueste Anlage zur Methanolsynthese aus CO₂ und H₂ wurde im Oktober 2022 in Anyang (China) in Betrieb genommen. Sie kann pro Jahr bis zu 160.000 t emittiertes CO₂ in bis zu 110.000 t Methanol umsetzen.

2.2 Synthese von Methanol in Dreiphasensystemen

Die Synthese von Methanol ist sowohl bei der CO- als auch bei der CO₂-Hydrierung exotherm. Die entstehende Reaktionswärme führt an den aktiven Zentren des Katalysators zu Hot Spots, welche eine Sinterung und folglich die Desaktivierung des Katalysators bewirken. Durch Verwendung einer flüssigen Phase mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit als Gas, wird die Reaktionswärme besser vom Katalysator abgeführt und die Prozessführung durch die Stabilisierung und die Regulierung der Prozess Temperatur optimiert. Eine Übersicht über die verschiedenen Flüssigphasen, welche bereits zur Methanolsynthese im Dreiphasensystem eingesetzt wurden, ist in Abbildung 5 dargestellt.

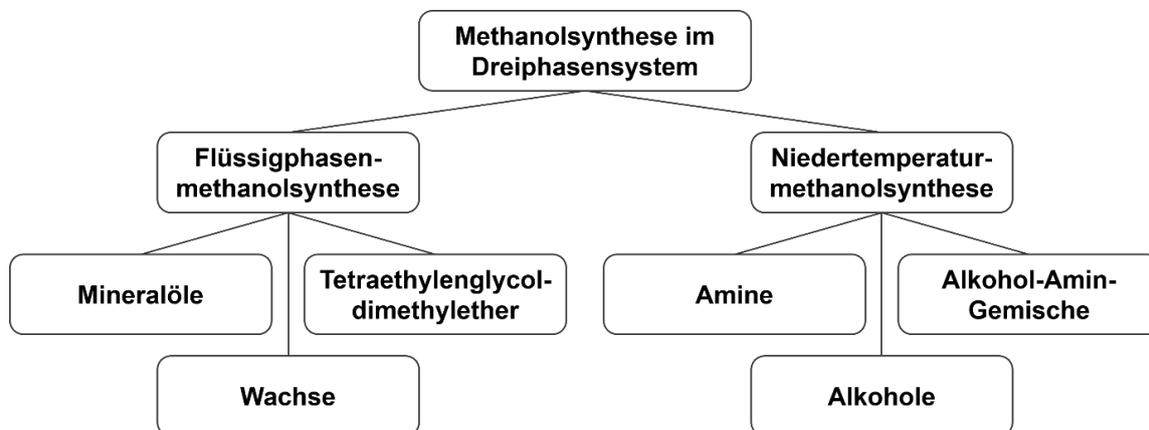


Abbildung 5: Übersicht der untersuchten Dreiphasensysteme und der dafür eingesetzten Flüssigphasen.

Während bei der Verwendung inerte Flüssigphasen die Stabilisierung der Prozess Temperatur und die Vermeidung der Katalysator desaktivierung im Fokus steht und typische Prozess Temperaturen hier zwischen 200 °C und 250 °C liegen, ermöglicht die Verwendung von Alkoholen, Aminen und Amin-Alkoholgemischen die Entwicklung eines Niedertemperaturverfahrens. Unter milderen Prozessbedingungen, insbesondere geringeren Temperaturen, konnten hier vielversprechende CO₂-Umsätze und Methanolausbeuten erzielt werden. Bei dem Screening nach neuen geeigneten Flüssigphasen für die Dreiphasenmethanolsynthese sind CO₂-Absorbentien besonders interessant, da diese die Realisierung eines Verfahrens zur integrierten CO₂-Gewinnung und Methanolsynthese und das Umgehen einer energieaufwendigen CO₂-Desorption ermöglichen.

Neben den drei Phasen, fest (Katalysator), flüssig (Lösungsmittel) und gasförmig (H₂:CO₂) beeinflussen die Prozessparameter wie Temperatur und Druck sowie die Prozessführung den Umsatz, die Ausbeute und die Selektivität wesentlich.

Während Batchversuche zur Methanolsynthese in Dreiphasensystemen vorwiegend in Autoklaven durchgeführt werden, welche hierbei als Suspensionsreaktoren fungieren, kommen für kontinuierliche Dreiphasenprozesse zwei verschiedene Reaktortypen zur Anwendung, Suspensions- und Festbettreaktoren [65].

2.2.1 Flüssigphasenmethanolsynthese

In den siebziger Jahren entwickelte Chem Systems, Inc. eine Dreiphasenmethanolsynthese. Im Rahmen des Clean Coal Technology Programms (CCT), welches in den achtziger Jahren das US-Department of Energy und die Industrie förderte, wurde die Umsetzung CO-reichen Synthesegases aus der Kohlevergasung zu Methanol intensiver untersucht und als Flüssigphasenmethanolsynthese (liquid phase methanol synthesis, LPMeOH™) etabliert. Typische Prozesstemperaturen liegen hier zwischen 205 und 250 °C. Zur Durchführung der Methanolsynthese im Dreiphasensystem werden Blasensäulenreaktoren und Rieselbettreaktoren zur Realisierung einer kontinuierlichen Prozessführung eingesetzt [66]. Im Blasensäulenreaktor wird der fein gemahlene Katalysator dispergiert und das Eduktgas löst sich beim Durchströmen der Flüssigphase ein. Beim Rieselbettreaktor wird der Katalysator als Festbett vorgegeben und die Flüssigkeit sowie das Eduktgas strömen über das Katalysatorbett. Unabhängig vom Reaktor diffundiert das Eduktgas durch die flüssige Phase zur Katalysatoroberfläche, wo dann die Methanolsynthese abläuft. Die Flüssigphase besteht aus inerten Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölen, Paraffinölen, Wachsen oder auch Kombinationen aus Paraffinöl und Tetraethylenglycoldimethylether (TEGDME) [67]. Die Prozessführung im Flüssigphasenreaktor ermöglicht eine bessere Temperaturkontrolle und Temperaturregulierung durch die hohe Wärmeleitungseffizienz der Flüssigphase. Die Temperaturkontrolle am Katalysator ist substanziell zur Vermeidung der Katalysator-desaktivierung auf Grund von Hot Spots während der exothermen Methanolsynthese und der daraus resultierenden Sinterung [68]. Der optimierte Wärmeaustausch verspricht die Senkung von Investitions- und Betriebskosten bei Steigerung des Kohlenstoffumsatzes pro Durchgang. Umfangreiche Untersuchungen zu verschiedenen Flüssigphasen, Katalysatoren, Eduktgaszusammensetzungen und Prozessen [69] wurden zur Flüssigphasenmethanolsynthese durchgeführt. Zunächst wurden verschiedene kommerzielle Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren betrachtet [70]. Das fehlende Wissen über ihre Synthese, Morphologie und exakte Zusammensetzung ließ jedoch keine Rückschlüsse auf Zusammenhänge bzgl. Aktivität und Katalysatoreigenschaften zu.

Später folgten umfangreiche Studien zur Katalysatorsynthese, der Calcinierung ^[41] und der Reduktion von Katalysatoren ^[71]. Die Ergebnisse lieferten essentielle Einblicke in deren Bedeutung für die Anpassung der Katalysatoren an den Einsatz in der Flüssigphasenmethanolsynthese. Die Aktivitätsuntersuchungen der neuen Katalysatoren fanden in Form von Batchexperimenten in Autoklaven statt.

Für die Flüssigphasenmethanolsynthese wurde gezeigt, dass der Umsatz stark von der CO₂-Konzentration abhängt. Die optimale Konzentration variiert dabei mit der Raumgeschwindigkeit und der Prozesstemperatur. Die optimale CO₂-Konzentration steigt mit zunehmender Temperatur und abnehmender Raumgeschwindigkeit.

Eine Demonstrationsanlage von „Eastman Chemical Company’s chemicals-from-coal complex“ in Kingsport, Tennessee (USA) wurde 1997 fertig gestellt. An dieser wurde die Einspeißung von Synthesegasströmen verschiedener Zusammensetzung in den Prozess sowie die anschließende Nutzung des produzierten Methanols als Rohstoff weitere Prozesse demonstriert werden. ^[42]

2.2.2 Methanolsynthese in Alkoholen

Der erste Prozess für die Methanolsynthese aus Synthesegas in einer flüssigen Phase aus Methanol oder Alkylformiaten wurde bereits im Jahr 1990 patentiert ^[72]. Rund zehn Jahre später entwickelten Tsubaki und Kollegen eine neue Methode zur Niedertemperaturmethanolsynthese in Alkoholen ^[33]. Diese erwies sich als weniger sensitiv gegenüber Wasser und CO₂ als die bis dahin bekannte Niedertemperaturmethanolsynthese in Alkoxiden an Nickel- bzw. Kupferkatalysatoren ^[73–75].

Die Batchversuche wurden mit Synthesegas (CO/CO₂/H₂ = 30/5/65), bei 170 °C und 55 bar mit einem Kupferkatalysator durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die CO-Hydrierung in Alkoholen (ROH) am Kupferkatalysator über einen vom Gasphasenprozess abweichenden Reaktionsweg abläuft (vgl. Gleichung 2.6 – 2,11).



2 Grundlagen



Hierbei wird zunächst aus CO und Wasser über die Wassergas Shift Reaktion CO₂ und H₂ gebildet. An der aktiven Spezies (Cu) des Kupferkatalysators wird anschließend das gebildete CO₂ mit Wasserstoff zu Formiat umgesetzt. Dieses wird an sauren Katalysatoren bereits bei geringen Temperaturen mit einem Alkohol zu Ameisensäurealkylester verestert. Ameisensäurealkylester, wie Ameisensäureethylester bei Verwendung von Ethanol (EtOH), ist ein Intermediat, welches in verschiedenen Untersuchungen nachgewiesen wurde [76]. Im letzten Schritt (Gleichung 2.9) wird der Ameisensäurealkylester durch Hydrierung zu Alkohol und Methanol umgesetzt wird. Dieser Reaktionsschritt ist bereits aus der Methode zur Produktion von Methanol aus Ameisensäurealkylestern bekannt, welche im Jahr 1919 von Jens Anton Christiansen patentiert wurde [77]. In der Industrie wird diese Reaktion bei 170 °C und 30 bar an Feststoffkatalysatoren durchgeführt. Durch die Bildung von Wasser wird die aktive Spezies anschließend wieder frei (Gleichung 2.10). [33,78,79]

Mit Batchexperimenten wurden verschiedene Alkohole im Hinblick auf die resultierende Methanolausbeute untersucht. Dabei zeigte sich eine Abnahme der Methanolausbeute bei Verwendung der Alkohole in folgender Reihenfolge: Ethanol > 1-Propanol > 1-Butanol > 1-Pentanol > 1-Hexanol, d. h. mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen des Alkohols [80]. Zudem erwiesen sich verzweigte Alkohole als weniger geeignet auf Grund ihrer sterischen Hinderung beim nucleophilen Angriff (Gleichung 2.8) [33].

Wie Studien zur CO₂-Hydrierung mittels Niedertemperaturmethanolsynthese in Alkoholen zeigten, kann die Bildung des Ameisensäurealkylesters als Intermediat auch hier beobachtet werden [33,81]. Der Reaktionsweg beginnend bei Gleichung 2.7 bis zu Gleichung 2.11 wird daher auch für die CO₂-Hydrierung angenommen. Untersuchungen verschiedener Kupfer- und Palladium-Kupfer-Katalysatoren bei 30 bar zeigten, dass der Cu/ZnO-Katalysator sowie der Cu/Cr₂O₃-Katalysator den besten CO₂-Umsatz und die höchste Methanolsekktivität mit bis zu 73,3 % aufweist [81]. Zudem sind bei der CO₂-Hydrierung in Alkoholen geringere Prozesstemperaturen notwendig. Im Gegensatz zum Gasphasenprozess bei 210 °C, läuft die Niedertemperaturmethanolsynthese in Alkoholen bereits bei 150 °C ab [33,81]. Zeng und Kollegen zeigten den direkt proportionalen Einfluss des H₂:CO₂ Verhältnisses auf die Methanolausbeute [82].

2 Grundlagen

Zur Untersuchung des Katalysatorlebenszyklus wurde die kontinuierliche Niedertemperaturmethanolsynthese in Alkoholen im Semibatch Durchlaufreaktor durchgeführt (siehe Abbildung 6) [83,84].

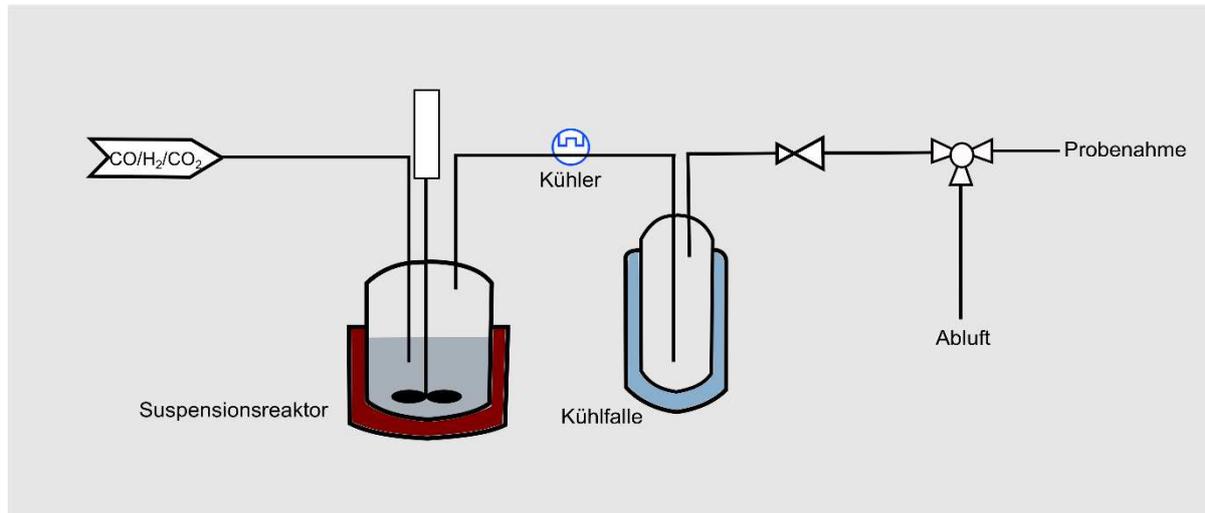


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Semibatch Durchlaufreaktors für die kontinuierlichen Versuche zur Niedertemperaturmethanolsynthese von Tsubaki und Mitarbeitern (nach [78]).

Dieser Reaktor besitzt ein Rührwerk im Autoklaven ähnlich wie beim Batchreaktor, jedoch ist die Zuführung von Edukten und die Abführung von Produkten möglich. Der stationäre Zustand der Reaktion wurde hier nach 12 Stunden erreicht [83].

2-Butanol erwies sich bei kontinuierlicher Prozessführung bei 170 °C und 50 bar als besonders geeignet für die Methanolsynthese aus Syngas am Cu/ZnO-Katalysator mit einer Methanolausbeute von 46,5 % und einem Kohlenstoffumsatz von 47,0 % [78,83]. Die Durchführung der CO₂-Hydrierung in Alkoholen ermöglicht somit eine deutliche Herabsetzung der Prozesstemperatur und des Prozessdruckes, sowie eine Verbesserung des CO₂-Umsatzes und Reduzierung des Wasserstoffverbrauchs um 25 % im Vergleich zum Gasphasenprozess. Die technoökonomische Betrachtung der Niedertemperaturmethanolsynthese in Alkoholen ergab jedoch auch, dass sich die folgende Aufbereitung des Methanols komplizierter und somit energieaufwendiger gestaltet. [45,85]

2.2.3 Methanolsynthese in Aminen

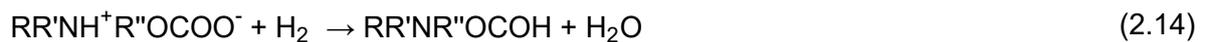
Wässrige Alkoholamine finden Anwendung als Fangreagenzien zur Abtrennung von CO₂ und anderen sauren Gasen aus Gasgemischen. Sie sind primäre, sekundäre oder tertiäre Amine mit mindestens einer Hydroxygruppe, wie Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und

2 Grundlagen

N-Methyldiethanolamin (MDEA). Die Reaktivität gegenüber CO_2 nimmt vom primären zum tertiären Amin deutlich ab. Der Vorteil der tertiären Amine ist ihre hohe Beladungskapazität von 1 Mol CO_2 pro Mol Amin, wohingegen die Beladungskapazität von primären Aminen zwischen 0,5 und 1 Mol CO_2 pro Mol Amin liegt. ^[86,87] Im Gegensatz zu tertiären Aminen binden primäre und sekundäre Amine das CO_2 chemisch durch Bildung eines Carbamats (siehe Gleichung 2.12).



Die Carbamate sind sehr stabil, wodurch sich primäre und sekundäre Amine nicht für die CCU Verfahren eignen. Tertiäre Amine führen hingegen zur Bildung von weniger stabilen Hydrogencarbonaten, sodass sie geeignete Lösungsmittel zur Absorption und Desorption von CO_2 sind. Bei der Untersuchung von Diethylethanolamin (DEEA) hinsichtlich seiner Anwendung als CO_2 -Fangreagenz zeigte sich eine langsame Absorptionskinetik aber auch eine geringe freiwerdende Absorptionswärme. DEEA weist dadurch gute Absorptionseigenschaften auf. Dementsprechend fanden Untersuchungen zur CO_2 -Hydrierung an $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ in Aminen statt ^[35]. Reller und Kollegen ermittelten in diesem Zusammenhang einen Reaktionsweg bei dem DEEA als Cokatalysator agiert (siehe Gleichungen 2.13 bis 2.15).



Zunächst reagiert das CO_2 mit DEEA zu einem Zwitterion (2.13), welches anschließend zu Diethylaminoethylformiat hydriert wird (2.14). Im zweiten Hydrierungsschritt (2.15) wird die Formiatspezies dann zu Methanol umgesetzt, wobei DEEA zurückgewonnen wird. ^[35]

Eine darauf aufbauende Studie zeigte jedoch, dass die Methanolsynthese nicht die Hauptreaktion und der Effekt des DEEA als Cokatalysator nicht wesentlich ist und sich auch tertiäre Amine ohne Hydroxygruppe für die Durchführung der Niedertemperaturmethanolsynthese eignen ^[37]. Die Methanolbildungsrate in Triethylamin (TEA) war höher als die Methanolbildungsrate in DEEA, was sich über den positiven Effekt der Polarität des Amins auf die Produktentfernung von der Katalysatoroberfläche erklären lässt. Im Rahmen seiner Dissertation untersuchte Frölich ^[36] das Dreiphasensystem zur

2 Grundlagen

CO₂-Hydrierung zu Methanol in TEA mittels Batchversuchen bei 170 °C und 100 bar detaillierter. Bei Verwendung wasserfreien Amins wurde hierbei das CO₂ ausschließlich physikalisch absorbiert. Die Beladungskapazität wurde im Batchversuch durch den hohen CO₂-Partialdruck konstant gehalten.

Neben TEA wurden auch Tripropylamin (TPA), Dimethylisopropanolamin (DMIPA) und Diisopropylethanolamin (DIPEA) als Lösungsmittel für die Synthese von Methanol eingesetzt. Die höchste Methanolproduktionsrate wurde bei Verwendung von TEA erzielt. Diese konnte durch Optimierung des selbst synthetisierten Katalysators verbessert werden. Es zeigte sich, dass ein Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn Katalysator mit 10 mol-% Mangan die Methanolproduktionsrate annähernd verdoppelte. Ursache dafür war die Hemmung der reversen Wassergas Shift Reaktion. Wie gezeigt wurde, führt das gebildete Wasser zur Zersetzung des TEA zu Diethylamin, welches anschließend mit Methanol zu Diethylmethylamin umgesetzt wird. Durch Minderung der Wasserbildung wurde somit auch die Methanolausbeute erhöht. Die Zersetzung des Amins beschränkt dessen Verwendung im Kreislauf und wirkt sich negativ auf die Rektifikation in den folgenden Prozessschritten aus. In diesem Zusammenhang wurde zur Vermeidung der Aminzersetzung eine Verkürzung der Kontaktzeit vorgeschlagen.

Das Konzept der integrierten CO₂-Absorption und Methanolsynthese im Amin wurde erfolgreich in einer Technikumsanlage umgesetzt ^[38]. Die Versuchsanlage ermöglichte die Analyse von drei Prozessschritten:

- die CO₂-Absorption aus Biogas durch Aminwäsche
- die Methanolsynthese im Dreiphasenreaktor
- die Methanolabtrennung

Das entsprechende Anlagenkonzept ist in Abbildung 7 dargestellt.

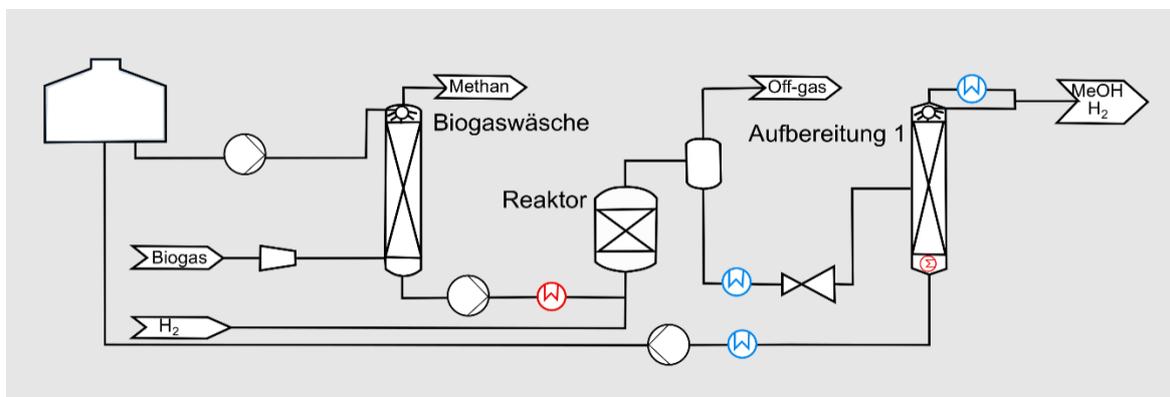


Abbildung 7: Vereinfachtes Anlagenkonzept von COOMet nach ^[38].

Statt TEA wurde in der Technikumsanlage TPA eingesetzt. Der Siedepunkt von TPA liegt deutlich über dem Siedepunkt des Methanols, sodass eine spätere Trennung der beiden

Lösungsmittel besser realisierbar ist. Die Methanolsynthese wurde in der Technikumsanlage bei 40 bar und 160 °C durchgeführt und lieferte im stationären Gleichgewichtszustand einen konstanten CO₂-Umsatz von 30 - 40 %.

Es zeigte sich auch hier die Zersetzung des tertiären Amins zu primären und sekundären Aminen durch das generierte Wasser. Dadurch verringert sich das verfügbare CO₂ durch dessen Umsetzung zu Carbamat und Hydrogencarbonate.

Als Grundlage zur Entwicklung eines CCU Verfahrens griffen Kothandaraman und Kollegen die Untersuchungen zur heterogenen Niedertemperaturhydrierung von CO₂ zu Methanol in der Flüssigphase erneut auf und setzten die Untersuchung von Aminen mittels 24 h Batchexperimenten bei 60 bzw. 50 bar (H₂:CO₂ = 2) fort ^[39]. Neben DEEA und TEA wurden in diesem Rahmen auch Ethylendiamin, Dibutylamin und N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin (THEED) getestet. Hierbei konnte nur bei Verwendung von DEEA eine Methanolausbeute von 4 %, bezogen auf das Amin, ermittelt werden.

2.2.4 Methanolsynthese in Amin-Alkoholgemischen

Ein anderer Ansatz zur Realisierung einer integrierten CO₂-Abscheidung in die katalysierte CO₂-Hydrierung zu Methanol ist die Verwendung von Gemischen aus Aminen und Alkoholen. Dabei zeigten sich Kombinationen aus tertiären Aminen und kurzkettigen unverzweigten Alkoholen als besonders vielversprechend. Der in diesem Zusammenhang proklamierte Reaktionsmechanismus ist vereinfacht in

Abbildung 8 dargestellt.

2 Grundlagen

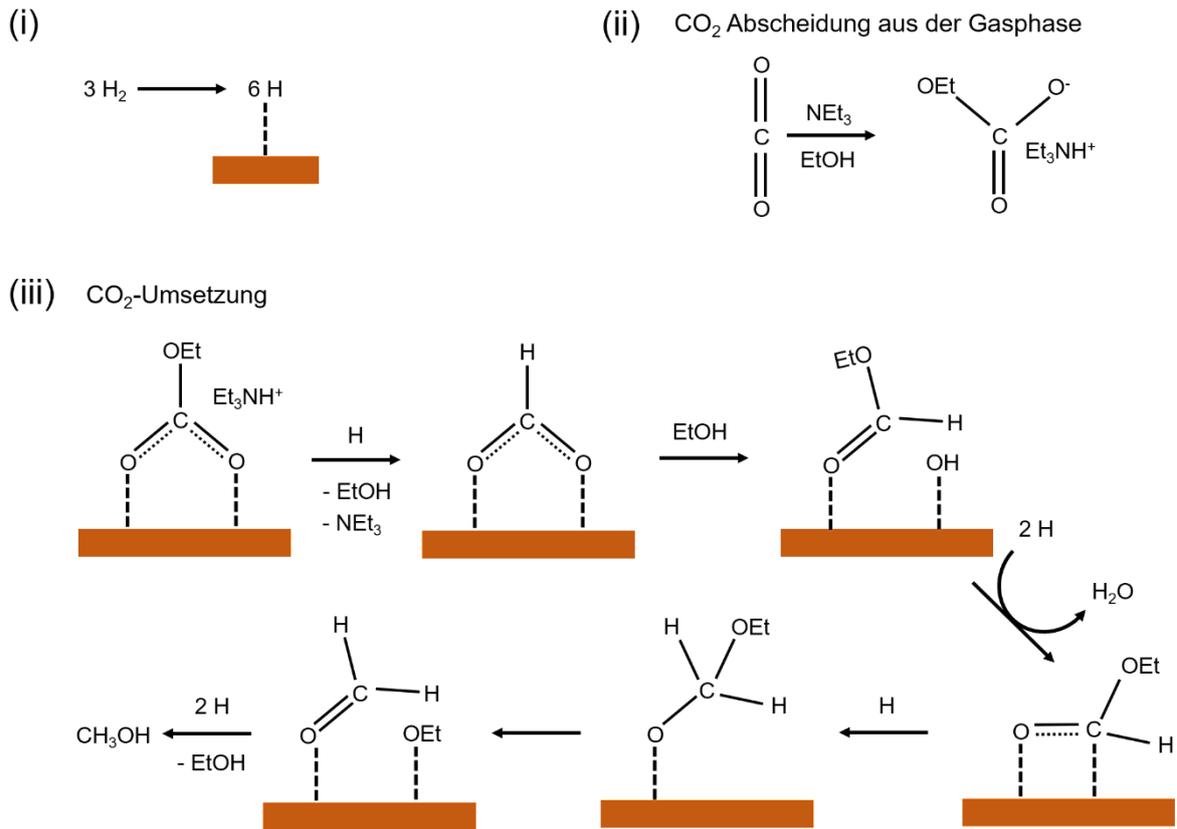


Abbildung 8: Schematische Darstellung der integrierten CO₂-Abtrennung und Umsetzung nach ^[39].

Zunächst wird an der Katalysatoroberfläche Wasserstoff adsorbiert (i). Das in der Gasphase befindliche CO₂ wird in das Amin-Alkoholgemisch unter Bildung einer anionischen Spezies eingelöst. Diese koordiniert an der aktivierten Katalysatoroberfläche. Unter Abtrennung des tertiärenamins sowie des Alkohols wird ein Formiat gebildet, welches dann analog zum Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese in Alkoholen, mit Ethanol unter Abspaltung von Wasser zu Ameisensäureethylester umgesetzt wird. Durch Hydrierung wird es daraufhin zu einer Methoxyspezies umgesetzt, welches dann zu Methanol reagiert. Dabei wird das eingesetzte Ethanol wieder frei.

Verschiedene Amin-Alkohol-Kombinationen wurden durch Batchexperimente in 300 ml Parr Reaktoren hinsichtlich ihrer Eignung für die CO₂-Hydrierung zu Methanol untersucht. Durch Zugabe von Ethanol zu DIPEA konnten 473,7 mol/l Methanol erzielt werden, während bei Verwendung reinem DIPEA nur 19,2 mol/l erhalten wurden ^[40]. Die Menge an produziertem Methanol nahm in der folgenden Reihenfolge der eingesetzten Alkohole ab: Ethanol > Isopropanol > 2-Butanol > t-Butanol. Die Untersuchungen suggerieren, dass die Polarität des Alkohols die Bildung des Formiats positiv beeinflusst und die sterische Hinderung des Alkohols bei der Veresterung nachteilig ist. Daher zeigten sich polare Alkohole mit wenig sterischer Hinderung als vorteilhaft.

TEA ist weniger verzweigt als DIPEA, weswegen dieses Amin für die ablaufende Reaktion eine geringere sterische Hinderung aufweist. Dies erklärt die höheren Methanolgehalte bei Verwendung von TEA. Batchexperimente zur CO₂-Hydrierung in TEA:EtOH bei 170 °C und 60 bar an einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator lieferten eine Ausbeute von 100 % Methanol, bezogen auf die Menge an eingesetzten Amin ^[39]. Nähere Untersuchungen zeigten, dass mit einem TEA:EtOH Verhältnis von 1:10 mehr Methanol gebildet wird, als bei einem Verhältnis von 1:2. Das H₂:CO₂ Verhältnis scheint hingegen auf die Menge an gebildetem Methanol keinen Einfluss zu haben, da nur die Konzentration des gelösten CO₂ den Umsatz der Methanolsynthese bestimmt.

2.2.5 Weitere Lösungsmittel für die CO₂-Hydrierung

Neueste Ansätze zur integrierten CO₂-Abscheidung und Umsetzung zu Methanol diskutieren die Verwendung von CO₂BOL (CO₂ binding organic liquids) als Flüssigphase. Diese CO₂-bindenden organischen Flüssigkeiten werden auch als reversible ionische Flüssigkeiten (reversible ionic liquids, RILs) bezeichnet und eignen sich perspektivisch zur Realisierung der energieeffizienten CO₂-Abscheidung ^[88]. Die Machbarkeit konnte bereits am Beispiel von N-(2-ethoxyethyl)-3-morpholinopropan-1-amin (EEMPA) bei 25 bar und 125 °C nachgewiesen werden ^[89].

Bei dem Screening weiterer Kombinationen von Aminen mit anderen CO₂-Absorbentien erwiesen sich Glycole als besonders geeignet. Betrachtet wurden TEA-1,2-Propylenglycol, TEA-Diethylenglycol und TEA-PEG₂₀₀. Die CO₂-Hydrierung in einem TEA-PEG₂₀₀-Gemisch lieferte ähnliche Methanolausbeuten, wie in einem TEA-Ethanol-Gemisch ^[40].

2.3 Katalysatoren für die Methanolsynthese

2.3.1 Kupferkatalysatoren

Kupferbasierte Katalysatoren werden seit der Entwicklung des Niederdruckverfahrens zur großtechnischen Methanolsynthese eingesetzt. Sie setzen sich aus Kupfer, der aktiven Spezies und verschiedenen Promotoren wie Zink, Zirconium, Silizium, Aluminium, Titan, Chrom, Gallium und Cer zusammen [90,91]. Durch empirisches Vorgehen konnte die katalytische Aktivität dieses Systems stetig verbessert werden. Heutzutage ist Cu/ZnO/Al₂O₃ der Standardkatalysator für die Methanolsynthese und setzt sich aus 50 - 70 % Kupfer, 20 – 50 % Zinkoxid und 5 – 20 % Aluminiumoxid zusammen [92].

Aktuelle Arbeiten zeigten, dass ein aktiver Methanolsynthesekatalysator neben einer großen Kupferoberfläche auch eine Nichtgleichgewichtsform des Kupfers aufweist [68,93]. Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich Gitterverspannungen und Defekte der Kupferpartikel sowie eine hohe Kupferverteilung positiv auf die Aktivität auswirken [27,92]. Durch empirische Forschung Verbesserung der Aktivität wurde ein Standardkatalysator mit einem Kupfer:Zink Verhältnis zwischen 1:0,5 und 1:0,33 entwickelt. Spätere Analysen ergaben, dass bei diesem Verhältnis eine maximale Einlagerung des Zinks in die Malachitphase [94]. Zinkmalachit, (Cu,Zn)₂(OH)₂CO₃, als Bestandteil im Präkursor bewirkt die Ausbildung einer großen Kupferoberfläche und wirkt sich somit positiv auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators aus [94,95]. Weitere bedeutende Effekte des Zinks als Promotor für den Kupferkatalysator in der CO₂-Hydrierung werden in diversen Studien beschrieben [92,94,96–98]. Typische Träger der Kupferkatalysatoren sind Al₂O₃ und ZrO₂. Heutzutage werden diese selten als Träger im klassischen Sinne eingesetzt und wirken sich wie Promotoren positiv auf die Dispersion des Kupfers, die Stabilisierung und Bildung der aktiven Zentren aus [68]. Sie dienen jedoch auch zur Regulierung der Wechselwirkungen zwischen Promotor und Kupfer und prägen die basischen und sauren Charakteristika des Katalysators.

Diverse Untersuchungen zu Kupfer als aktive Spezies resultierten in verschiedenen Modellvorstellungen [99]. Das erste Modell wurde von Klier postuliert und beschreibt eine in einer Zinkoxidstruktur gelöste Cu⁺-Spezies^[100]. Anschließend wurden auch Cu-Spezies zwischen Kupfer und halbleitendem Zinkoxid [101] sowie Cu⁰-Cluster auf einer Zinkoxidphase [55] als aktive Spezies diskutiert. Aktuelle Arbeiten führen die Aktivität auf die Legierungsbildung von Kupfer und Zink [97,99], die Bildung von Zinkoxid an der Oberfläche des Kupfers^[96,102] und auf die Strukturverzerrung im Kupferpartikel [103] zurück.

2 Grundlagen

Die Arbeit von Amann und Kollegen zur Untersuchung des Zinks eines Cu/ZnO-Katalysators während der CO/CO₂-Hydrierung wies die Rolle des CO für die Bildung einer Kupfer-Zink-Legierung nach und demonstrierte damit den Einfluss der Eduktgasmischung auf die Stabilität und Aktivität des Katalysators [97]. Des Weiteren ergaben Untersuchungen von Choi und Kollegen ergaben, dass die CO- und die CO₂-Hydrierung am Kupferkatalysator an verschiedenen aktiven Spezies abläuft [104]. Die aktive Spezies für die CO-Hydrierung ist die oxidierte Cu-O-Zn-Verbindung, wohingegen die reduzierte Cu-Zn-Verbindung die aktive Spezies für die CO₂-Hydrierung darstellt. Daher und auf Grund seiner hohen Selektivität von bis zu 99 % sowie der hohen Wechselzahl (turnover frequency, TOF) ist der Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator auch für die CO₂-Hydrierung zu Methanol gut geeignet [23,105].

Einzigster Nachteil des Katalysators hinsichtlich seiner Anwendung zur CO₂-Hydrierung scheint hierbei die gleichzeitige Katalyse der reversen Wassergas Shift Reaktion zu sein [27]. Die konkurrierende Reaktion von CO₂ und H₂ kann zur direkten Minderung der Methanolausbeute führen. Zusätzlich wirkt sich das gebildete Wasser negativ auf die Aktivität des Katalysators aus durch Blockierung der Katalysatoroberfläche, Oxidation der aktiven Kupferspezies sowie durch Rekristallisierung und Sinterung [106–109]. Die kinetische Untersuchung der CO₂-Hydrierung zeigte die Einstellung multipler Gleichgewichte. Die daraus resultierende Kopräsenz von CO, CO₂ und Wasser führt zu einer Aktivität und Stabilität des Katalysators, welche mit der in Synthesegas vergleichbar ist [16,29]. Für Die CO₂-Hydrierung im Zweiphasenprozess ist der Kupfer als aktive Spezies daher sehr gut geeignet [16]. Aktuelle Arbeiten befassen sich daher überwiegend mit der Optimierung des Kupferkatalysators durch Modifikation des Systems hinsichtlich Zusammensetzung, Promotoren und Morphologie für die katalytische CO₂-Hydrierung zu Methanol viel [110,111]. Der Zusammenhang zwischen der Katalysatorsynthese, der chemischen Zusammensetzung, den Katalysatoreigenschaften und der resultierenden Leistungsfähigkeit ist in Abbildung 9 dargestellt.

2 Grundlagen

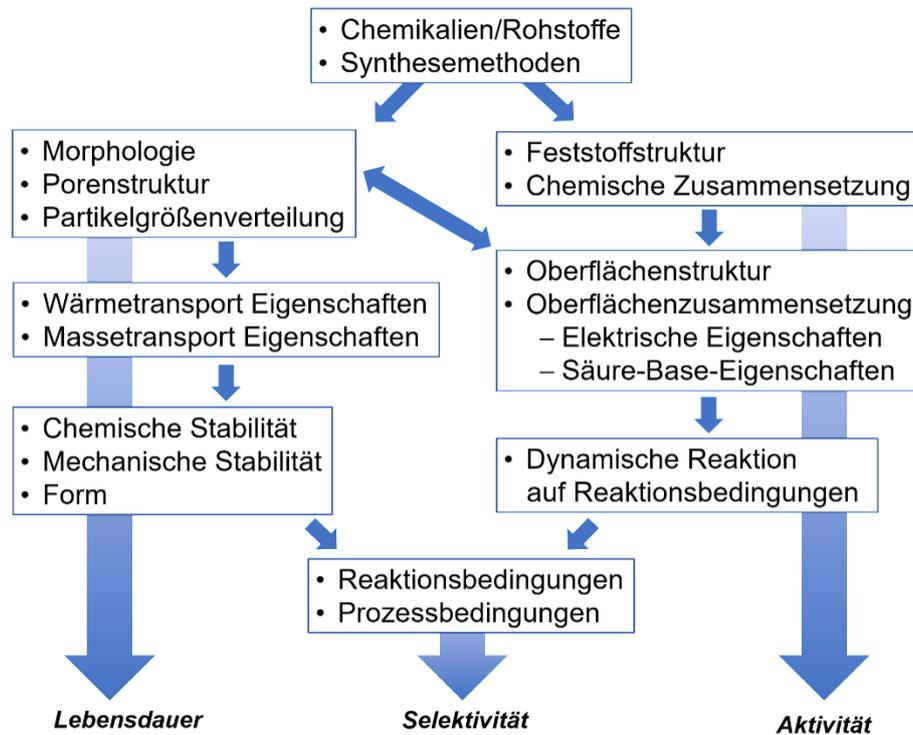


Abbildung 9: Darstellung des Einflusses von chemischer Zusammensetzung und Synthesemethode auf die Katalysatoreigenschaften und der daraus resultierenden Leistungsfähigkeit des Katalysators.

Die Leistungsfähigkeit eines Katalysators lässt sich anhand seiner Lebensdauer, seiner Selektivität für das gewünschte Produkt und seiner katalytischen Aktivität beschreiben. Diese drei Parameter ergeben sich aus den chemischen, physikalischen, morphologischen und mechanischen Eigenschaften des Katalysators, welche unmittelbar vom Syntheseweg und den eingesetzten Chemikalien abhängen. Die Anforderungen und Eigenschaften beeinflussen sich gegenseitig, sodass oftmals empirisch fundierte Ansätze zur Weiterentwicklung von Katalysatoren eingesetzt werden ^[112]. Dem entsprechend verstärkte sich in den letzten Jahren die Forschung im Bereich der Katalysatorsynthese, der Katalysatorcharakterisierung und der Aufklärung des Reaktionsmechanismus an der Katalysatoroberfläche mittels rechnergestützter und neuer Analysemethoden ^[110].

Zur Herstellung von Katalysatoren gibt es verschiedene Synthesewege, wie die Imprägnierung, die Sol-Gel-Methode, die Pechini-Methode und die Co-Fällung ^[113,114]. Die Co-Fällung führt zur besten Dispergierung des Kupfers im Katalysator und wird daher auch zur Herstellung industrieller Kupferkatalysatoren eingesetzt ^[95,115]. Die Zusammenhänge zwischen Synthese, Präkursor, Morphologie und Aktivität wurde von Baltes et al. für die Co-Fällung von Cu/ZnO/Al₂O₃ beschrieben ^[116]. Dabei zeigte sich die höchste Aktivität für die Methanolsynthese aus Syngas durch Co-Fällung mit Na₂CO₃ bei einem pH-Wert zwischen 6 und 8 sowie einer Temperatur von 70 °C. Während der anschließenden Alterungszeit von 20 - 60 Minuten setzt sich der amorphe Niederschlag zu einem kristallinen Präkursor um ^[95].

2 Grundlagen

Dies führt zu Änderung der Partikelgröße, der Morphologie sowie der Oberfläche. Die Calciniertemperatur des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators liegt bei 350 °C. Hierbei bilden sich CuO und ZnO Nanopartikel aus ^[103]. Um anschließend einen aktiven Katalysator zu erhalten wird der Katalysator reduziert. Die Calciniertemperatur und die Reduktion beeinflussen die Struktur und Partikelgröße und wirken sich somit auf die Aktivität des hergestellten Katalysators aus ^[114]. In

Abbildung 10 sind diese Schritte der Katalysatorsynthese als Übersicht dargestellt.

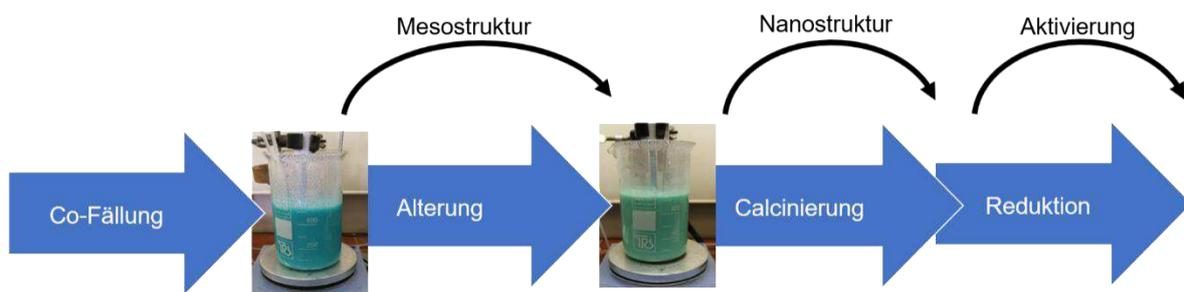


Abbildung 10: Schritte der Synthese eines aktiven Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysators.

Durch Variation und Optimierung der Parameter der in Abbildung 10 dargestellten Syntheschritte werden verschiedene Präkursorphasen generiert. Neben Zinkmalachit ((Cu,Zn)₂(OH)₂CO₃) sind Aurichalcit ((Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆) und Hydrozinkit (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) weitere Hydroxycarbonate, die bei der Co-Fällung des Kupferkatalysators nachgewiesen werden. In den letzten Jahren rückte die Synthese von hydrotalcitähnlichen Verbindungen (layered double hydroxides, LDH) als Präkursoren in den Fokus. Sie ermöglichen die homogene Verteilung der verschiedenen Komponenten in einer Phase ^[94]. Bereits 1984 wurde bei der Synthese eines Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators eine Phase nachgewiesen, deren Struktur der von Hydrotalcit (Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·H₂O) ähnelte ^[117]. Entscheidend für die Entstehung eines kupferbasierten Hydrotalcits ist die Synthesemethode sowie das Mengenverhältnis zwischen den eingesetzten Elementen ^[117,118]. Bei einer milden Calciniertemperatur und der anschließenden Reduktion, kann die feine Mikrostruktur mit besonders kleinen Kupferpartikeln erhalten werden.

2.3.2 Alternative Katalysatoren

Bei der Methanolsynthese im Dreiphasenprozess sind mildere Prozesstemperaturen von $< 200\text{ °C}$ üblich. Bei Temperaturen unter 210 °C nimmt die Produktinhibierung durch die Bildung von Schichten aus Wasser und organischen Intermediaten auf der Katalysatoroberfläche zu ^[105,119]. Das macht die Suche nach neuen, nicht kupferbasierten Katalysatoren für die CO_2 -Hydrierung im Dreiphasenprozess mit Eigenschaften die für die Einbringung in ein Dreiphasensystem von Vorteil sind und darin eine möglicherweise höhere Aktivität als kupferbasierte Katalysatoren besitzen notwendig.

In der Literatur werden zur Methanolsynthese in Gasphasensystem neben dem Kupferkatalysator auch Palladiumkatalysatoren und bimetallische Katalysatoren, wie z.B. Ni-Ga, Co-Cu und Au-Ag für die Methanolsynthese beschrieben ^[58,120,121]. In der von Frost im Jahr 1988 veröffentlichten Arbeit, wird die Cu-Spezies der Schottky-Verbindung zwischen Kupfer und halbleitendem ZnO als aktive Spezies ermittelt ^[101]. Das darauf beruhende Konzept ermöglicht die Vorhersage neuer Katalysatoren für die Methanolsynthese. Neben dem bereits erwähnten Palladium ^[120,121] wird hier auch Platin ^[122], Gold ^[115,123–125], Silber ^[115,126,127] genannt. Auf Grund ihrer geringen Aktivität verglichen mit der von Kupferkatalysatoren, waren diese Systeme jedoch nie für die industrielle Anwendung im Gasphasenprozess von Bedeutung ^[100]. Obwohl Silberkatalysatoren auf Grund der geringen Kosten der Edukte, aus ökonomischer Sicht interessanter sind als Palladium-, Platin- und Goldkatalysatoren, beschäftigen sich nur wenige Arbeiten mit der Methanolsynthese an Silberkatalysatoren.

Im Zusammenhang mit der Niedertemperaturmethanolsynthese in Alkoholen fanden Untersuchungen mit Cu/ZnO, Cu/Cr₂O₃, Pd/Cu/Cr₂O₃ und PdCO₃ statt. Dabei wurde gezeigt, dass Cu/ZnO bei 200 °C und 30 bar, den besten CO_2 -Umsatz und die höchste Methanolsekktivität lieferte, wohingegen PdCO₃ keine Aktivität zeigte. ^[81]

Bei der Verwendung von palladiumbasierten Katalysatoren zur CO_2 -Hydrierung in Monoethanolamin wurde die Zersetzung bzw. die N-Methylierung des Amins beobachtet, sodass sich diese Katalysatoren für die Katalyse im Dreiphasensystem mit Aminen weniger eignen als kupferbasierte Katalysatoren ^[40].

Die Aktivität und Stabilität von Katalysatoren ist abhängig von deren Promotoren und Trägersystemen. Die Funktion des ZnO als Promotor für den kupferbasierten Methanolsynthesekatalysator wurde bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert. Weitere typische Promotoren von binären Katalysatorsystemen sind ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Ga₂O₃ und SiO₂. Typische Trägersysteme bei ternären Cu/ZnO-Katalysatoren sind Al₂O₃ und ZrO₂. In der Literatur finden sich aber auch Arbeiten, welche CeO₂, Ga₂O₃ und TiO₂ als Träger verwenden ^[58]. Trägersysteme werden heutzutage eher selten als Träger im klassischen Sinne eingesetzt

und wirken sich wie Promotoren positiv auf die Dispersion des Kupfers, die Stabilisierung und Bildung der aktiven Zentren aus [68]. Sie dienen jedoch auch zur Regulierung der Wechselwirkungen zwischen Promotor und Kupfer und prägen die basischen und sauren Charakteristika des Katalysators.

Entsprechende Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses von Al_2O_3 , ZrO_2 und CeO_2 als Promotoren in Cu/ZnO Katalysatoren ergaben, dass die schwach basischen Anteile des Katalysators als aktiven Zentren für die CO_2 -Hydrierung dienen. Die beste Aktivität besaß der Cu/ZnO/ ZrO_2 Katalysator [128]. Für die Methanolsynthese in TEA erwies sich ein Anteil von 10 % Mangan als geeignet zur Steigerung der Methanolproduktivität [36]. Aktuelle Arbeiten zur Niedertemperaturmethanolsynthese aus Syngas in Alkoholen untersuchen den Zusammenhang zwischen Morphologie und Leistung des Katalysators und den Einfluss von MgO als Promotor oder Träger [44,129,130]. Zur Entwicklung aktivere Katalysatoren für die Niedertemperaturmethanolsynthese werden auch neue Präparationswege untersucht [131,132]. Zur Anwendung in der Flüssigphasenmethanolsynthese wurden bisher vorwiegend industrielle Kupferkatalysatoren eingesetzt. Eine aktuellere Arbeit befasste sich mit der Verwendung von kupferbasierten Kolloiden und Ni-Nanopartikeln als Katalysatoren. Dabei zeigte sich eine bessere Aktivität der kupferbasierten Kolloide, welche auf der CO-Hydrierung zu Methanol beruht. Auch für diese Kolloide konnte ein bedeutender Einfluss des Zinks auf die Aktivität belegt werden. [133]

2.4 Schlussfolgerungen für die Arbeit

Gegenwärtig wird das Niederdruckverfahren zur großtechnischen Herstellung von Methanol genutzt. Dabei wird Synthesegas (CO_2 , CO und H_2) an ternären Kupferkatalysatoren zu Methanol umgesetzt. Die Methanolsynthese aus Synthesegas wird gegenüber der CO_2 -Hydrierung zu Methanol auf Grund ihrer hohen Reaktionsrate favorisiert. Es wurde gezeigt, dass der Kupferkatalysator auch für die Synthese von Methanol aus einem H_2 - CO_2 Gemisch eine hohe Aktivität und eine sehr gute Methanelselektivität besitzt. Aktuell ist die Forschung zur Methanolsynthese durch CO_2 -Hydrierung besonders relevant für die chemische Speicherung von erneuerbarer Energie und für die Realisierung von Konzepten im Bereich CCU [16,17]. In beiden Bereichen muss zunächst CO_2 gewonnen werden. Eine Möglichkeit ist die Absorption von CO_2 aus Abgasen in Fangreagenzien wie primären Aminen in wässriger Lösung [86]. Es zeigte sich, dass die anschließende Desorption von CO_2 aus dem Absorptionsmittel sehr energieaufwendig ist [86,134]. Bei der Realisierung der Methanolsynthese

im Dreiphasensystem wird angenommen, dass der Desorptionsschritt eingespart bzw. an einen anderen exothermen Reaktionsschritt gekoppelt werden kann [35]. Daher finden entsprechende Untersuchungen häufig im Rahmen der Forschung zur Realisierung von CCU-Konzepten statt.

Bereits seit den 1980ern wird an der Methanolsynthese in Dreiphasensystemen geforscht. Daraus ergaben sich bis heute die Flüssigphasenmethanolsynthese (LPMeOH™) [30], die Niedertemperaturmethanolsynthese [43]. Die Flüssigphasenmethanol-synthese nutzt inerte Kohlenwasserstoffe während bei der Niedertemperaturmethanolsynthese vorwiegend Alkohole aber auch Amine und Amin-Alkohol-Gemische Anwendung finden [35–40]. Die Vorteile aller Dreiphasenprozesse gegenüber des Gasphasenprozesses ist die Temperaturstabilisierung, wodurch die Katalysator- und Prozessstabilität erhöht wird. Im Gasphasenprozess sind Temperaturen von 200 – 250 °C für die CO₂ Aktivierung notwendig. Diese hohen Temperaturen führen jedoch zu einer geringeren theoretischen Methanolausbeute. Daher wird die Methanolsynthese bei mildereren Prozesstemperaturen angestrebt. Es zeigte sich, dass das Verfahren der Niedertemperaturmethanolsynthese die Generierung von Methanol bei deutlich mildereren Prozesstemperaturen (≥ 150 °C) ermöglicht.

Bei der Niedertemperaturmethanolsynthese in Alkoholen stand die Umsetzung von Synthesegas an Kupferkatalysatoren im Semibatchprozess im Fokus der Untersuchungen. Es finden sich jedoch auch Arbeiten zur CO₂-Hydrierung in Alkoholen und zur Verwendung von Palladiumkatalysatoren [81]. Bei den Studien zur CO₂-Hydrierung in Aminen und in Amin-Alkohol-Gemischen wurden bisher vorwiegend Batch-Experimente durchgeführt. Im Rahmen von COOMet gelang erstmals die Umsetzung eines integrierten Verfahrens zur CO₂-Absorption und Methanolsynthese in TPA in einer Technikumsanlage [38]. Bei den bisherigen Untersuchungen zur CO₂-Hydrierung in Aminen und Amin-Alkohol-Gemischen wurde primär der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator eingesetzt. Im Rahmen einer Dissertation konnte die Steigerung der Methanolausbeute durch Erweiterung des Trägersystems des Katalysators durch Mangan erreicht werden.

Trotz der mildereren und stabileren Prozesstemperaturen der Niedertemperaturmethanolsynthese sprechen die geringen Reaktionsraten und die energieaufwändige Rektifikation bislang gegen ihre industrielle Anwendung [19]. Neben der ingenieurwissenschaftlichen Optimierung des Verfahrens ist für die Realisierung der technischen Überführung des Konzeptes, auch die Erhöhung der Methanolausbeute von Bedeutung. Im Zentrum der dafür notwendigen Untersuchungen steht:

- Die Entwicklung eines aktiveren und stabileren Katalysators für die Methanolsynthese durch Variation der aktiven Spezies, Promotoren, des Trägersystems und der Katalysatorpräparation (Synthese, Calcinierung, Reduktion).

2 Grundlagen

- Das Screening nach einer geeigneten Flüssigphase mit einem Siedepunkt $> 64,7\text{ °C}$, welche zum einen eine gute CO_2 Absorption ermöglicht, ohne stabile Carbamate oder Hydrogencarbonate zu bilden und zum anderen im Prozess nur wenig Zersetzungs- und Nebenprodukte liefert.
- Die Ermittlung der geeignetsten Prozessparameter (Druck, Temperatur, Volumenstrom des Gases und der flüssigen Phase).
- Die Bestimmung der geeignetsten Gasphasenzusammensetzung zur Steigerung des CO_2 -Umsatzes und der Methanolselektivität.

3 Experimentelles

Der experimentelle Teil umfasst die Synthese, die Immobilisierung und Charakterisierung von Katalysatoren, die Batchexperimente zur katalytischen CO₂-Hydrierung zu Methanol im Dreiphasensystem sowie die Entwicklung, die Inbetriebnahme und die Durchführung von Zweiphasen- und Dreiphasenversuchen zur Methanolsynthese. Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt zwölf verschiedene Katalysatorsysteme synthetisiert. Durch Variation von pH-Wert, Temperatur, Alterungszeit, Fällungsmittel sowie der Calcinierungs- und Reduktionstemperatur ergaben sich in Summe acht silberbasierte Proben und sieben kupferbasierte Proben mit unterschiedlichen morphologischen, chemischen und somit auch verschiedenen katalytischen Eigenschaften. Mit diesen Katalysatoren wurden in Multiplexreaktoren Batchexperimente zur CO₂-Hydrierung in Triethylamin durchgeführt. Zum anschließenden Screening nach geeigneten Flüssigphasen wurde der selbst synthetisierte Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator verwendet. Neben dem Screening fanden auch Untersuchungen hinsichtlich der Zersetzung der flüssigen Phasen und der Bildung von Nebenprodukten statt. Es wurde eine Pilotanlage im Labormaßstab mit Rieselbettreaktor zur kontinuierlichen Prozessführung entwickelt, gebaut und in Betrieb genommen. Diese Anlage zur Untersuchung der CO₂-Hydrierung wurde speziell zur Betrachtung des Dreiphasensystems entwickelt. Nach der Inbetriebnahme wurde zunächst der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator von AlfaAesar eingesetzt, um Gasphasenversuche und Dreiphasenversuche durchzuführen. Eine weitere Versuchsreihe konzentrierte sich auf die Entwicklung von Methoden zur Immobilisierung eines Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators auf Aluminiumoxidkugeln, Glaskugeln und Objektträgern. Die erfolgreiche Immobilisierung auf inerten Trägern ermöglichte das Einbringen dieser selbst synthetisierter Katalysatoren in die kontinuierliche Anlage mit Festbettreaktor und die Untersuchung derer katalytischen Aktivität im Gasphasenprozess.

3.1 Katalysatorsynthese

3.1.1 Synthese kupferbasierter Katalysatoren

Zur Synthese des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators wurde die von Reller [35] und Frölich [36] etablierte Methode genutzt. Hierfür wurden die Metallnitrat-Hydrate Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O zur Herstellung einer 0,1 mol/l Metallsalzlösung in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Das molare Verhältnis von Cu:Zn:Al entsprach 6:3:1. Die Herstellung der Metallsalzlösung für die Synthese des Cu/ZnO/MgO-Katalysators fand analog dazu mit Mg(NO₃)₂·6H₂O statt. Zur Synthese der manganhaltigen Katalysatoren, Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn und Cu/ZnO/MgO/Mn, wurde bei der Herstellung der Metallsalzlösung Mn(NO₃)₂·4H₂O eingesetzt. Hier entsprach das molare Verhältnis von Cu:Zn:X:Mn (X= Al oder Mg) in der 0,1 mol/l Metallsalzlösung 54:27:9:10. Die pulverförmigen Präkursoren der Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/MgO-, Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn- und Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysatorsysteme wurden mittels Co-Fällung hergestellt. Dafür wurden zunächst 200 ml destilliertes Wasser in einen Dreihalskolben gegeben und unter Rühren in einem Ölbad auf 65 °C temperiert. Anschließend wurde das Zutropfen der Metallsalzlösung gestartet. Durch automatisierte Regelung der Fällungsmittelzugabe wurde der pH-Wert konstant bei 6,8 gehalten. Als Fällungsmittel wurde eine 0,16 mol/l Natriumcarbonatlösung verwendet. Nach einer Stunde Alterungszeit wurde der abfiltrierte Präkursor bis zum Erreichen einer Leitfähigkeit ≤ 500 µS/cm gewaschen. Die Trocknung erfolgte an Luft bei 110 °C für 16 Stunden. Die anschließende Calcinierung fand unter Luft im Muffelofen statt. Dieser wurde zunächst mit 2 K/min auf 330 °C aufgeheizt. Die Temperatur wurde für fünf Stunden gehalten. Die Aktivierung des Katalysators fand durch Reduktion bei 260 °C für vier Stunden unter einem 5 Vol.-%-igen Wasserstoffstrom in Argon statt. Die Heizrate betrug dabei 2 K/min. Die Reduktion des Katalysators konnte durch Temperatur- und Wasserstoffmessung verfolgt werden. Der reduzierte Katalysator wurde anschließend bis zum Einsatz im Experiment unter Argonatmosphäre gelagert.

Durch Variation von Alterungszeit, Fällungsmittel, pH-Wert, Temperatur und Zusammensetzung wurden drei weitere Kupferkatalysatoren erzeugt. Die Alterungszeit des Präkursors für den Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃_24h betrug 24 Stunden. Die Synthese des Präkursors für einen weiteren Katalysator Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ orientierte sich an der Arbeit von Trifirö und Kollegen [118]. Die Verwendung einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung zur Co-Fällung bei 80 °C und pH 8, soll die Bildung von hydrotalcitähnlichen Phasen und Hydroxycarbonaten begünstigen. Hier wird der Präkursor nach der Fällung nicht gealtert. Zur Herstellung eines Präkursors mit reiner Hydrotalcitphase wurde wie bei Behrens und Kollegen vorgegangen [135].

3 Experimentelles

Eine Metallsalzlösung mit dem molaren Verhältnis von Cu:Zn:Al gleich 50:17:33, wurde bei 25 °C und pH 8 gefällt. Als Fällungsmittel diente eine Mischung aus einer 0,3 mol/l Natriumhydroxidlösung und einer 0,045 mol/l Natriumcarbonatlösung. Ein Wasserbad wurde zur Stabilisierung der Temperatur genutzt. Das resultierende Katalysatorsystem wurde mit Cu/ZnO/Al₃O₃_LDH bezeichnet. Das Vorgehen zur Trocknung, Calcinierung und Reduktion der Katalysatoren wurde beibehalten.

3.1.2 Immobilisierung von kupferbasierten Katalysatoren

Für die kupferbasierten Katalysatorsysteme fanden Immobilisierungsversuche an Al₂O₃-Kugeln (0,8“, HighDur), SiO₂-Pellets, Objektträgern und Glaskugeln statt. Ausgangsmethoden waren die Co-Fällungsmethoden für die Katalysatoren Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ und Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH. Eine Übersicht der Experimente hinsichtlich Methoden und Trägermaterialien gibt es in Tabelle 1.

Tabelle 1: Übersicht der Methoden und Trägermaterialien zur Immobilisierung von kupferbasierten Katalysatoren

Methodenach	Parameter der Methode	Trägermaterial
Behrens ^[135]	25 °C	Al ₂ O ₃ -Kugeln
	pH 8	SiO ₂ -Pellets
	0,3 mol/l NaOH / 0,045 mol/l Na ₂ CO ₃	Glaskugeln
	1 h Alterung	Objektträger
	molares Verhältnis: Cu:Zn:Al = 50:17:33	
Trifirö ^[118]	80 °C	Al ₂ O ₃ -Kugeln
	pH 8	SiO ₂ -Pellets
	gesättigte NaHCO ₃	Glaskugeln
	keine Alterung	Objektträger
	molares Verhältnis: Cu:Zn:Al = 6:3:1	Objektträger mit HCl geätzt
		Objektträger Mit H ₂ SO ₄ geätzt

3 Experimentelles

Da die Metallsalze in der porösen Oberfläche der Al_2O_3 -Kugeln bzw. der SiO_2 -Pellets ausgefällt werden sollten, wurde hier abweichend von der etablierten Methode verfahren. Statt destilliertem Wasser wurden die Kugeln bzw. Pellets zusammen mit der Metallsalzlösung im Dreihalskolben vorgelegt. Nach 30 Minuten Sättigungszeit und Temperierung auf die entsprechende Temperatur (25 °C bzw. 80 °C) wurde das Fällungsmittel bis zum Einstellen von pH 8 hinzugegeben.

Da die Glasoberflächen wenig porös sind, wurde hier auf die vorherige Sättigung in der Metallsalzlösung verzichtet. Wie in der etablierten Methode wurde zunächst destilliertes Wasser im Dreihalskolben vorgelegt. In dieses wurden die Glaskugeln gegeben und die Objektträger zu einem Drittel eingetaucht. Anschließend wurde die Co-Fällung wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, durchgeführt. Die Alterungszeit sowie die Calcinerungs- und Reduktionstemperaturen wurden beibehalten. Die Immobilisierungsversuche wurden von Frau Sarah Kuß durchgeführt.

3.1.3 Synthese silberbasierter Katalysatoren

Zur Synthese von silberbasierten Katalysatoren wurde die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Methode zur Synthese von $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren entsprechend angepasst. Statt $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde AgNO_3 zur Herstellung der Metallsalzlösung verwendet. Die Verwendung von AgNO_3 zur Herstellung von Silberkatalysatoren durch Co-Fällung war bereits durch die Arbeit von Baiker und Mitarbeitern bekannt ^[115]. Die 0,1 mol/l Metallsalzlösung setzte sich im molaren Verhältnis von 6:3:1 aus Silber, Zink und Aluminium zusammen. Analog zu den kupferbasierten Systemen wurden auch hier $\text{Ag/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, Ag/ZnO/MgO , $\text{Ag/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ und Ag/ZnO/MgO/Mn -Katalysatorsysteme synthetisiert. Die Parameter für die Co-Fällung wurden aus der Arbeit von Sugawa und Sayama übernommen ^[127]. Die Co-Fällung fand bei 80 °C und einem konstanten pH-Wert von 7 statt. Die Katalysatoren wurden jeweils zwei Mal unter Verwendung verschiedener Fällungsmittel hergestellt. Als Fällungsmittel kam eine 0,16 mol/l Natriumcarbonatlösung oder eine Natriumhydroxidlösung zum Einsatz. Auf Grund der hohen Temperatur schlossen sich an eine Stunde Alterungszeit 0,5 Stunden Abkühlzeit an. Anschließend wurde der Präkursor gewaschen bis zum Einstellen einer Leitfähigkeit von $\leq 500 \mu\text{S/cm}$. Der Präkursor wurde bei 110 °C für 16 Stunden an Luft getrocknet und bei 350 °C im Muffelofen calciniert. Zur Reduktion der verschiedenen silberbasierten Katalysatoren wurden diese mit 5 Vol-% Wasserstoff in Argon überströmt und mit 2 K/min auf die Zieltemperatur geheizt und für vier Stunden reduziert.

In der Literatur wurden die Silberkatalysatoren in einem Wasserstoffstrom für eine Stunde bei 350 °C reduziert. Ein Zusammenhang dieser Temperatur mit der Reduktion ließ sich nicht anhand der entsprechenden TG-DSC-FTIR Messungen ableiten. Daher wurden die Silberkatalysatoren bei 300 °C für vier Stunden in einem 5 Vol.-%-igen Wasserstoff-Argonstrom reduziert.

3.2 Charakterisierung der Katalysatoren

3.2.1 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit dynamischer Differenzkalorimetrie (TG-DSC)

Die Messungen der Proben mittels TG-DSC Sensys von SETARAM Instrumentations wurden von Frau Dipl. Nat. Bianca Störr durchgeführt. Der Wasserstoffgehalt des Abgases wurde mittels Wasserstoffsensoren detektiert.

Ca. 10 mg der Präkursoren wurden in einen Korundtiegel eingewogen. Die kupferbasierten Proben wurden zweimal vermessen. Zunächst unter einem Argonstrom von 20 ml/min mit 5 K/min bis zu einer Temperatur von 700 °C und anschließend unter einem Gasstrom, welcher sich aus 95 % Argon und 5 % Wasserstoff zusammensetzte bis zu einer Temperatur von 800 °C. Für die Ag/ZnO/MgO_NaOH- und Ag/ZnO/MgO_Na₂CO₃-Präkursoren wurde zunächst analog verfahren. Jedoch konnte bei der Messung unter Wasserstoff-/Argonstrom keine wesentliche Abnahme des Wasserstoffs detektiert werden. Eine direkte Messung des Präkursors unter Wasserstoff-/Argonstrom bis zu einer Temperatur von 800 °C lieferte alle nötigen Informationen, sodass auf die Zweifachmessung der Proben verzichtet wurde.

3.2.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Element-Zusammensetzung der pulverförmigen Präkursoren wurde mittels ICP-OES durch iCAP 6500 duo ICP-OES (Thermo Fisher Scientific) von Frau Dipl.-Nat. Katharina Strecker analysiert. Der Aufschluss der Proben erfolgte durch Lösen der Präkursoren in einer Säure. Hierfür wurden verschiedene Säuren abhängig vom Katalysatorsystem genutzt. Eine entsprechende Zuordnung ist in Tabelle 2 zu sehen. Anschließend wurden die Aufschlüsse 2000-fach mit destilliertem Wasser verdünnt.

Tabelle 2: Zuordnung der eingesetzten Aufschlussmittel zu den aufzuschließenden Proben

Präkursor des Katalysatorsystems	Aufschlussmittel
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	
Cu/ZnO/MgO	36%ige Salzsäure
Cu/ZnO/MgO/Mn	
Ag/ZnO/Al ₂ O ₃	
Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	
Ag/ZnO/MgO	kochende 56%ige Salpetersäure
Ag/ZnO/MgO/Mn	
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _24h	
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃	Königswasser
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH	

Die Aufschlüsse der immobilisierten Proben wurden von Herrn Dipl.-Chem. Bastian Hansel mittels ICP-OES (5900 ICP.OES, Agilent Technologies) vermessen. Zum Aufschluss des auf Aluminiumoxid- und Glaskugeln immobilisierten Präkursors wurden jeweils 10 Kugeln in 1 ml halbkonzentrierte Salzsäure gegeben. Anschließend wurde die Lösung 200-fach verdünnt.

3.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Präkursoren und calcinierte Proben wurden in einem Edelstahlprobenteller mit glatter Oberfläche präpariert. Die reduzierten und somit luftempfindlichen Proben wurden in einem Kunststoffprobenteller präpariert und mit einer glatt gespannten PE-Folie bedeckt. Ein straffer Gummiring hielt die Folie dabei am Probenteller. Dadurch konnten das Verrutschen und das Eintreten von Luft verhindert werden.

Anschließend wurden die Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie im D2 Phaser (BRUKER) mit Cu K α -Strahlung: 1,5405 Å und Bragg-Brentano-Geometrie untersucht. Die kupfer- und rutheniumhaltigen Proben wurden in einem 2 θ -Bereich von 5° bis 60° gemessen. Der 2 θ -Bereich für die silberhaltigen Proben lag zwischen 5° und 80°. Dabei wurden jeweils eine Schrittweite von 0,05° und eine Zählzeit von 1 Sekunde festgelegt.

3.2.4 Stickstoffadsorptionsmessungen

Die spezifische Oberfläche wurde durch Stickstoffadsorptionsmessungen und deren Auswertung nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) ermittelt. Die Probenpräparation der reduzierten Proben fand in einer Glovebox unter Argonatmosphäre statt, um die Re-Oxidation zu verhindern. Darüber hinaus wurden spezielle Kappen genutzt, um das Eindringen von Luft in das Probenröhrchen zu verhindern. Die Messungen wurden am BELSORP-mini II (BEL Japan, Inc.) durchgeführt. Die calcinierten und reduzierten Proben wurden zum Entfernen adsorbierter Moleküle unter Vakuum thermisch vorbehandelt. Dafür wurden die Proben zunächst bis 10⁻³ mbar evakuiert und anschließend mit 2 K/min auf 150 °C hochgeheizt. Die Haltezeit betrug 6 Stunden. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde anschließend die Adsorption und Desorption von Stickstoff untersucht. Der Messbereich wurde auf Relativdrücke von 0,05 bis 0,95 und das Gleichgewichtskriterium auf 420 s festgelegt. Aufgrund der Pulverform des Probenmaterials wurde eine langsame Entgasungsrate gewählt. Die Auswertung der Messungen erfolgte anschließend mit der entsprechenden Software (BELMaster).

3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die Morphologie der synthetisierten Katalysatoren bei 100 – 20000-facher Vergrößerung vermessen. Die Messungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Jeol JDM-7001F am Institut für Geologie von Frau Anja Obst durchgeführt. Die Proben wurden zunächst mit Kohlenstoff bedampft, um die Leitfähigkeit zu erhöhen und somit Defekte durch Aufladung aufgrund des nicht-leitfähigen Metalloxid-Anteils zu minimieren. Mit der an das Rasterelektronenmikroskop gekoppelten energiedispersiven Röntgenanalytik von Noran wurde zudem die Zusammensetzung der Katalysatoren an ihrer Oberfläche ermittelt. Zusätzliche EDX-Messungen an ausgesuchten Proben wurden von Herrn Dipl. Ing. Maik Förste am ZEISS GeminiSEM 450 mit AZtecLive EDX-System mit SDD-Detektor ohne vorheriges Bedampfen mit Kohlenstoff durchgeführt.

3.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Oberflächenzusammensetzung der Katalysatoren ist entscheidend für den katalytischen Prozess. Daher wurden die Proben der kupferbasierten Katalysatorsysteme in einem XP-Spektrometer SPECS vermessen. Die Anregung erfolgte mittels monochromatischer Al K α -Strahlung ($E = 1486,71$ eV) und einer Anodenleistung von 200 W. Die Elektronen wurden im Halbkugelanalysator Phoibos 150 MCD-9 bei $p < 5 \cdot 10^{-10}$ mbar detektiert. Dafür wurde der Analysemodus Fixed Analyser Transmission genutzt. Um die Re-Oxidation zu vermeiden fand die Probenpräparation unter Argonatmosphäre in einer Glovebox statt. Nach Transport in einem verschlossenen Gefäß wurde die Probe unter Stickstoffstrom eingeschleust.

Die Probenpräparation als auch die Messung am XP-Spektrometer wurden von Herrn Pit Völs und Dr. Andreas Lißner durchgeführt.

3.3 Batchversuche

3.3.1 Durchführung im Multiplexreaktorsystem

Das Multiplexreaktorsystem setzt sich aus bis zu sechs kleinen Einzelautoklaven zusammen. Diese besitzen jeweils ein Innenvolumen von 42,7 ml. Eine detaillierte Beschreibung zum Aufbau findet sich in der Dissertation von Frölich 2021 ^[36].



Abbildung 11: Multiplexreaktorsystem im Heizmantel mit sechs Einzelautoklaven verbunden über eine Spinne zur Gasbeaufschlagung (Foto: Michael Piller).

Ein Autoklav pro Messung war zur Überwachung des Druckes mit einem Drucksensor (WIKA) ausgestattet. Aus diesem wurde stets die letzte Probe entnommen, um eine Druckkurve für die gesamte Reaktionszeit zu erhalten. Für die Experimente mit silberbasierten und kupferbasierten Katalysatoren wurden die Autoklaven unter Argonatmosphäre jeweils mit 0,2 g Katalysator und 10 ml Lösungsmittel befüllt. In den Batchversuchen wurden neben Triethylamin zum Katalysatorscreening auch Tripropylamin (TPA), 2-Methylpyridin, 1-Hexanol, TPA/1-Hexanol 1:1 (n/n) beim Lösungsmittelscreening eingesetzt. Mittels Rührplatte und Heizmantel wurden diese unter Rühren bei 400 rpm auf 170 °C erwärmt. Sobald Druck und Temperatur stabil waren, wurden die Reaktoren mit jeweils 20 bar CO₂ und 100 bar H₂ beaufschlagt.

Für die Screeningversuche wurde aller 15 Minuten nach der Beaufschlagung mit Wasserstoff ein Reaktor von der Heizplatte entnommen und weitere 15 Minuten im Eisbad abgekühlt. Nach Entspannen des abgekühlten Autoklavs wurden jeweils 1 ml Probe in ein 2 ml Eppendorfgefäß pipettiert. Nach Abzentrifugieren der Feststoffanteile wurden 500 µl des Überstandes entnommen und in ein Vial pipettiert. Die Proben wurden dann mittels Headspace Gaschromatografie (HEWLETT PACKARD 5890 Series II) gemessen.

3.3.2 Untersuchung auf Zersetzungs- und Nebenprodukte der Lösungsmittel

Um später die prozessbedingte Zersetzung der Lösungsmittel untersuchen zu können, wurden Experimente zur Untersuchung der thermischen Stabilität und Reaktivität der Lösungsmittel durchgeführt. Dafür wurden jeweils zwei Einzelautoklaven mit jeweils 10 ml Lösungsmittel befüllt. In einen Autoklaven wurden zusätzlich 200 mg Katalysator gegeben. Die Autoklaven wurden nun unter Rühren (400 rpm) auf 170 °C erhitzt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde der Autoklav mit Katalysator mit 100 bar Argon beaufschlagt. Der Autoklav mit dem reinen Lösungsmittel hingegen wurde zunächst mit CO₂ (p = 20 bar) und anschließend mit H₂ (p = 80 bar) beaufschlagt. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten wurden die Autoklaven entnommen und für 15 Minuten im Eisbad gekühlt. Daraufhin wurden jeweils 500 ml Probe entnommen und mittels Headspace GC vermessen. Zur Bestimmung einzelner Nebenprodukte wurde ein Gaschromatograf (HP 6890) mit gekoppeltem Massenspektrometer im Scanmodus (HP 6890) eingesetzt. Dabei wurde die Säule 19091S-433UI (Agilent Technologies) verwendet.

3.3.3 Kalibrierung des Headspace-Gaschromatografen

Zur Bestimmung des Methanolgehaltes im Lösungsmittel wurde ein Headspace Gaschromatograf genutzt. Für jedes verwendete Lösungsmittel (TEA, TPA, TPA/1-Hexanol, 1-Hexanol, 2-Methylpyridin) musste daher eine gesonderte Kalibrierung erstellt werden. Dafür wurden Kalibrierlösungen mit einem Methanolgehalt von 5 vol% bis zu 0,0025 vol% hergestellt. Um eine möglichst hohe Genauigkeit der Kalibrierung zu erhalten wurde die Masse des Methanols als auch des Lösungsmittels bei der Herstellung bestimmt und darüber die exakten Masse-, Volumen-, und Molenbrüche berechnet. Für die Kalibrierkurven wurden die Volumenprozentage gegen die Peakfläche von Methanol im Chromatogramm aufgetragen.

Im Anhang unter 8.6 befinden sich die entsprechenden Kalibrierungen. Die resultierende Geradengleichung der Regression wurde anschließend für die Berechnung der Menge an gebildetem Methanol benutzt.

3.4 Methanolsynthese bei kontinuierlicher Prozessführung

Die Versuche zur Methanolsynthese im kontinuierlichen Prozess wurden in einer Labor-Pilotanlage mit Festbettreaktor (KontReak) durchgeführt, welche speziell für diese Arbeit entwickelt, gebaut und in Betrieb genommen wurde. Der Vorteil des Festbettreaktors ist hierbei die Möglichkeit zur Durchführung von Experimenten zur Methanolsynthese in realistischen Dreiphasensystemen und analog dazu in der Gasphase als Referenzsystem. Bei der Entwicklung und Auslegung fanden diverse Anforderungen Berücksichtigung. Dazu zählten in erster Linie die Prozessparameter für die Methanolsynthese und für die Reduktion des Katalysators im Reaktorraum. Für die notwendige Reduktion der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren bei 260 °C wurde der Reaktor für Temperaturen bis zu 300 °C ausgelegt. Zur Durchführung der Versuche zur Methanolsynthese kann die Anlage mit Drücken bis zu 90 bar beaufschlagt werden. Eine schematische Darstellung der Anlage ist in Abbildung 12 zu sehen.

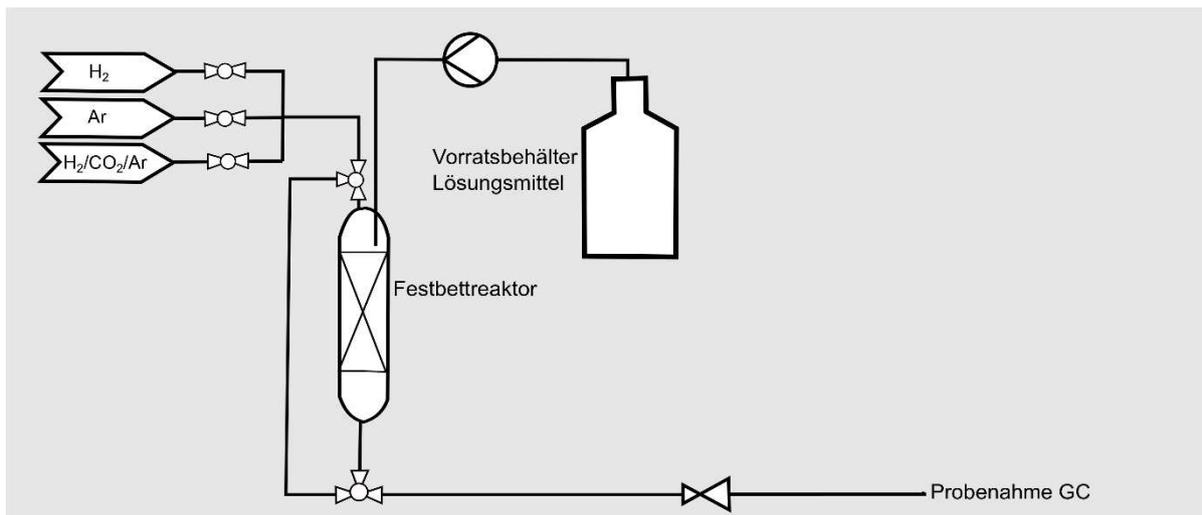


Abbildung 12: Schematische Darstellung der kontinuierlichen Anlage mit Festbett-/Rieselbettreaktor.

Der Volumenstrom der Gase wird über digitale Massedurchflussregler (MFC) reguliert (siehe auch Abbildung 13 c). Zur Durchführung der Reduktion wurde jeweils ein MFC für Argon (20-1000 ml/min) und für Wasserstoff (2-100 ml/min) eingebaut. Für die Methanolsynthese wurde ein spezieller MFC für die Regulierung des Volumenstroms des Gasgemisches (H₂/CO₂/Ar = 60/20/20 Vol.-%, 20-1000 ml/min) genutzt. Alle drei Massedurchflussregler sind für einen Vordruck bis zu 95 barü und einen Hinterdruck von 90 barü ausgelegt. Kernstück der Anlage ist der Reaktor, welcher sich in die folgenden drei Hauptkomponenten einteilt: den Reaktorkopf, das Reaktorrohr und das Reaktorendstück mit Thermoelement. Der Aufbau des Reaktors ist in Abbildung 13 a dargestellt.

3 Experimentelles

Der Reaktorkopf besitzt Anschlüsse für die Gas- (2) und Flüssigkeitszuleitung (4), eine Berstscheibe (3) und einen Drucksensor (1) (siehe auch Abbildung 13 b). Im Reaktorrohr liegt die isotherme Zone (6) in welche der Katalysator eingebracht wird. Realisiert wurde das durch ein Glasinlay mit zwei Fritten, welches in das Rohr eingesetzt wird. Auf die untere fixierte Fritte (7) wird der Katalysator eingebracht. Die zweite Fritte (5) ist flexibel und wird oberhalb der Katalysatorschüttung in das Glasinlay eingesetzt. Auf diese Fritte wird das Lösungsmittel getropft, welches sich durch die Kapillarkräfte in dieser verteilt und anschließend mit dem Gasstrom durch den Reaktor geleitet wird. Um das Reaktorrohr mit dem aktiven Katalysator für Normierungsmessungen zu umgehen, gibt es die Möglichkeit das Gas und die Flüssigkeit über einen Bypass direkt zum Gaschromatografen strömen zu lassen. Am Reaktorendstück befinden sich das Thermoelement (8) und der Anschluss zu den Abscheidern bzw. zum Gaschromatografen. Für die Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 12 auf die Darstellung der Abscheider zwischen Reaktor und Druckminderer verzichtet, da diese für den Großteil der Versuche umgangen wurden. Durch Auskondensieren reichern sich in den Abscheidern Lösungsmittel und flüssige Produkte an. In dieser Flüssigkeit lösen sich zudem noch gasförmige Produkte und Edukte ein, sodass die resultierende Kohlenstoffbilanz unvollständig ist. Jedoch bieten die Abscheider die Möglichkeit der Probenahme zur Bestimmung von Zersetzungsprodukten der Lösungsmittel und von flüssigen Nebenprodukten.

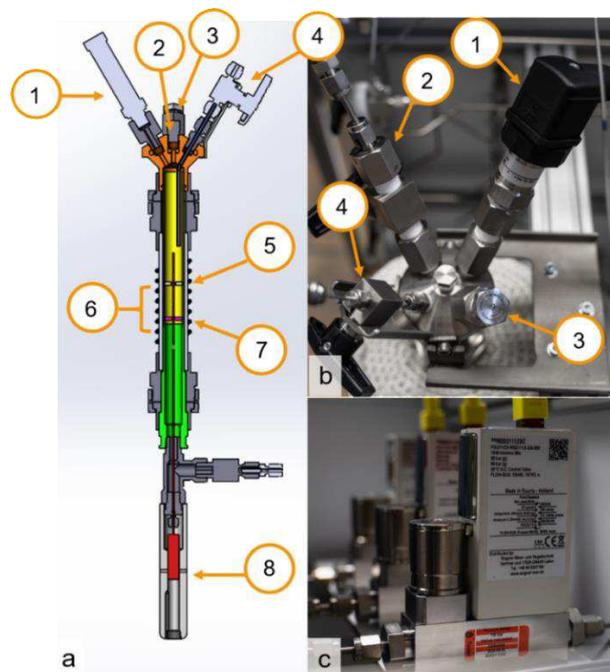


Abbildung 13: Detailansichten des Reaktors und der Massedurchflussregler. (a) Darstellung des Reaktors als Schnittbild (1) Drucksensor (2) Gaszuleitung (3) Berstscheibe (4) Flüssigkeitszuleitung (5) Fritte zum Verteilen des Lösungsmittels (6) isotherme Zone mit Katalysatorschüttung (7) Fritte (8) Thermoelement (b) Foto des Reaktorkopfes (c) Massedurchflussregler der Gase. (Fotos und Abbildung: Michael Piller)

3 Experimentelles

Die Originalanlage ist in Abbildung 14 zu sehen. Hier ist das Reaktorrohr (3) von einer Heizmanschette umschlossen. Die Leitungen wurden mit Heizbändern umwickelt und über diese auf 120 °C geheizt, um das Auskondensieren zu vermeiden. Höhere Temperaturen konnten auf Grund der Hähne und Dichtungen nicht realisiert werden.

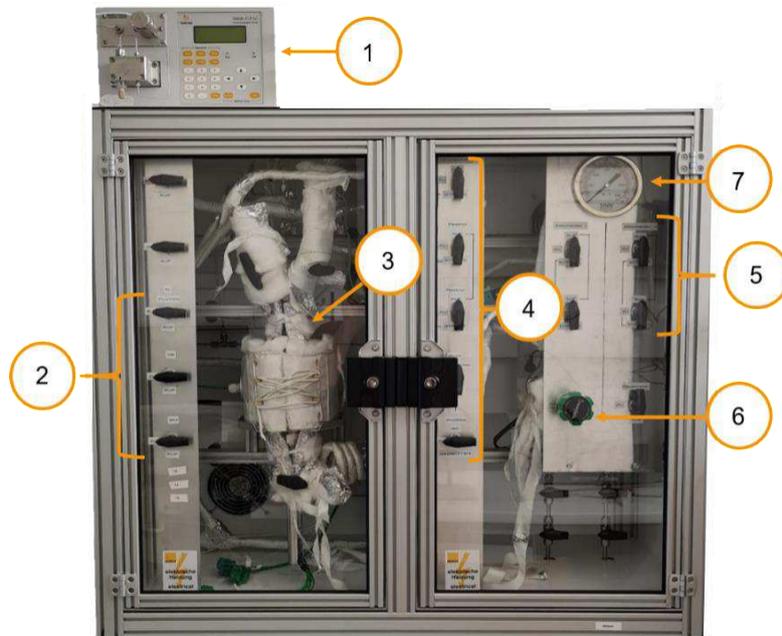


Abbildung 14: Aufbau des KontReak. (1) Lösungsmittelpumpe (2) Hähne für die Gaszuleitung zu den Massedurchflussregler (3) Reaktor (4) Hähne zur Steuerung des Gasstroms über Reaktor oder Bypass bzw. zur Probenahme zum Gaschromatograph oder zur Abluft (5) Hähne zum Zuschalten zweier Abscheider (6) Vordruckregler und (7) Barometer zum Einstellen des Druckes im Reaktor.

3.4.1 Kalibrierung des Gaschromatografen

Die Kalibrierung des am Reaktor KontReak gekoppelten Gaschromatografen (7890B GC System, Agilent Technologies) erfolgte direkt über die anlageneigenen MFC bzw. mittels Gasbeutel mit definiertem Gasmischung. Für die Kalibrierung von Wasserstoff, Argon und des Gasmischung wurden verschiedene Volumenkonzentrationen direkt im Reaktor KontReak über die MFC gemischt und über den angeschlossenen GC vermessen. Zur Kalibrierung von Kohlenstoffmonoxid und Stickstoff wurden Gasbeutel genutzt, die durch Massedurchflussregelung mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen befüllt wurden. Für die Kalibrierung von Methanol, Wasser und DEEA wurden zunächst Gasbeutel mit einem definiertem Volumen an Argon befüllt. Danach wurden verschiedene definierte Volumina (< 5 µl) der Flüssigkeiten mit einer Spritze in den Gasbeutel injiziert.

Nach vollständigem Übergang der Flüssigkeit in die Gasphase wurde der Gasbeutel zur Messung an den GC angeschlossen. Die GC-Methode und ihre Parameter blieben bei allen Messungen unverändert.

3.4.2 Reduktion im Reaktor KontReak

Zur Bestimmung der optimalen Bedingungen für die Reduktion von 5 g industriellem Kupferkatalysator (Alfa Aesar) im KontReak waren Vorversuche notwendig, welche von Dr. Pit Völs durchgeführt wurden. Mittels gekoppeltem Wasserstoffsensor an dem Reaktor KontReak wurde der Verlauf der Reduktion beobachtet. Mit einem Gasstrom von 250 ml/min bestehend aus 5 Vol% Wasserstoff in Argon wurde der Reaktor zunächst auf 170 °C geheizt. Während der Reduktion sank das Wasserstoffsignal im Abgas ab. Nach 19 Stunden wurde ein Anstieg des Wasserstoffsignals detektiert, welches nach ca. 24 Stunden wieder seinen Ausgangswert erreichte. Anschließend wurde der Reaktor schrittweise auf 250 °C geheizt. Dabei konnte kein erneutes Absinken des Wasserstoffsignals beobachtet werden. Daher wurde in den folgenden Versuchen zur schonenden Reduktion eine Temperatur von 170 °C für eine Dauer von 24 Stunden gewählt.

3.4.3 Kontinuierliche Methanolsynthese

Vor Beginn jeder neuen Messreihe im Dreiphasensystem wurden zunächst 5 g frischer Kupferkatalysator in den Reaktor eingebaut. Der Katalysator konnte direkt in der Anlage reduziert werden. Zunächst wurde die Anlage mit Argon geflutet und so mit dem Prozessdruck (60 bar bzw. 90 bar) beaufschlagt. Während des Aufheizens der Leitungen auf 120 °C und des Reaktors auf die Prozesstemperatur (120 °C, 170 °C, 185 °C oder 200 °C) wurde mit Argon und Wasserstoff gespült. Nach Erreichen der Prozesstemperatur im Reaktor wurde auf das Gasgemisch ($\text{H}_2/\text{Ar}/\text{CO}_2 = 60/20/20$ Vol.-%) mit einem Volumenstrom von 200 ml/min bzw. 300 ml/min umgestellt. Bei den Versuchen im Dreiphasensystem wurde nun die Pumpe gestartet und das Lösungsmittel mit 20 $\mu\text{l}/\text{min}$ bzw. 13 $\mu\text{l}/\text{min}$ hinzugegeben. Die erste Probenahme und Messung mittels GC fanden nach 90 Minuten statt. Ca. aller 36 Minuten erfolgten dann GC-Messungen bis sich die Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute und Umsätze stabilisierten. Zur Normierung der Ergebnisse wurden für jede Druck- und Volumenstromkombination jeweils zwei GC-Messungen des Gases durchgeführt, welches über den Bypass zugeleitet wurde.

3 Experimentelles

Zur Generierung von Bezugswerten für die Selektivität des Katalysators, die CO₂- und H₂-Umsätze sowie für die CO- und MeOH-Ausbeute wurden Versuche zur Methanolsynthese in der Gasphase ohne Hinzutropfen einer Flüssigphase durchgeführt. Die dafür gewählten Prozessparameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht der Prozessparameter der für die Gasphasensynthese gefahrenen Messreihen.

Druck in bar	Temperatur in °C	Volumenstrom in ml/min	
60	120	300	
		200	
	170	300	
		200	
	185	300	
		200	
	200	300	
		200	
	90	120	300
			200
170		300	
		200	
185		300	
		200	
200		300	
		200	

3 Experimentelles

Die Vorversuche zur Katalyse in einer Flüssigphase fanden mit TPA statt. Die Messreihen wurden analog zu den in Tabelle 3 aufgeführten Prozessparametern der Gasphasensynthese durchgeführt. Aufgrund der geringen Methanolausbeute bei 120 °C im Gasphasenprozess wurde die Versuche bei 60 bar auf den Volumenstrom von 300 ml/min (20 µl/min Lösungsmittel) und auf 170 °C, 185 °C und 200 °C beschränkt.

Aus den Ergebnissen der Vorversuche wurden die Prozessparameter für die Folgeversuche abgeleitet. Mit den Flüssigphasen 1-Hexanol, TPA/1-Hexanol (1/1 n/n), TEA und DEEA wurden anschließend Experimente zur Methanolsynthese bei 90 bar und mit einem Volumenstrom von 300 ml/min Gasgemisch und von 20 µl/min Flüssigphase bei 170 °C, 185 °C und 200 °C durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchung von Kupferkatalysatoren

Der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator hat sich als Standardkatalysator für die Methanolsynthese etabliert. Er besitzt für die Umsetzung sowohl von Syngas als auch von H₂-CO₂ Gemischen zu Methanol eine hohe Aktivität und Selektivität. Auch die Untersuchungen zur Methanolsynthese in Dreiphasensystemen konzentrierten sich größtenteils auf den Einsatz des Standardkatalysators. Eine Vielzahl kommerzieller Kupferkatalysatoren unbekannter Zusammensetzung und Syntheseroute fanden hier Anwendung. Jedoch zeigte sich, dass nur durch das Verständnis der Wirkungsweise des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators, des Einflusses von Promotoren und des Mechanismus der Katalysatorsynthese die Entwicklung verbesserter Methanolsynthesekatalysatoren möglich ist ^[136]. Dies gilt allgemein für die Anwendung in der Gasphase aber insbesondere für die Anwendung im Dreiphasensystem.

4.1.1 Variation des Trägersystems des Kupferkatalysators

Ebenso wie Promotoren werden Träger zur Erhöhung und Erhaltung der Aktivität eines Katalysators eingesetzt. Eine Variation des Trägersystems ist somit eine Möglichkeit die Eigenschaften des Katalysators hinsichtlich der Anwendung im Dreiphasensystem zur CO₂-Hydrierung zu verbessern. Daher wurden in dieser Arbeit durch Variation des Trägersystems vier verschiedene kupferbasierte Katalysatoren hergestellt (siehe 3.1.1) charakterisiert und anschließend auf Aktivität untersucht. Der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator für die Methanolsynthese im Dreiphasensystem und seine Präparation wurden durch die Vorarbeit von Reller und Frölich bereits etabliert und eingehend untersucht ^[35,36]. Ebenso wie der Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Katalysator, welcher für die CO₂-Hydrierung in TEA ein gesteigerte Methanolproduktionsrate zeigte im Vergleich zum ursprünglichen ternären Katalysatorsystem ^[36]. Die Bedeutung des Cu-ZnO Systems für die Methanolsynthese ist bereits bekannt (siehe auch 2.3.1), weswegen Kupfer als aktive Spezies und Zn als Promotor beibehalten wurden ^[104,137,138]. Die Arbeit von Zander und Kollegen diskutiert unter anderem die Rolle von ZnO für die Synthese von Methanol und bringt zugleich MgO als Promotor und Träger ins Gespräch ^[44,139]. Während ein Cu/MgO-Katalysator vorrangig für die Methanolsynthese aus CO und H₂ eine sehr gute Aktivität und Selektivität für Methanol aufwies, lieferte der Cu/ZnO/MgO-Katalysator auch für die CO₂-Hydrierung zu Methanol vielversprechende Ergebnisse im Hinblick auf Aktivität und

4 Ergebnisse und Diskussion

Methanolselektivität. Andere Studien zeigten eine verbesserte CO_2 -Adsorption des Cu/MgO Systems auf Grund seiner basischen Eigenschaften, im Vergleich zum Cu/ZnO System. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit ein Cu/ZnO/MgO- sowie ein Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysator hergestellt, charakterisiert und mittels Batchversuchen auf Aktivität zur Methanolsynthese in TEA untersucht. Abbildung 15 zeigt ein Foto der vier gefällten und getrockneten Präkursoren.



Abbildung 15: Präkursoren der kupferbasierten Katalysatoren gefällt mit Na_2CO_3 -Lösung a) Cu/ZnO/ Al_2O_3 b) Cu/ZnO/ Al_2O_3 /Mn c) Cu/ZnO/MgO d) Cu/ZnO/MgO/Mn.

Die Präkursoren der Katalysatoren

Die Präkursoren sind die Vorstufe der Katalysatoren. Ihre Zusammensetzung und Morphologie beeinflussen die Aktivität des resultierenden Katalysators ^[95]. Abbildung 16 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Präkursoren der Cu/ZnO/ Al_2O_3 -, Cu/ZnO/ Al_2O_3 /Mn-, Cu/ZnO/MgO- und Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysatoren.

4 Ergebnisse und Diskussion

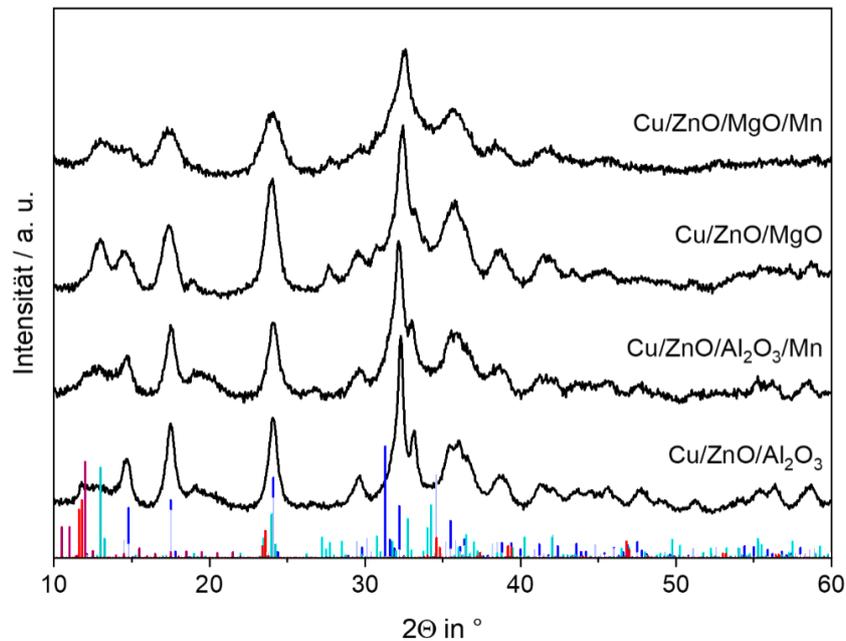


Abbildung 16: Pulverdiffraktogramme der Präkursoren des Cu/ZnO/Al₂O₃-, des Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-, des Cu/ZnO/MgO- und des Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysators mit Referenzen der Malachit-Phase (blau, ICSD: 260813), der Zinkmalachit-Phase (orange, ICSD: 4655) der Aurichalcit-Phase (türkis, ICSD: 75323), Hydrotalcit-Phase (rot, ICSD:155052) und der Hydrozinkit-Phase (weinrot, ICSD: 16583).

Wie in der Literatur beschrieben, sind Malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, Zinkmalachit $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (auch als Rosasit bezeichnet), Aurichalcit $(\text{Cu,Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ und Hydrozinkit $\text{Zn}_5(\text{OH})_2\text{CO}_3$ typische Phasen des mittels Co-Fällung synthetisierten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators [94]. Die Pulverdiffraktogramme der kupferbasierten Präkursoren weisen Reflexe dieser vier Phasen auf. Die Aurichalcit-Phase kann ein Hinweis auf die noch nicht vollständige Inkorporation des Zinks in Zinkmalachit bzw. auf die Sättigung des Zinkmalachits mit Zink sein [140]. Die Reflexe der Zinkmalachit-Phase, welche vorteilhaft für die Generierung einer großen Kupferoberfläche ist, finden sich in allen Diffraktogrammen [94]. Die Verschiebung der Reflexposition im Diffraktogramm im Vergleich zu Referenzen ist auf Fremdatome im Gitter, die unterschiedliche Präparation und auf die variierende Zusammensetzung zurückzuführen. Zum Beispiel ist die Verschiebung des Zinkmalachit-Reflexes bei 31,3 ° zu höheren Winkeln für steigende Zinkgehalte bekannt. In den Pulverdiffraktogrammen sind keine Reflexe von magnesium-, aluminium- und manganhaltiger Phasen sichtbar. Wodurch angenommen werden kann, dass diese amorph sind.

Calcinierung der Katalysatoren

Auf die Co-Fällung und Trocknung der Präkursoren folgte die Calcinierung. Mittels TG-DSC-FTIR ist es möglich die Calcinierungstemperaturen der kupferbasierten Katalysatoren zu ermitteln. Die Ergebnisse aller TG-DSC-FTIR Messungen sind im Anhang 8.2 zusammengefasst. Die TG-DSC-FTIR Messung der Calcinierung des Cu/ZnO/MgO-Systems unter Argonstrom ist in Abbildung 17 zu sehen.

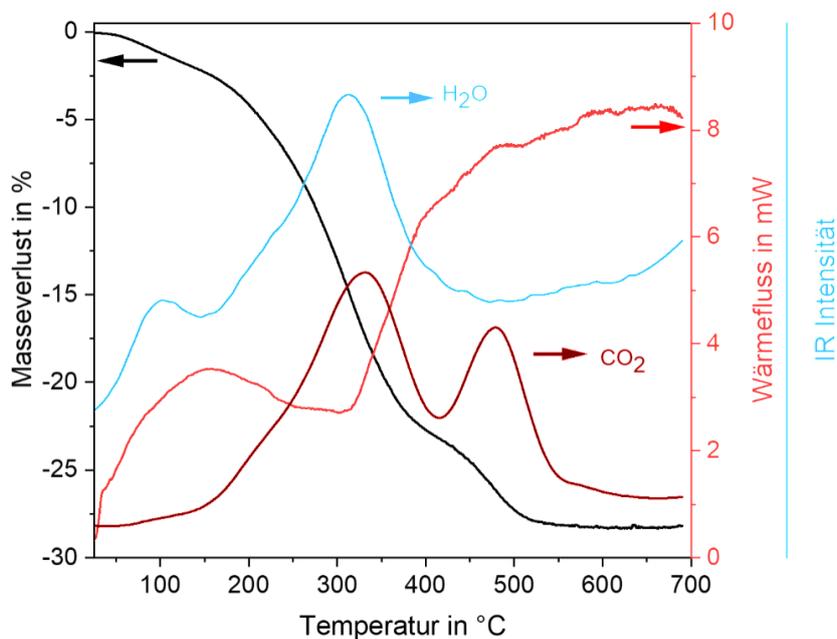
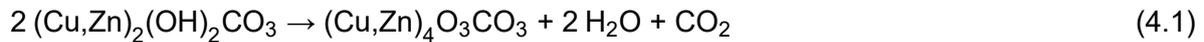


Abbildung 17: TG-DSC-FTIR Messungen der Calcinierung unter Argonstrom am Beispiel des Cu/ZnO/MgO-Katalysators.

Wie Abbildung 17 zeigt, nimmt die Masse mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab. Dies ist auf die Entfernung von Wasser und Kohlenstoffdioxid zurückzuführen. Das physikalisch gebundene Wasser wird bei einer Temperatur von etwa 100 °C verdampft. Das chemisch gebundene Wasser (der Hydrate) wird bei einer Temperatur von ca. 310 °C freigesetzt. Parallel läuft die Freisetzung von CO₂ ab. Für das Cu/ZnO/MgO-System treten zwei Peaks im Verlauf der Intensität der CO₂-Bande bei etwa 330 °C und 470 °C auf. Die TG-DSC-FTIR Messungen aller Präkursoren sind im Anhang in Kapitel 8.2. Hierbei zeigen sich für das Cu/ZnO/Al₂O₃-System drei Peaks (300 °C, 390 °C und 510 °C) und für das Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-System zwei Peaks (270 °C und 510 °C). Die verschiedenen Peaks lassen sich mit der Zersetzung der verschiedenen Hydroxycarbonat-Phasen erklären, welche mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert wurden ^[141]. Des Weiteren ist auch die thermische Zersetzung amorpher Carbonatspezies möglich bzw. von Carbonatspezies, deren Reflexe im Pulverdiffraktogramm aufgrund ihrer geringen Konzentration von anderen Reflexen oder durch

4 Ergebnisse und Diskussion

Signalrauschen überlagert werden. Die Zersetzung des Zinkmalachits läuft in zwei Hauptschritten ab und wurde bereits für das binäre Katalysatorsystem beschrieben. Im ersten Schritt zwischen 270 und 330 °C findet die gleichzeitige Desorption von H₂O und CO₂ unter Bildung einer Zwischenphase, einer Hochtemperaturcarbonat-Spezies, statt (siehe Gleichung 4.1).^[142]



Ab 470 °C beginnt die Zersetzung der Hochtemperaturcarbonat-Spezies. Dabei ist ausschließlich die Freisetzung von CO₂ zu beobachten (Vgl. Gleichung 4.2).



Elemente wie hier Al, Mg und Mn können das thermogravimetrische Profil beeinflussen. So ist bekannt, dass in einem ternären System mit Al als dritte Komponente der erste Zersetzungsschritt zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist und durch Stabilisierung der Hochtemperaturcarbonat-Spezies der zweite Zersetzungsschritt bei höheren Temperaturen beginnt ^[103]. Dies erklärt die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen, welche sich aus den TG-DSC Messungen der magnesiumhaltigen und aluminiumhaltigen Katalysatorsysteme ableiten lassen. Der Peak bei ca. 400 °C bis 420 °C, welcher beim Cu/ZnO/Al₂O₃-Präkursor eindeutig und beim Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Präkursor als Schulter identifiziert werden kann, kann der Zersetzung des Aurichalcits zugeordnet werden, welche laut Literatur bei 402 °C auftritt ^[103,141]. Die Zersetzung der Hochtemperaturcarbonatspezies bei Temperaturen von 470 °C bis 510 °C kann zur Entmischung und Sinterung der CuO- und der ZnO-Phase führen, womit eine Verringerung Porosität sowie der Dispergierung des CuO einhergeht ^[142]. Bei milden Calciniierungsbedingungen zersetzen sich die Hochtemperaturcarbonatspezies nicht. Wie Untersuchungen von Fujita und Kollegen am binären Cu/ZnO System zeigten, findet bei niedrigen Heizraten, einem geeigneten Gasstrom und Calciniertemperaturen zwischen 330 °C und 350 °C somit auch keine Entmischung und Sinterung statt ^[143,144]. Alle kupferbasierten Präkursoren wurden daher bei 350 °C und einer Heizrate von 2 K/min calciniert. Abbildung 18 zeigt die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme der calcinierten Katalysatoren.

4 Ergebnisse und Diskussion

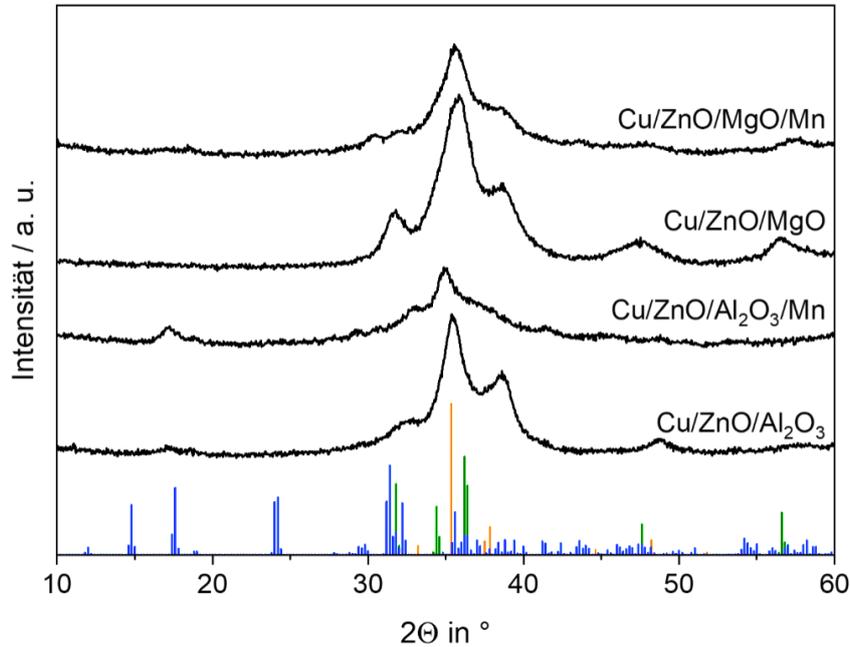


Abbildung 18: Pulverdiffraktogramm der calcinierten Cu/ZnO/Al₂O₃-, des Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-, des Cu/ZnO/MgO- und des Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysatoren mit Referenzen von CuO (orange, ICSD: 69757) ZnO (grün, ICSD: 57450) und Malachit (blau, ICSD: 260813).

Alle Pulverdiffraktogramme der calcinierten Proben weisen Reflexe der CuO-Phase und ZnO-Phase auf. Während bei den magnesiumhaltigen Katalysatoren keine Reflexe im Bereich von 15° bis 20° 2θ zu erkennen sind, lassen sich bei den aluminiumhaltigen Katalysatoren Reflexe in diesem Winkelbereich erkennen. Diese Reflexe können der Aurichalcit-Phase zugeordnet werden, diese ist für ihre Stabilität bis zu 402 °C bekannt ^[103]. In den Diffraktogrammen der manganhaltigen Katalysatoren zeigen die Reflexe eine geringere Intensität und eine Verbreiterung des Linienprofils. Es ist anzunehmen, dass die geringe Intensität hier auf den geringeren Anteil an kristalliner Phase zurückzuführen ist. Die Linienverbreiterung deutet auf Leerstellen oder Fremdatomen hin, welche zu lokalen Veränderung der Gitterkonstante führt. Wie detaillierte Untersuchungen der Calcinierung und Reduktion des ternären Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator von Frölich ergaben, werden die Hochtemperaturcarbonatspezies wie erwartet nicht durch Calcinierung bei 330 °C zersetzt ^[36]. Jedoch führen die reduktiven Bedingungen der anschließenden Reduktion zu einer Verschiebung der Zersetzungstemperatur.

Reduktion der Katalysatoren

Im Hinblick auf die anschließende Reduktion wurden weitere TG-DSC-FTIR Messungen unter einem Wasserstoff-Argonstrom durchgeführt. Bei der Reduktion wird der Wasserstoff des Gastromes mit dem Sauerstoff der Metalloxide zu Wasser umgesetzt. Die Bildung von

4 Ergebnisse und Diskussion

Wasser IR-Spektrometer detektiert, sodass sich die Reduktion des Katalysators und ihre Temperaturlage durch das IR-Wassersignal nachweisen lässt. Abbildung 19 zeigt die TG-DSC-FTIR Messung der Reduktion am Beispiel des Cu/ZnO/MgO-Katalysators.

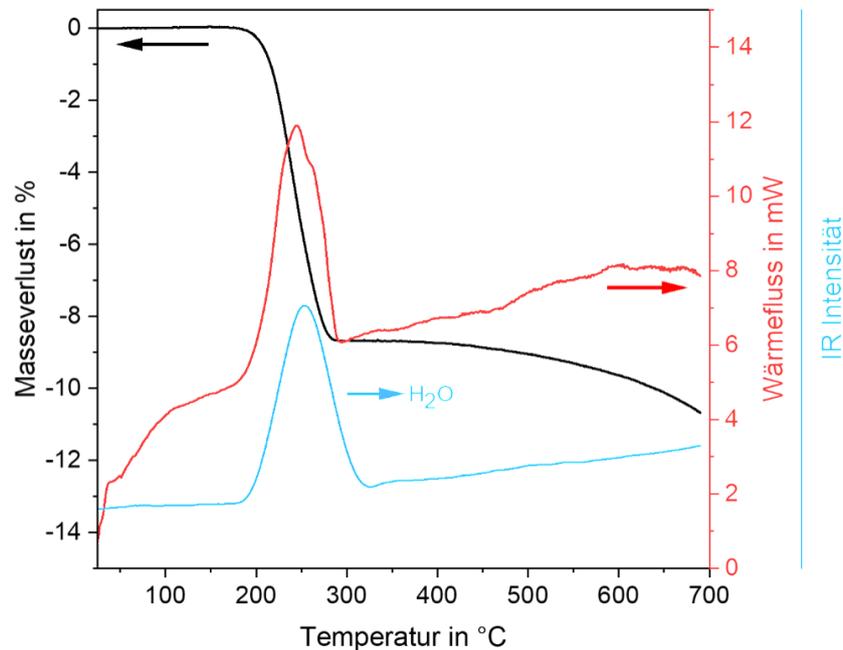


Abbildung 19: TG-DSC-FTIR Messungen der Reduktion eines Kupferkatalysators unter Wasserstoff-Argonstrom am Beispiel des Cu/ZnO/MgO-Katalysators.

Die TG-DSC-FTIR Messung des Cu/ZnO/MgO-Katalysators unter reduzierenden Bedingungen zeigt einen Peak des Wassersignals bei etwa 250 °C. Der Verlauf des Wärmesignals deutet auf die Exothermie der ablaufenden Reduktion hin. Der zeitgleich auftretende Masseverlust ist auf die Entfernung des Sauerstoffs zurückzuführen. Die TG-DSC-FTIR Messungen der übrigen Katalysatoren befinden sich im Anhang 8.2. Die Temperaturlage des Maximums des Wassersignals und dementsprechend auch die der Reduktionstemperatur unterscheidet sich zwischen den Katalysatoren. Für die manganhaltigen Katalysatoren ergaben sich Temperaturen von ca. 230 °C bis 240 °C. Das Absenken der für die Reduktion notwendigen Temperatur durch Mangandotierung ist bereits bekannt ^[145]. Die Reduktion des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators lief bei etwa 260 °C ab. Dies entspricht sowohl der von Reller als auch der von Frölich ermittelten Reduktionstemperatur für dieses Katalysatorsystem ^[35,36]. Die unterschiedlichen Temperaturen resultieren aus dem Einfluss von Al, Mg und Mn auf die Reduktion des Kupfers in den Hochtemperaturcarbonatspezies. Thermodynamische Berechnungen ergaben, dass Cu²⁺ sowohl gebunden in CuO als auch in einer Malachitstruktur bereits bei Raumtemperatur mit Wasserstoff zu elementarem Kupfer reduzierbar ist ^[146]. Die experimentell ermittelten Reduktionstemperaturen liegen weit höher. Diese sind somit kinetisch bestimmt und können mit der Carbonatzersetzung zusammenhängen. Typische

4 Ergebnisse und Diskussion

Reduktionstemperaturen reichen in der Literatur von 210 °C bis 350 °C. Auf Basis der dargelegten Ergebnisse wurden alle Katalysatoren auch im Zuge der Praktikabilität mit einer Heizrate von 2 K/min bei 260 °C für vier Stunden reduziert ^[103]. Die reduzierten Katalysatoren wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 20 dargestellt.

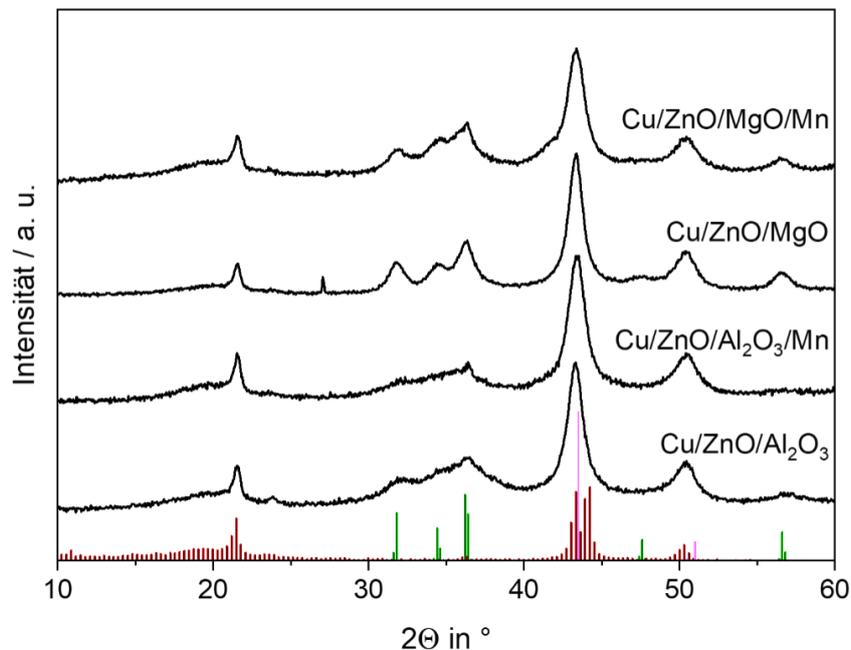


Abbildung 20: Pulverdiffraktogramm der reduzierten Cu/ZnO/Al₂O₃-, des Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-, des Cu/ZnO/MgO- und des Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysatoren mit Referenzreflexen von Kupfer (rosa), Zinkoxid (grün) und der zur Präparation eingesetzten Folie (braun).

Die Pulverdiffraktogramme der reduzierten Katalysatoren weisen allesamt Reflexe von elementarem Kupfer und Zinkoxid auf. Beim Vergleich der Diffraktogramme fallen die deutlichen Reflexe der ZnO-Phase in den Diffraktogrammen der magnesiumhaltigen Katalysatoren auf. Die verbreiterten Reflexe weisen auf kleiner Partikel der ZnO-Phase in den aluminiumhaltigen Proben hin, wodurch eine bessere Verteilung von ZnO in diesen Katalysatoren resultiert. Der Reflex bei 27° 2θ ist typisch für Kohlenstoff, der Ursprung lässt sich in diesem Fall nicht eindeutig erklären.

Sowohl die Al₂O₃- als auch die MgO-Phase sind im Diffraktogramm nicht durch Reflexe identifizierbar und liegen somit amorph vor. Es wurden keine Reflexe des Kupfer(II)-oxids detektiert, sodass auf eine vollständige Umsetzung zu Kupfer und somit auf eine vollständige Reduktion der Katalysatoren bei 260 °C geschlossen werden kann.

Zusammensetzung

Neben der Präparation (Co-Fällung, Calcinierung und Reduktion) beeinflusst die Zusammensetzung der Katalysatoren deren Aktivität wesentlich. Sie beeinflusst, die Ausbildung der Phasen im Präkursor und folglich die Morphologie, die Verteilung des Kupfers, die Kupferoberfläche und das Auftreten von ZnO-Cu-Grenzflächen. Für die Zusammensetzung der Katalysatoren wurden folgende elementaren Verhältnisse Cu:ZnO:X von 1:0,5:0,17 und Cu:ZnO:X:Mn von 1:0,5:0,17:0,18 angestrebt (X = Al₂O₃ oder MgO). Die exakte Zusammensetzung der Katalysatoren wurde mittels ICP-OES Messung ermittelt. Zusätzlich wurden oberflächensensitive Methoden (XPS und EDX) genutzt, um die Oberflächenszusammensetzung zu analysieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen für die verschiedenen Katalysatoren sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die ICP-OES Analyse ergab bei allen Katalysatoren einen höheren Kupfergehalt. Dieser lag teilweise bis zu 10,9 % über dem angestrebten Kupfergehalt. Für die aluminiumhaltigen Katalysatoren, wurde der angestrebte Zinkgehalt erreicht jedoch lag der erzielte Aluminiumgehalt bis zu 17,8 % unter dem angestrebten Gehalt. Die magnesiumhaltigen Katalysatoren weisen insgesamt einen deutlich geringeren Gehalt an Magnesium auf, wobei der gewünschte Zinkgehalt überschritten wird. Bei Katalysatoren mit Manganpromotor wurde der angestrebte Manganengehalt bis zu 23 % unterschritten, bei beiden Katalysatoren lag dieser jedoch in der gleichen Größenordnung.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4: Molare Zusammensetzung der kupferbasierten Katalysatoren, ermittelt durch Analysen mittels ICP-OES, EDX und XPS.

Katalysator		Cu	Zn	Al	Mg	Mn
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Ziel / mol-%	60	30	10		
	ICP-OES / mol-%	62,2	29,4	8,41		
	EDX / mol-%	62,3	27,6	10,1		
	XPS / mol-%	31,8	56,4	11,8		
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	Ziel / mol-%	54	27	9		10
	ICP-OES / mol-%	57,5	27,36	7,4		7,7
	EDX / mol-%	55,1	28,9	5,5		10,4
	XPS / mol-%	29,9	50,5	6,32		9,4
Cu/ZnO/Mg	Ziel / mol-%	60	30		10	
	ICP-OES / mol-%	61,4	32,7		5,9	
	EDX / mol-%	69,6	25,6		4,8	
	XPS / mol-%	29,6	54,9		15,6	
Cu/ZnO/MgO/Mn	Ziel / mol-%	54	27		9	10
	ICP-OES / mol-%	59,9	28,6		3,5	7,9
	EDX / mol-%	54,3	28,2		6,72	10,9
	XPS / mol-%	23,2	47		26,1	3,7

Die daraus resultierenden tatsächlichen Verhältnisse der Elemente in den Katalysatoren sind Tabelle 5 zu entnehmen. Bei Betrachtung der resultierenden elementaren Verhältnisse zeigt sich ein konstantes Verhältnis von Aluminium und Mangan zu Kupfer. Im Hinblick auf das Kupfer: Zink Verhältnis weicht ausschließlich der Cu/ZnO/MgO-Katalysator vom Verhältnis von 1:0,48 ab. Zudem ergibt sich kein einheitliches Verhältnis von Kupfer zu Magnesium.

Tabelle 5: Verhältnisse der Elemente in den Katalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der ICP-OES-Analyse.

Katalysator	Cu	:	Zn	:	Al	:	Mg	:	Mn
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	1	:	0,47	:	0,13	:		:	
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	1	:	0,48	:	0,13	:		:	0,13
Cu/ZnO/MgO	1	:	0,53	:		:	0,10	:	
Cu/ZnO/MgO/Mn	1	:	0,48	:		:	0,06	:	0,13

Die Unterschiede zwischen der angestrebten und der tatsächlichen Zusammensetzung der Katalysatoren ist auf die Co-Fällungsbedingungen zurückzuführen. Die Stabilität des pH-Wertes, der Temperatur, der Rühr- und Zutropfgeschwindigkeit sowie die Alterungszeit können das Ergebnis wesentlich beeinflussen. Jedoch können die auftretenden Abweichungen auch in der unterschiedlichen Löslichkeit der Hydroxide, Carbonate und Hydroxycarbonate begründet sein.

Die Untersuchung der Zusammensetzung der Kupferkatalysatoren an der Oberfläche fand mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) statt. Sie ermöglicht die Analyse der obersten Atomlagen der reduzierten Katalysatoren. Die ermittelten Verhältnisse der Katalysatorkomponenten an der Oberfläche sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Verhältnisse der Elemente an der Katalysatoroberfläche resultierend aus den Ergebnissen der XPS Messung.

Katalysator	Cu	:	Zn	:	Al	:	Mg	:	Mn
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	1	:	1,77	:	0,37	:		:	
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	1	:	1,69	:	0,21	:		:	0,31
Cu/ZnO/MgO	1	:	1,85	:		:	0,52	:	
Cu/ZnO/MgO/Mn	1	:	2,03	:		:	1,13	:	0,16

Wenn man die ermittelten Cu:Zn Verhältnisse der ICP-OES Analyse (Zusammensetzung im Volumen) und der XP-Spektroskopie vergleicht, fällt auf, dass die Verhältnisse reziprok sind. Das deutet auf eine Anreicherung des Zinks an der Oberfläche des Katalysators hin. Die Anreicherung von Zink an der Katalysatoroberfläche ist auf Grund von verschiedenen Untersuchungen bereits bekannt und wird mit der Ausbildung aktiver Zentren sowie mit den

4 Ergebnisse und Diskussion

Adsorptionseigenschaften in Verbindung gebracht ^[138,139]. Bei Betrachtung der Verhältnisse der Elemente fällt zudem auf, dass der Zinkgehalt der magnesiumhaltigen Katalysatoren im Verhältnis zu Kupfer größer ist als der Zinkgehalt der aluminiumhaltigen Katalysatoren. Bisherige Untersuchungen lieferten noch keinen direkten Hinweis auf das optimale Cu:Zn Verhältnis zum Erreichen einer möglichst hohen Aktivität und Methanolsekktivität.

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) besitzt eine geringere Oberflächensensitivität und ermöglicht dadurch eine Analyse der elementaren Zusammensetzung bis zu einer Eindringtiefe von 1 - 3 µm und somit der Zusammensetzung im inneren der Poren. Tabelle 7 zeigt die elementaren Verhältnisse der Katalysatoren, welche aus den Ergebnissen der entsprechenden EDX Messung ermittelt wurden.

Tabelle 7: Verhältnisse der Elemente an der Katalysatoroberfläche resultierend aus den Ergebnissen der EDX Messung.

Katalysator	Cu	:	Zn	:	Al	:	Mg	:	Mn
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	1	:	0,44	:	0,16				
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	1	:	0,52	:	0,09	:			0,19
Cu/ZnO/MgO	1	:	0,37	:			0,07		
Cu/ZnO/MgO/Mn	1	:	0,52	:			0,12	:	0,2

Bei Betrachtung der Cu:Zn Verhältnisse fällt auf, dass der Zinkgehalt bei Anwesenheit von Mangan größer ist, als ohne Mangan. Das Cu:Mg Verhältnis beträgt bei allen magnesiumhaltigen Katalysatoren rund 1:0,1 und das Cu:Mn Verhältnis 1:0,2 bei allen manganhaltigen Katalysatoren. Bei den Untersuchungen der molaren Zusammensetzung der Katalysatoren mittels ICP-OES und der Katalysatoroberflächen mittels XPS und EDX lässt sich zunächst nur die Abweichung von der angestrebten Zusammensetzung feststellen. Wird das Verhältnis der Elemente in die Auswertung der Ergebnisse einbezogen, kann aus der Analyse der ICP-OES Analyse abgeleitet werden, dass das beabsichtigte Cu:Zn Verhältnis von 1:0,5 annähernd erreicht wurde. Zudem sind die Verhältnisse von Al, Mg und Mn im Verhältnis zu Cu in den geringer als erwartet. Die Ergebnisse der energiedispersive Röntgenspektroskopie ergaben Cu:Zn Verhältnisse von rund 1:0,4 (Katalysatoren ohne Mangan) bis 1:0,52 (Katalysatoren mit Mangan). Mittels XPS wurde für alle Katalysatoren die Anreicherung von Zink auf der Oberfläche festgestellt. Die Ergebnisse bezüglich der Zusammensetzung liefern zunächst keine eindeutigen Hinweise, welcher Katalysator bei der Methanolsynthese im Dreiphasensystem besonders gut geeignet ist.

Katalysatoroberfläche

Die Größe der Katalysatoroberfläche spielt im Hinblick auf die Menge an zugänglichen aktiven Zentren und somit auf die Aktivität auch eine wesentliche Rolle. Eine Möglichkeit die Oberfläche der Katalysatoren zu ermitteln ist die Stickstoff-Adsorptionsmessung. Die ermittelten Oberflächen der calcinierten und reduzierten selbstsynthetisierten Katalysatoren sowie des kommerziell erhältlichen Kupferkatalysators von Alfa Aesar sind in Abbildung 21 aufgetragen.

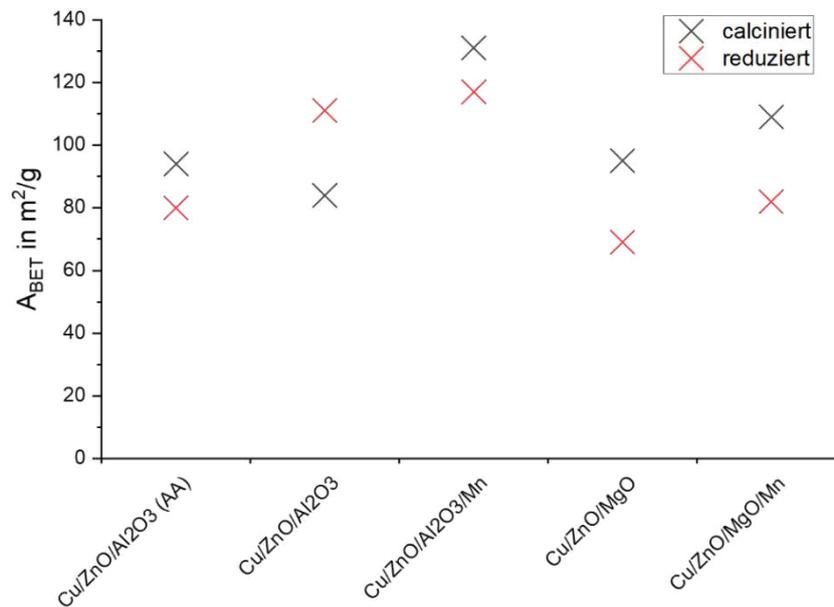


Abbildung 21: Oberflächen nach BET der selbstsynthetisierten calcinierten und reduzierten kupferbasierten Katalysatoren und des Standardkupferkatalysators von Alfa Aesar.

Wie aus Abbildung 21 zu entnehmen ist, wird die Oberfläche der Katalysatoren erwartungsgemäß in Folge der Reduktion verringert, da die Reduktionsreaktion mit einem Sintereffekt verbunden ist. Hierbei bildet der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator eine Ausnahme. Seine Oberfläche vergrößert sich durch die Reduktion um rund 30 m²/g. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt.

Im Vergleich zu den aluminiumhaltigen Katalysatoren ergaben sich für die magnesiumhaltigen Katalysatoren geringere Oberflächen, welche jedoch in einer, mit der Oberfläche des kommerziellen Katalysators vergleichbaren, Größenordnung liegen. Die Oberflächen der Katalysatoren mit Mangan sind 6 bzw. 13 m²/g größer als der entsprechenden Katalysatoren ohne Mangan. Die größte Oberfläche der reduzierten Katalysatoren besitzt Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn mit rund 117 m²/g. Basierend auf der Größe der ermittelten Oberfläche ist es wahrscheinlich, dass der Cu/ZnO/Al₂O₃- und der Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Katalysator eine ähnliche Methanol-

4 Ergebnisse und Diskussion

produktionsrate liefern. Auf Grund der wesentlich geringeren Oberfläche der magnesiumhaltigen Katalysatoren ist eine geringere Methanolproduktionsrate dieser beiden Katalysatoren wahrscheinlich.

Morphologie

Gründe für die geringere Oberfläche der magnesiumhaltigen Katalysatoren im Vergleich zu den aluminiumhaltigen Katalysatoren könnte bereits in der Morphologie sichtbar sein. Daher wurden die Katalysatoren mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 22 zu sehen.

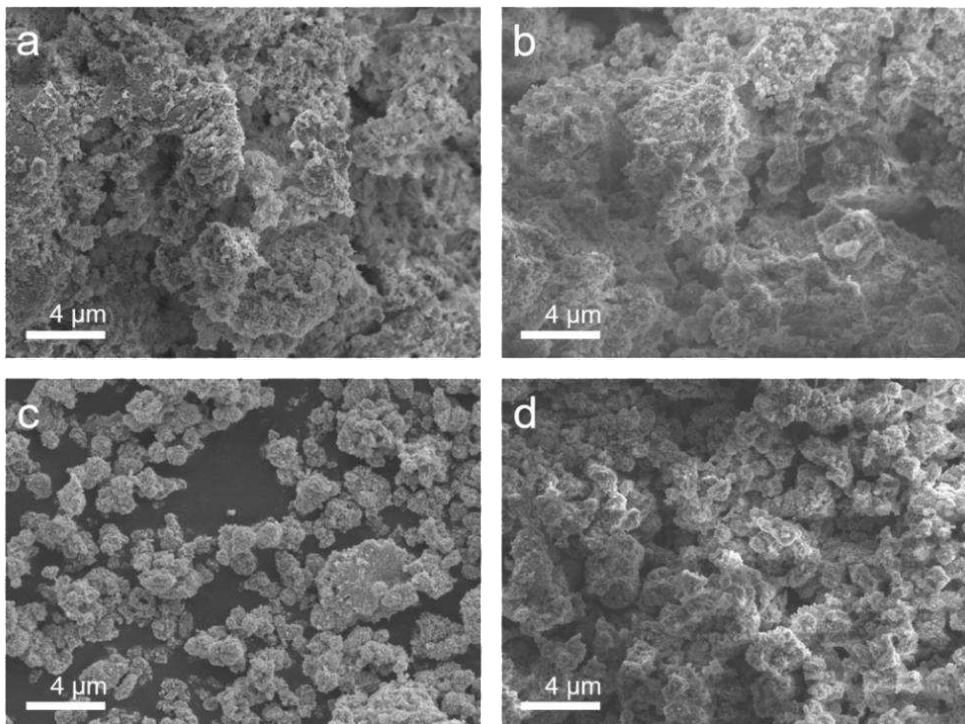


Abbildung 22: REM-Aufnahmen in 5000-facher Vergrößerung der Kupferkatalysatoren mit verschiedenen Promotoren a) $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ c) Cu/ZnO/MgO und d) Cu/ZnO/MgO/Mn .

Bei 5000-facher Vergrößerungen sind Unterschiede der Morphologie zwischen den aluminium- und den magnesiumhaltigen Katalysatoren zu erkennen. Letztere zeigen sich in den REM-Aufnahmen als kompakte Partikel mit relativ feiner Dispergierung. Wohingegen die Aufnahmen des $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ - und des $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators eine poröse Struktur aufweisen. Dies erklärt die größere Oberfläche der aluminiumhaltigen Kupferkatalysatoren (Vgl. Abbildung 21). Weitere morphologische Unterschiede zwischen den Katalysatoren konnten nicht aus den Aufnahmen abgeleitet werden. Eine höhere Vergrößerung war auf

4 Ergebnisse und Diskussion

Grund der elektrischen Aufladung und dem Auftreten von Defekten im Bild nicht mit zufriedenstellender Qualität möglich. Ergänzend zu den REM-Aufnahmen wurden REM-Aufnahmen mit EDX angefertigt. Das Mapping ermöglicht die Verteilung der Elemente auf der Oberfläche der Katalysatoren darzustellen (siehe Abbildung 23). Dafür wird eine farbliche Codierung genutzt, sodass Kupfer rot, Zink grün, Aluminium blau und Mangan türkis dargestellt wird.

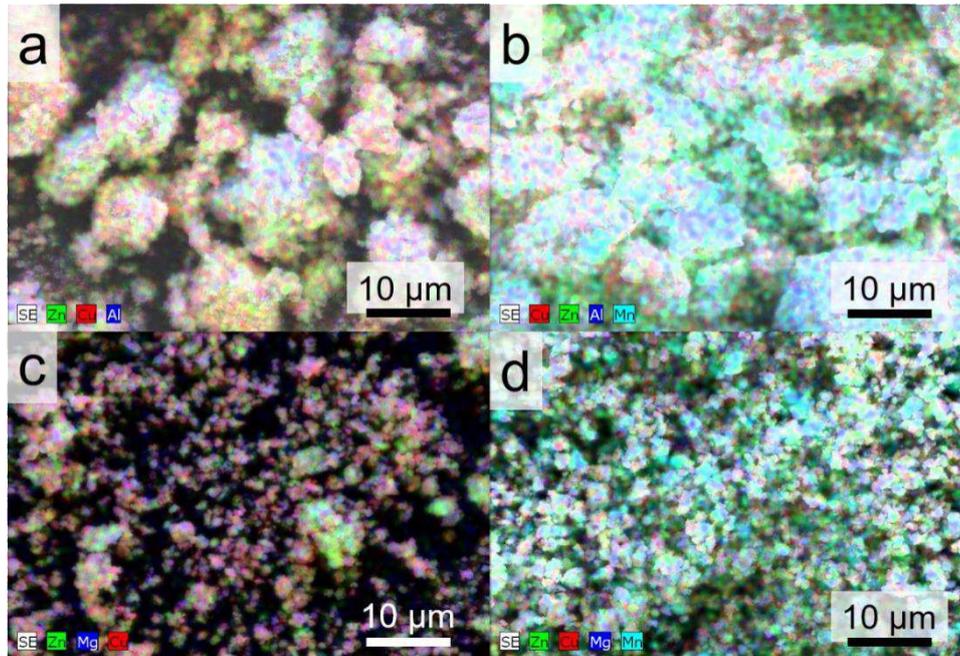


Abbildung 23: EDX-Mapping von (a) Cu/ZnO/Al₂O₃, (b) Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn, (c) Cu/ZnO/MgO und (d) Cu/ZnO/MgO/Mn.

Die Rotfärbung der Aufnahmen von Cu/ZnO/Al₂O₃ und Cu/ZnO/MgO lässt somit auf viel Kupfer schließen. Die manganhaltigen Katalysatoren hingegen erscheinen eher grünlich-türkis, sodass hier auf eine Anreicherung von Mangan und Zink geschlossen werden kann. Basierend auf diesen Ergebnissen ist auf eine höhere Aktivität der ternären Katalysatoren ohne Mangan zu schließen, da Kupfer als aktive Spezies hier für die Reaktanden besser zugänglich ist. Des Weiteren zeigt sich in der REM-EDX-Aufnahme des Cu/ZnO/MgO-Katalysators, dass Zink und Kupfer nicht homogen verteilt sind. Im Hinblick auf die Bedeutung des Cu/ZnO Systems für die CO₂-Hydrierung zu Methanol ist eine höhere Aktivität der Cu/ZnO/Al₂O₃- und des Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Katalysators zu erwarten, deren REM-EDX-Aufnahmen eine gleichmäßigere Cu/ZnO Verteilung zeigen.

Bestimmung der katalytischen Aktivität in TEA

Bei der Untersuchung der Katalysatoren auf Aktivität der CO₂-Hydrierung in TEA wurde die Konzentration des gebildeten Methanols ermittelt. Gaschromatografische Messungen von TEA zeigten, dass dieses im Ausgangszustand bereits Methanol enthält. Die entsprechende Ausgangskonzentration an Methanol wurde zuvor bestimmt und von den ermittelten mittleren Methanolkonzentrationen nach den Syntheseexperimenten subtrahiert. Der Mittelwert wurde aus den Ergebnissen zweier Messreihen bestimmt, sodass auf die Bestimmung der Standardabweichung zur Abschätzung eines Fehlers verzichtet wurde. Es zeigte sich, dass der Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysator keine Aktivität besitzt, da kein Methanol gebildet wird. Die restlichen Katalysatoren zeigten Aktivität. Die zeitabhängige Auftragung der Methanolkonzentration ist in Abbildung 24 dargestellt.

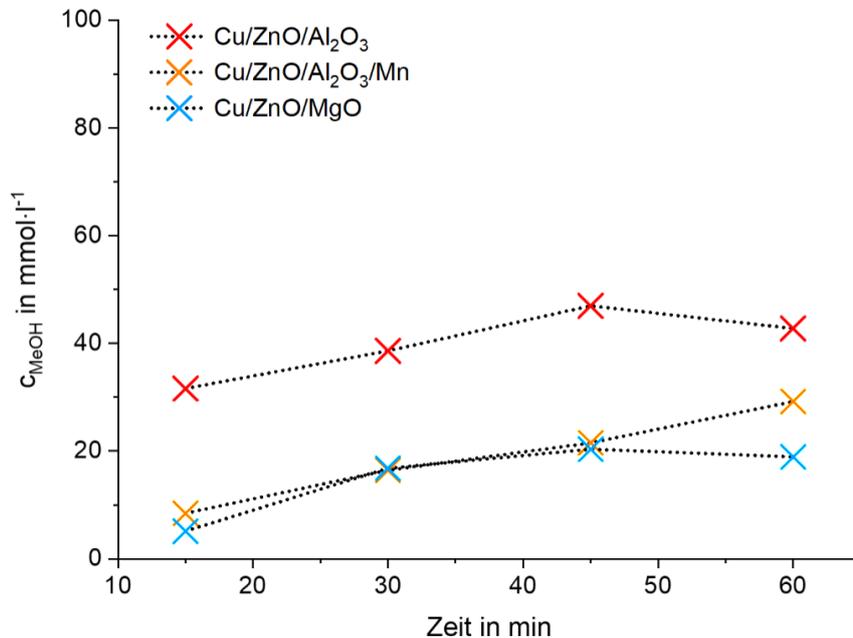


Abbildung 24: Konzentration an synthetisiertem Methanol in mmol/l in TEA durch CO₂-Hydrierung bei 170 °C und 100 bar.

Anhand des synthetisierten Methanols ist der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator im betrachteten Zeitraum als aktivster Katalysator zu identifizieren. Wohingegen der Cu/ZnO/MgO- und der Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Katalysator zunächst eine geringere Konzentration an Methanol liefern. Um die Aktivität der Katalysatoren für die Umsetzung von CO₂ und H₂ zu Methanol in TEA im Batchversuch einzuordnen, wurden folgend die TOFs (Turnover Frequency) der Katalysatoren mit der entsprechenden Gleichung (4.3) berechnet.

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{MeOH}}}{m_{\text{Kat}} t_{\text{R}}} \quad (4.3)$$

In Tabelle 8 sind die TOFs abhängig von Zeit und Katalysator eingetragen. Dabei zeigt sich deutlich die starke Aktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators, welche bis zu fünf Mal so groß ist wie die Aktivität des Cu/ZnO/MgO-Katalysators. Für den manganhaltigen Katalysator wurde für die ersten 15 Minuten eine TOF von 1739 mmol·kg⁻¹·h⁻¹ berechnet. Seine Aktivität ist somit zwar größer als die Aktivität des Cu/ZnO/MgO-Katalysators, aber bedeutend geringer als die des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator. Bemerkenswert ist jedoch, dass sich die TOF des Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Katalysators bei rund 1520 mmol·kg⁻¹·h⁻¹ stabilisiert. Wohingegen die TOF der nicht manganhaltigen Katalysatoren innerhalb der 60 Minuten deutlich sinkt.

Tabelle 8: TOF der Katalysatoren mit variierenden Trägersystemen für die Methanolsynthese aus H₂ und CO₂ (5:1) in TEA bei 170 °C, 100 bar.

Zeit in min	TOF der Katalysatoren in mmol·h ⁻¹ ·kg _{Kat} ⁻¹		
	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	Cu/ZnO/MgO
15	5621	1739	1105
30	1414	1575	591
45	312	1518	244
60	446	1522	-82

Fazit der Untersuchung von Katalysatoren mit verschiedenen Trägersystemen

Basierend auf den Ergebnissen der Charakterisierung der Cu/ZnO/Al₂O₃-, Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-, Cu/ZnO/Mg- und Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysatoren konnte der Einfluss des Trägersystems auf die chemischen und morphologischen Eigenschaften und somit auf die Aktivität der generierten Katalysatoren gezeigt werden. Der Katalysator mit der höchsten Aktivität für die Methanolsynthese in TEA ist der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator. Die Synthese orientierte sich an der Methode von Baltes, welcher dieses Katalysatorsystem im Hinblick auf die Optimierung für die Katalyse der Methanolsynthese im Gasphasenprozess untersuchte [116]. Frölich nutzte bereits die gleiche Methode zur Präparation des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators für die Methanolsynthese im Dreiphasensystem [36]. Die Charakterisierung zeigte eine gute

4 Ergebnisse und Diskussion

Übereinstimmung mit bekannten Untersuchungen dieses ternären Kupferkatalysators. Es zeigte sich, dass das angestrebte Cu:Zn Verhältnis von 1:0,4 im Katalysator vorlag, welches für die Methanolsynthese im Gasphasenprozess als vorteilhaft ermittelt wurde. Mit $115 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator die zweitgrößte Oberfläche, welche beim REM-EDX Mapping durch eine besonders homogene Verteilung von Kupfer und Zink auffiel. Diese Ergebnisse lassen auf einen Katalysator mit großer Oberfläche und somit vielen zugänglichen Kupfer-Zink-Zentren schließen. Diese Eigenschaften haben bekannterweise einen positiven Einfluss auf die Aktivität des Katalysators, was durch die Aktivitätsmessung in TEA bestätigt wurde. Die abnehmende TOF nach den ersten 15 Minuten deutet auf eine Desaktivierung des Katalysators hin und ist bei Erweiterung des Katalysatorsystems um Mangan in den ersten 60 Minuten nicht nachzuweisen. Der Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Katalysator weist trotz seiner stabilen TOF eine deutlich geringere katalytische Aktivität für die Methanolsynthese in TEA auf. Beim Vergleich mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator fällt hier eine Verringerung des Cu:Zn Verhältnisses auf und auch das REM-EDX Mapping bildete einen geringeren Kupferanteil an der Oberfläche ab. Ursache dafür ist bereits in der Phasenzusammensetzung des Präkursors zu finden, welcher beruhend auf den TG-DSC Messungen keine ausgeprägte Zinkmalachitphase aufweist, was zur inhomogeneren Verteilung des Zinks als ZnO führt. Detailliertere Untersuchungen zum Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Katalysator wurden bereits von Frölich ^[36] und Walter ^[145] durchgeführt. Auch das SEM-EDX Mapping des Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysators lässt auf einen geringen Kupferanteil an der Oberfläche des Katalysators schließen, was in Kombination mit der geringen Katalysatoroberfläche die Inaktivität dieses Systems erklärt. Der Cu/ZnO/MgO-Katalysator weist eine noch geringere Katalysatoroberfläche auf aber zeigte katalytische Aktivität für die Methanolsynthese im Dreiphasensystem. Dies kann durch das hohe Cu:Zn Verhältnis von 1:0,37 und dem im SEM-EDX Mapping auffällig hohen Kupferanteil an der Oberfläche erklärt werden.

4.1.2 Variation der Präparation des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators

Wie die vorherigen Erläuterungen darlegten, sind auch die Bedingungen der Präparation bzw. der Synthese entscheidend für die Bildung der verschiedenen Hydroxycarbonat-Phasen und somit für die Morphologie und die Kupferoberfläche des Katalysators. Der Einfluss der Präparationsbedingungen kupferbasierter Katalysatoren auf die Aktivität in der Gasphasenmethanolsynthese ^[103,136,147,148] aber auch in Dreiphasensystemen wurde bereits untersucht ^[41,131] (Vgl. Kapitel 2.3.2).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Präparationsmethoden zur Herstellung von Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren eingesetzt. Die erste Präparationsmethode entspricht der Standardsynthesemethode, wobei die Alterungszeit auf 24 h verlängert wurde. Der hergestellte Katalysator und seine Vorstufe werden daher im folgenden Text mit Cu/ZnO/Al₂O₃_24h bezeichnet. Die zweite Präparationsmethode beruht von Trifirò und Mitarbeitern ^[118]. Hierbei wird ein Präkursor durch Co-Fällung bei 80 °C, pH 8 und mit NaHCO₃, als Fällungsmittel hergestellt. Bezugnehmend auf das Fällungsmittel wird der resultierende Katalysator und seine Vorstufen mit Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ bezeichnet. Die dritte Präparationsmethode wurde von Behrens und Mitarbeitern zur Synthese von hydrotalcitähnlichen Präkursoren entwickelt ^[135]. Hydrotalcitähnliche Verbindungen sind in der Literatur unter verschiedenen Synonymen zu finden. Neben „hydrotalcite-like“ (hydrotalcitähnlichen) und „anionic clays“ (anionische Tone) wird oft die Bezeichnung „layered-double hydroxides“ genutzt, sodass der Katalysator und seine Vorstufen im folgenden Text mit Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH bezeichnet werden.

Die Katalysatoren nach Trifirò und Behrens wurden bereits in Gasphasenprozessen auf Aktivität untersucht. Im Dreiphasenprozess beeinflussen die Polarität des Lösungsmittels und die veränderten Diffusionsprozesse die Methanolproduktionsrate. Die Untersuchung dieser Katalysatoren ermöglicht die Betrachtung des Einflusses der Präparation auf die Katalysatoreigenschaften sowie der Aktivität dieser Katalysatoren für die Methanolsynthese im Dreiphasensystem.

Die Präkursoren der Katalysatoren

Eine detaillierte Ausführung zur Synthese der Katalysatoren ist in Kapitel 3.1.1. Die Pulverdiffraktogramme der mittels Co-Fällung synthetisierten Katalysatoren sind in Abbildung 25 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

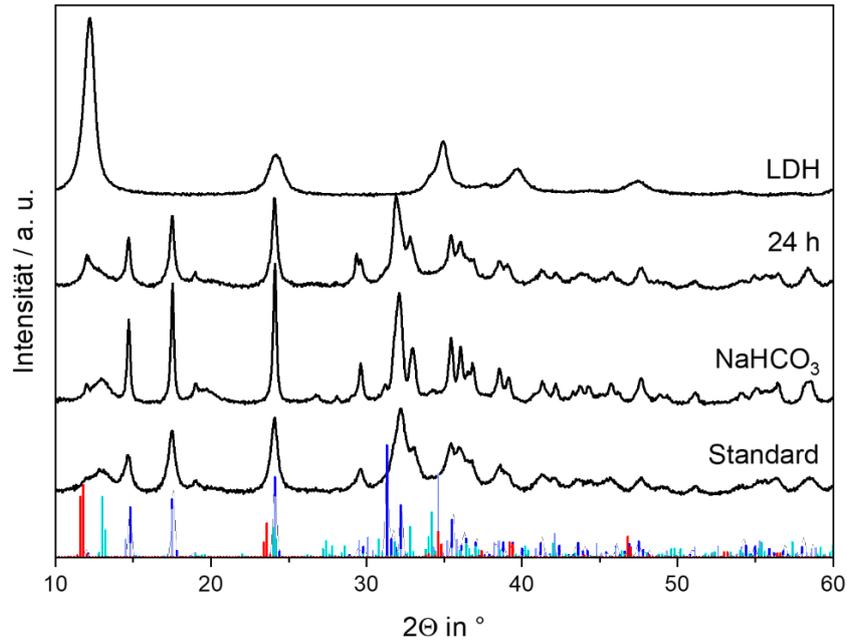


Abbildung 25: Pulverdiffraktogramme der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren hergestellt mittels Standardsynthese (Standard), nach Trifirò et al. 1988 ^[118] (NaHCO₃), mit 24 Stunden Alterungszeit (24 h) und nach Behrens et al. 2010 ^[135] (LDH) mit Referenzreflexen von Malachit (blau, ICSD: 260813), Zinkmalachit (lila, ICSD: 4655), Aurichalcit (türkis, ICSD: 75323) und Zn-Al-Hydrotalcit (rot, ICSD:155052).

Das Diffraktogramm des hydrotalcitähnlichen Präkursors (Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH) unterscheidet sich deutlich von den Diffraktogrammen der anderen Präkursoren. Es weist ausschließlich Reflexe auf, welche einer Hydrotalcit- bzw. einer hydrotalcitähnlichen Phase (M^{II},M^{III})(OH)₂ zugeordnet werden können. Es besteht eine gute Übereinstimmung mit dem publizierten Diffraktogramm des hydrotalcitähnlichen Präkursors, dessen Reflexe der Cu₃Zn₃Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4 H₂O Phase zugeordnet wurden ^[135]. Die Diffraktogramme der Präkursoren von Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ und Cu/ZnO/Al₂O₃_24h sind dem Diffraktogramm des Präkursors des Standardkatalysators (Cu/ZnO/Al₂O₃) sehr ähnlich. Beide Synthesewege scheinen die Bildung einer hydrotalcitähnlichen-Phase zu begünstigen, da ein entsprechender Reflex bei ca. 12° 2θ auftritt. Die Intensität dieser Reflexe ist wesentlich geringer, als die des Reflexes bei einer reinen hydrotalcitähnlichen Phase.

Die Calcinierung der Präkursoren

Nach der Calcinierung bei 350 °C weist das Diffraktogramm des calcinierten Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysators nur noch einen stark verbreiterten Reflex geringer Intensität auf. Studien zeigten, dass dies auf das Zusammenbrechen der Struktur durch Dehydroxylierung zurückzuführen ist. Daraus resultiert eine größtenteils amorphe Spezies ^[135].

4 Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen von Kühl und Kollegen zeigte, dass bereits 330 °C eine geeignete Temperatur zur Dehydroxylierung und Decarboxylierung des hydrotalcitähnlichen Präkursors ausreichend ist [149]. Die Calciniertemperatur von 350 °C ist daher als geeignet einzustufen [150].

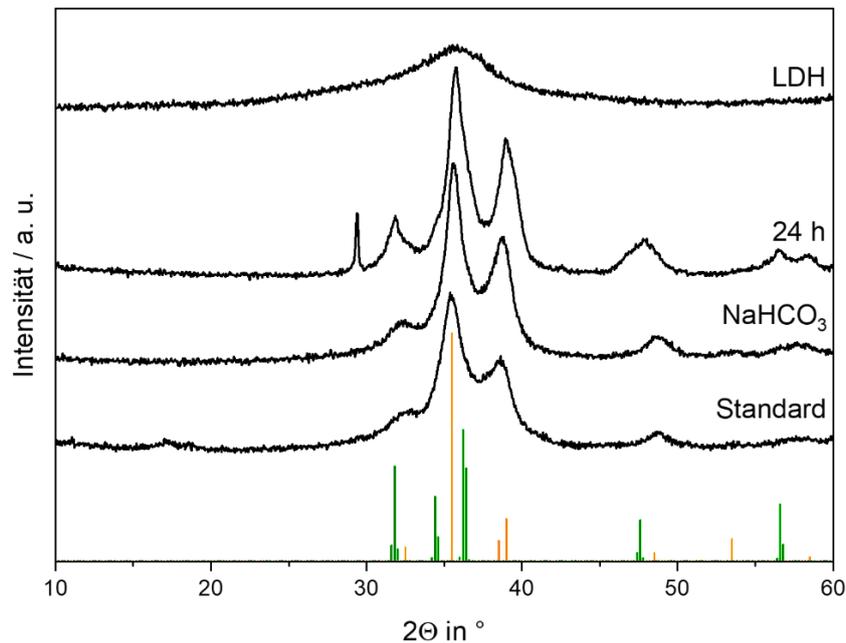


Abbildung 26: Pulverdiffraktogramme der calcinierten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren hergestellt mittels Standardsynthese (Standard), nach Trifirò et al. 1988 [118] (NaHCO₃), mit 24 Stunden Alterungszeit (24 h) und nach Behrens et al. 2010 [135] (LDH) mit Referenzreflexen von CuO (orange, ICSD: 69757) und ZnO (grün, ICSD: 57450).

Durch Einbeziehen der TG-DSC-FTIR Messung lassen sich genauere Aussagen über die thermische Zersetzung des hydrotalcitähnlichen Präkursors treffen (siehe Abbildung 27). Vergleichbare Messungen finden sich bereits in der Literatur, sodass die drei Zersetzungsschritte bereits aufgeklärt sind [135,150]. Im ersten Zersetzungsschritt zwischen 50 °C und 100 °C, hier durch die steigende IR Intensität der H₂O-Bande zu erkennen, die Freisetzung des an der Oberfläche physikalisch gebundenen Wassers. Zwischen 100 °C und 140 °C läuft der zweite Zersetzungsschritt ab. Hierbei wird das in der Struktur vorliegende Wasser verdampft. Bereits ab 50 °C ist auch ein leichter Anstieg der IR-Intensität der CO₂-Bande zu erkennen, welche bei ca. 200 °C ein Maximum erreicht und sich bis zu einer Temperatur von 450 °C wieder auf die Basislinie absenkt. Bei ca. 200 °C kann zudem ein Absinken des Wärmeflusses beobachtet werden, welches auf die endotherme Zersetzung der Carbonatspezies, in diesem Fall der Hydrotalcitstruktur hindeutet. Dies ist der dritte Zersetzungsschritt. Das dadurch freiwerdende Wasser zeigt sich durch Zunahme der IR-Intensität der H₂O-Bande bis zu einer Temperatur von 250 °C. Die Zersetzung einer weiteren Carbonatspezies kann dann bei ca. 600 °C durch einen ab 530 °C einsetzenden Masseverlust,

4 Ergebnisse und Diskussion

einem Absinken des Wärmeflusses und einem deutlichen Peak der IR-Intensität der CO₂-Bande beobachtet werden. Dieser Zersetzungsschritt ist für die Calcinierung bei 350 °C nicht relevant, deutet jedoch auf eine Hochtemperaturcarbonatspezies hin, welche nicht im Diffraktogramm (vgl. Abbildung 25) in Form von Reflexen zu erkennen ist.

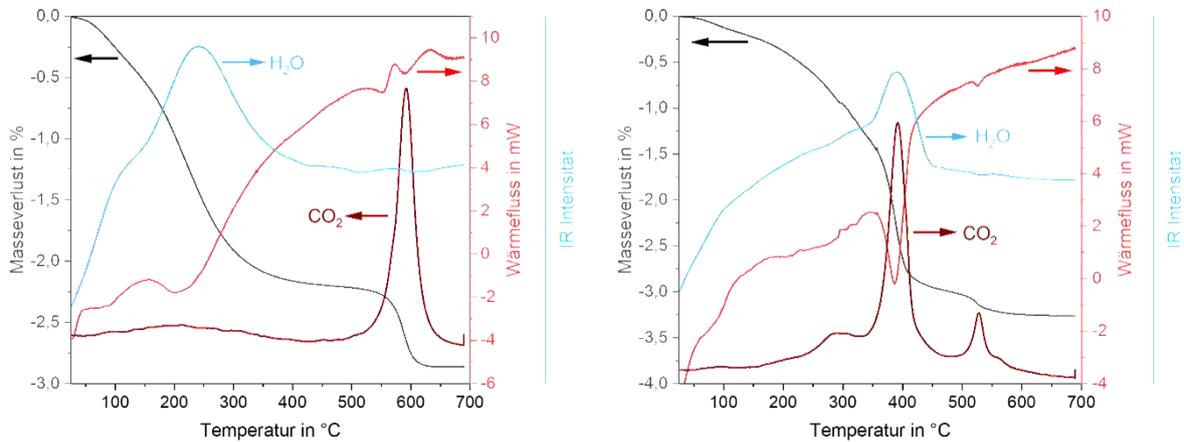


Abbildung 27: TG-DSC-FTIR Messungen der Präkursoren mit variierender Synthese links) Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH und rechts) Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ unter Argonstrom.

Die Diffraktogramme von Cu/ZnO/Al₂O₃_24h und Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃, weisen wie der Katalysator der Standardsynthese in calcinierter Form sowohl die Reflexe der CuO- und der ZnO-Phase auf. Bei ca. 17° 2θ zeigt das Diffraktogramm des Standardkatalysators Reflexe, welche dem Aurichalcit zugewiesen werden. Diese Reflexe finden sich in den Diffraktogrammen der calcinierten Cu/ZnO/Al₂O₃_24h- und Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysatoren nicht. Zusätzlich zeigt sich im Diffraktogramm des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators ein Reflex bei 29° 2θ, welcher in der Literatur CuCO₃ bzw. ZnCO₃ zugeordnet werden ^[151]. Wie die entsprechenden TG-DSC-Messungen zeigen, haben die Carbonatspezies der Katalysatoren verschiedene Zersetzungstemperaturen. Bei der TG-DSC-FTIR Messung von Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ zeigen sich drei auffällige Peaks der IR-Intensität der CO₂-Bande. Diese treten bei Temperaturen von etwa 290 °C, 390 °C und 520 °C auf. Die TG-DSC-Messung ähnelt damit sehr der Messung des calcinierten Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysators (siehe Anhang 8.2 Abbildung 65), dessen Peaks bei Temperaturen von 300 °C, 390 °C und 510 °C auftreten. Die Größenverhältnisse der Peaks zueinander unterscheiden sich jedoch deutlich. Während beim calcinierten Standardkatalysator der Peak bei 510 °C der größte ist übertrifft beim Diffraktogramm des calcinierten Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator der Peak bei 390 °C die anderen. Diese Beobachtung deutet auf ähnliche Hydroxycarbonate und Carbonate in den Präkursoren hin. Wobei in den Präkursoren verschiedene Anteile dieser Spezies vorliegen. Ähnlich wie beim Standardkatalysator wird auch hier zuerst das physikalisch gebundene Wasser bis zu einer Temperatur von 100 °C freigesetzt. Ab 100 °C verändert sich

4 Ergebnisse und Diskussion

der Anstieg des Masseverlusts, des Wärmeflusses und der IR-Intensität der H₂O-Bande sowie der CO₂-Bande. Da die Intensität der CO₂-Bande bereits ab 150 °C ansteigt, sich der Anstieg jedoch ab 250 °C deutlich verändert, kann davon ausgegangen werden, dass bereits bei Temperaturen < 290 °C, also vor dem ersten deutlichen Peak der IR-Intensität der CO₂-Bande die Zersetzung einer Carbonatspezies stattfindet. Das gleichzeitige Auftreten des Peaks der IR-Intensität von CO₂ und H₂O bei ca. 390 °C deutet auf die Freisetzung des chemisch gebundenen Wassers hin. Bei 520 °C ist nur eine kleine Veränderung der IR Intensität der H₂O Bande zu erkennen. Der Peak der IR Intensität der CO₂-Bande ist jedoch deutlich zu erkennen ebenso, wie der Masseverlust und der veränderte Wärmefluss. Im Diffraktogramm des 24 Stunden gealterten calcinierten Katalysators fällt die Schärfe der Reflexe im Vergleich mit den Reflexen der anderen Diffraktogrammen auf. Dies deutet auf die Ausbildung großer Kristallite der CuO- und besonders der ZnO-Phase hin. Zudem tritt hier erneut der Reflex bei 27° 2θ auf, der bisher nicht eindeutig zugeordnet werden konnte. Die TG-DSC-FTIR Messung (siehe Abbildung 28) unterscheidet sich deutlich von den bisherigen TG-DSC-FTIR Messungen der kupferbasierten Katalysatoren. Da sich hier nur ein Peak der IR-Intensität der CO₂-Bande bei etwa 260 °C zeigt, mit einer Schulter bei etwa 250 °C. Bisher wiesen die TG-DSC-FTIR Messungen mindestens zwei Peaks auf, was auf die Bildung einer Hochtemperaturcarbonatspezies als Zwischenprodukt zurückzuführen ist, welches sich bei Temperaturen ab 470 °C zersetzt. Auch diese Messung zeigt zunächst das Freisetzen von physikalisch gebundenem Wasser bis zu einer Temperatur von 100 °C. Anschließend ist ein starker Masseverlust, die starke Abnahme des Wärmeflusses sowie die gleichzeitige Desorption von CO₂ und chemisch gebundenen Wassers zu erkennen.

4 Ergebnisse und Diskussion

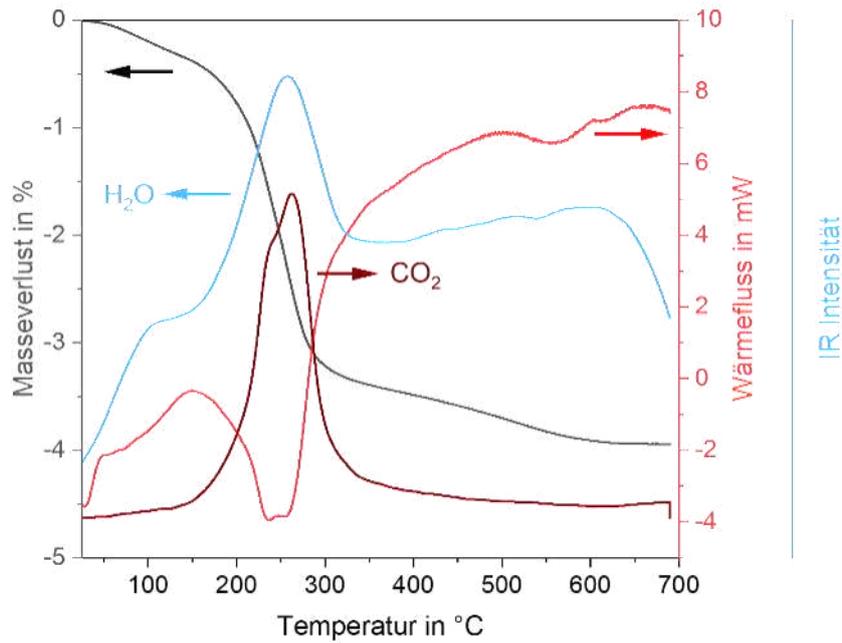


Abbildung 28: TG-DSC-FTIR Messung der Calcinierung von Cu/ZnO/Al₂O₃_24h unter Argonstrom.

Die Zersetzung der Carbonatspezies des Cu/ZnO/Al₂O₃_24h-Katalysators läuft daher bei der Calcinierung von 330 °C vollständig ab. Wohingegen die Präkursoren von Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH und Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ Carbonatspezies besitzen, welche sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen.

Reduktion der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden anschließend bei 260 °C reduziert. Auch bei den Pulverdiffraktogrammen der reduzierten Katalysatoren fällt zuerst das Diffraktogramm des Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysators auf, da es im Vergleich zu den anderen Diffraktogrammen wenige Reflexe aufweist. Die Diffraktogramme des reduzierten Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysators und des Standardkatalysators sind sich sehr ähnlich bezüglich der Lage und der Qualität ihrer Reflexe. Auch das Diffraktogramm des reduzierten Cu/ZnO/Al₂O₃_24h-Katalysators ähnelt dem Diffraktogramm des Standardkatalysators, jedoch sind die Reflexe hier schärfer ausgeprägt, was auf größere Kristallite der Phasen hindeutet. Hier ist trotz der Verwendung der gleichen Reduktionsparameter ist auf Grund des CuO-Reflexes auf eine unvollständige Reduktion des Katalysators zu schließen.

4 Ergebnisse und Diskussion

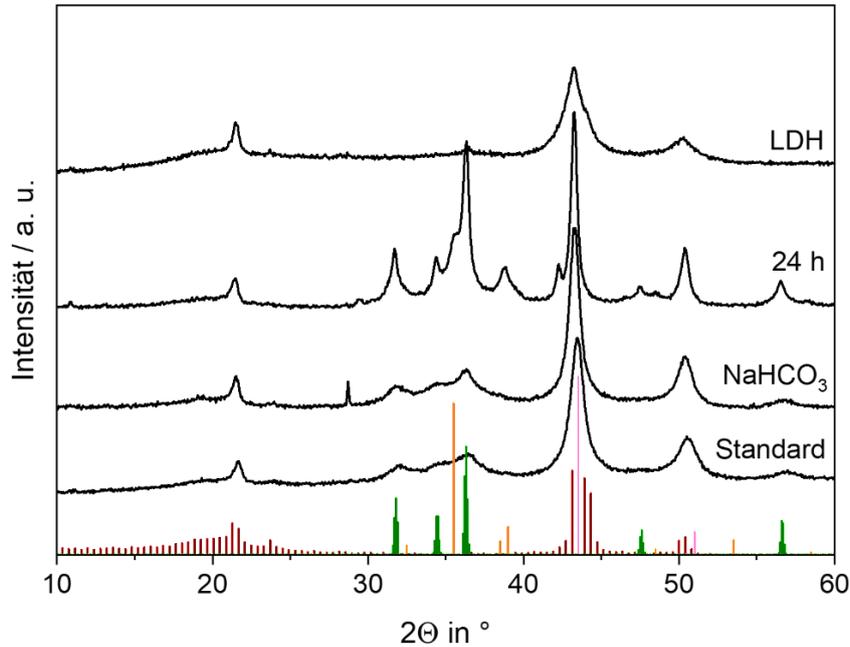


Abbildung 29: Pulverdiffraktogramme der reduzierten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren hergestellt mittels Standardsynthese (Standard), nach Trifirò et al. 1988 ^[118] (NaHCO₃), mit 24 Stunden Alterungszeit (24 h) und nach Behrens et al. 2010 ^[135] (LDH) mit Referenzreflexen von CuO (orange, ICSD: 69757), Cu (rosa, ICSD: 7954), ZnO (grün, ICSD: 57450) und des Trägers mit Folie (weinrot).

Das Diffraktogramm des Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysator zeigt nur Reflexe des Kupfers und keine Reflexe der ZnO-Phase. Daher ist anzunehmen, dass die ZnO-Phase amorph ist. Dies passt zu den Untersuchungen von Kühl und Kollegen, bei denen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ein Oxidphase mit Kupferpartikeln nachgewiesen wurde ^[149]. Die TG-DSC-FTIR Messung unter Wasserstoff-/ Argonstrom des Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysators zeigt das Freisetzen von H₂O bei 260 °C (gebildet aus eingeleitetem H₂ und freigesetztem O₂ der Metalloxide). Bei gleicher Temperaturlage wurde ein starker Masseverlust sowie ein deutlicher Anstieg des Wärmeflusses detektiert. Woraus die exotherme Reduktion bei 260 °C abgeleitet wird (siehe Abbildung 30, links). Die Temperaturen für die Reduktion von hydrotalcitbasierten Katalysatoren liegen laut Literatur zwischen 220 °C und 310 °C, sodass unter Einbeziehung der betrachteten Ergebnisse auf eine vollständige Reduktion geschlossen wird ^[149]. Der reduzierte Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator zeigt im Diffraktogramm die charakteristischen Reflexe von Kupfer und ZnO. Der zusätzliche Reflex bei 29° 2θ ist auch hier CuCO₃ oder ZnCO₃ zuzuordnen ^[151]. Die entsprechende TG-DSC-FTIR Messung (siehe Abbildung 30, rechts) zeigt einen Peak der IR-Intensität der H₂O-Bande bei ca. 225 °C. Ab 250 °C wurde keine weitere Masseabnahme detektiert und bei höheren Temperaturlagen erscheinen keine weiteren Signale, sodass auf eine vollständige Reduktion des Katalysators bei 260 °C geschlossen wird.

4 Ergebnisse und Diskussion

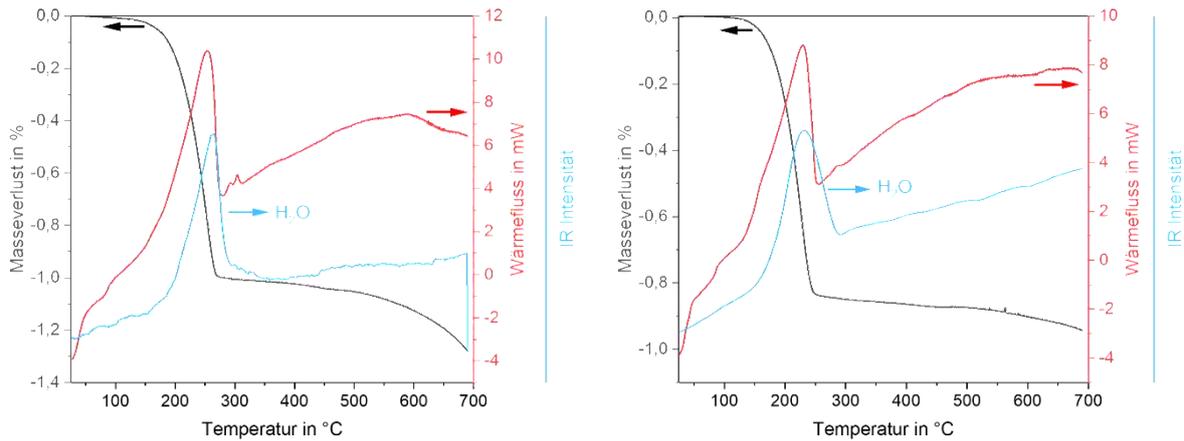


Abbildung 30: TG-DSC-FTIR Messungen links) von Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH und rechts) von Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ unter reduktiven Bedingungen in einem Wasserstoff-Argonstrom.

Das Diffraktogramm des reduzierten Katalysators mit 24 Stunden Alterungszeit zeigt Reflexe starker Intensität von Cu und ZnO. Jedoch sind auch noch Reflexe von CuO zu erkennen, was auf eine unvollständige Reduktion hinweist. Die TG-DSC-FTIR Messung zeigt den Beginn eines deutlichen Masseverlust sowie einen starken Anstieg des Wärmeflusses und des H₂O-Signals bei 260 °C. Die bei dieser Temperaturlage beginnende Reduktion ist erst bei 350 °C abgeschlossen (vgl. Abbildung 31). Dies erklärt die unvollständige Reduktion des Katalysators bei 260 °C für 4 Stunden. Daher wird beim Aktivitätsscreening in TEA mit einer geringen Aktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃_24h-Katalysators gerechnet.

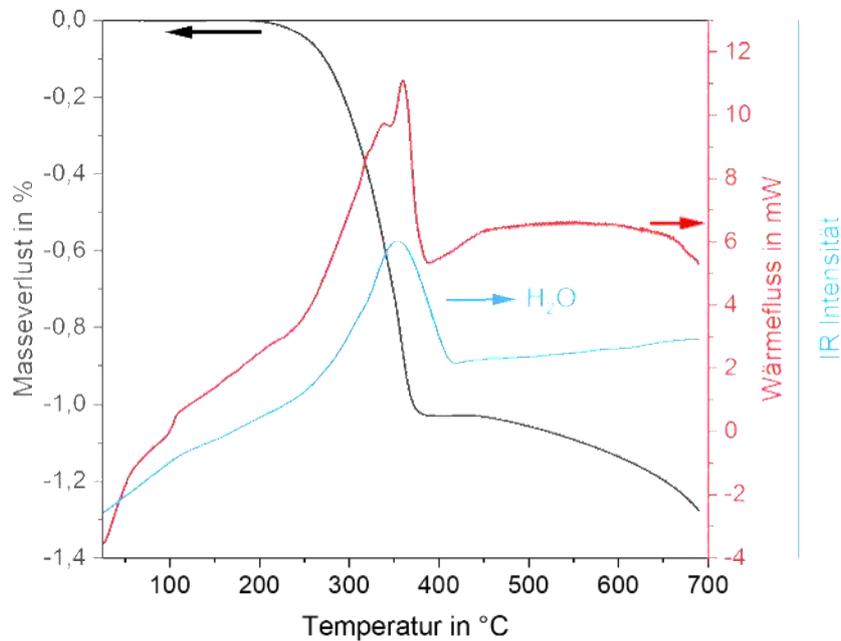


Abbildung 31: TG-DSC-FTIR Messung von Cu/ZnO/Al₂O₃_24h unter reduktiven Bedingungen unter Wasserstoff-Argonstrom.

Zusammensetzung

Sowohl für den Cu/ZnO/Al₂O₃_24h-Katalysator als auch für den Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator wurde eine Zusammensetzung von 60 mol-% Kupfer, 30 mol-% Zink und 10 mol-% Aluminium und somit ein Cu:Zn:Al Verhältnis von 1:0,5:0,17 angestrebt. Beruhend auf der Literatur wird für den Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysator eine Zusammensetzung von 50 mol-% Kupfer, 17 mol-% Zink und 33 mol-% Aluminium angestrebt, um Hydrotalcitstruktur im Präkursor zu erhalten ^[135]. Daraus ergibt sich ein Cu:Zn:Al Verhältnis von 1:0,34:0,66. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Zusammensetzung mittels ICP-OES, XPS und XRD sind in Tabelle 9 zu sehen.

Tabelle 9: Molare Zusammensetzung der kupferbasierten Katalysatoren unterschiedlicher Synthesewege, ermittelt durch Analysen mittels ICP-OES, EDX und XPS.

Katalysator		Cu	Zn	Al
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _24h	Ziel / mol-%	60	30	10
	ICP-OES / mol-%	60,1	30,8	9,1
	EDX / mol-%	76,4	19,1	4,5
	XPS / mol-%	30,0	59,3	10,6
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃	Ziel / mol-%	60,0	30,0	10,0
	ICP-OES / mol-%	60,0	30,9	9,0
	EDX / mol-%	60,5	11,8	27,7
	XPS / mol-%	24,9	57,2	17,9
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH	Ziel / mol-%	50,0	17,0	33,0
	ICP-OES / mol-%	49,8	18,7	31,5
	EDX / mol-%	47,3	15,7	37,0
	XPS / mol-%	24,7	26,0	49,3

Wie die Ergebnisse der ICP-OES Analyse zeigen, liegen die ermittelten elementaren Zusammensetzungen dieser drei Katalysatoren nah an der angestrebten Zusammensetzung.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 10 zeigt die daraus berechneten Cu-Zn:Al Verhältnisse, welche in guter Übereinstimmung mit dem gewünschten Cu:Zn:Al Verhältnis sind.

Tabelle 10: Verhältnisse der Elemente der Katalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der ICP-OES-Analyse.

Katalysator	Cu	:	Zn	:	Al
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _24h	1	:	0,51	:	0,15
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃	1	:	0,52	:	0,15
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH	1	:	0,38	:	0,63

Die Auswertung der Cu:Zn und Cu:Al Verhältnisse ergab einen erhöhten Zinkgehalt und einen geringeren Aluminiumgehalt als für die Katalysatoren angestrebt wurden. Die oberflächen-sensitive XP-Spektroskopie ermöglicht die Untersuchung der Zusammensetzung direkt an der Oberfläche. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Cu:Zn:Al Verhältnisse im Bulk liegt in der Oberfläche eine Anreicherung von Zink und Aluminium vor (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Verhältnisse der Elemente in den Katalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der XP-Spektroskopie.

Katalysator	Cu	:	Zn	:	Al
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _24h	1	:	1,98	:	0,35
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃	1	:	2,30	:	0,72
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH	1	:	1,05	:	2,00

Die Ergebnisse von Cu/ZnO/Al₂O₃_24h ist hierbei gut vergleichbar mit den Ergebnissen des Cu/Zn/Al₂O₃ (nach Standardmethode synthetisiert). An der Oberfläche des Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysators wurde ein deutlich erhöhter Anteil an Zink und Aluminium ermittelt. Verglichen mit den XPS-Ergebnissen des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators fällt besonders der erhöhte Gehalt an Aluminium auf, wodurch sich das Cu:Zn Verhältnis von 1:0,37 (Cu/ZnO/Al₂O₃) auf 1:0,72 (Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃) verringert. Der Gehalt an Zink erhöht sich an der Oberfläche im Verhältnis zu Kupfer, bei Betrachtung der Zusammensetzung in mol-% ist die Anreicherung an Zink gering im Vergleich zur Verringerung des Kupfers an der Oberfläche. Der Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysator weist gegenüber der angestrebten Zusammensetzung einen erhöhten Anteil an Aluminium und Zink an der Oberfläche auf. Das

4 Ergebnisse und Diskussion

Verhältnis von Zn:Al bleibt annähernd stabil während der Kupfergehalt an der Oberfläche sinkt. Das ist durch die Ausbildung von Kupferpartikeln in einer amorphen Phase aus zink- und aluminiumhaltigen Oxiden zu erklären. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie kann die Zusammensetzung im Inneren der Katalysatorporen ermittelt werden. Tabelle 12 fasst die Ergebnisse dieser Untersuchung für die drei Katalysatoren zusammen.

Tabelle 12: Verhältnisse der Elemente in den Katalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie.

Katalysator	Cu	:	Zn	:	Al
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _24h	1	:	0,25	:	0,06
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃	1	:	0,20	:	0,46
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH	1	:	0,33	:	0,78

Im Vergleich mit den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators (Vgl. Tabelle 7) zeigt sich für den Cu/ZnO/Al₂O₃_24h- und den Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator eine starke Verringerung des Zinks. Bezogen auf das Cu:Zn Verhältnis der Zusammensetzung im Bulk (siehe Tabelle 10) liegt hier nur maximal halb so viel Zink vor. Der mittels EDX Messung ermittelte Aluminiumgehalt im Cu/ZnO/Al₂O₃_24-Katalysator war gering, während für den Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator ähnlich wie bei der XPS Messung ein erhöhter Aluminiumgehalt detektiert wurde. Für den Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysator ergibt ein Cu:Zn Verhältnis, welches mit 1:0,33 annähernd dem Verhältnis von 1:0,34 entspricht, wobei auch hier der Aluminiumgehalt erhöht ist.

Katalysatoroberfläche

In Abbildung 32 sind die Oberflächen in m²/g der Katalysatoren in calcinierter und reduzierter Form in einem Diagramm aufgetragen. Zum besseren Vergleich wurden die Ergebnisse des Standardkatalysators als Referenz aufgetragen.

4 Ergebnisse und Diskussion

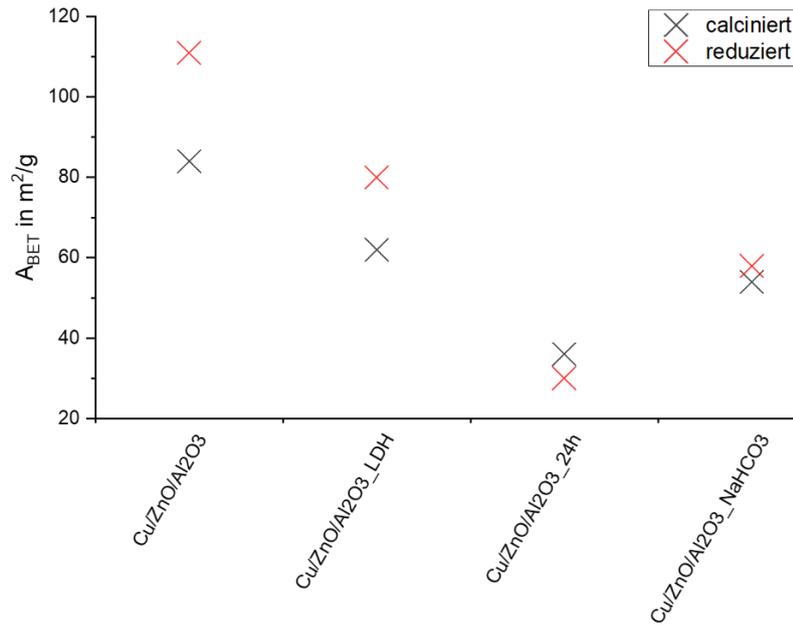


Abbildung 32: Auftragung der Oberflächen nach BET der calcinierten und reduzierten Kupferkatalysatoren Cu/ZnO/Al₂O₃ (Standardsynthese, Referenz), Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH (Synthese nach Behrens et al. ^[135]), Cu/ZnO/Al₂O₃_24h (Standardsynthese und 24 Stunden Alterungszeit) und Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ (Synthese nach Trifirò et al. ^[118]).

Die Stickstoffadsorptionsmessungen ergaben für die Katalysatoren sehr unterschiedlich große Oberflächen. Die Größe der Oberfläche des reduzierten Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysators entspricht mit 80 m²/g der Oberfläche des reduzierten kommerziellen Standardkatalysators (Alfa Aesar). Für hydrotalcitbasierte Kupferkatalysatoren sind Oberflächen von ca. 60 m²/g (calciniert) und 51 m²/g (reduziert) veröffentlicht. Die Ergebnisse des calcinierten Katalysators sind somit in guter Übereinstimmung mit der Literatur ^[135]. Abweichend von dieser ist die Zunahme der Oberfläche mit der Reduktion auf 80 m²/g. Möglicherweise kommt es zur Vergrößerung der Oberfläche durch Ausbildung weiterer Poren basierend auf der Agglomeration des Kupfers. Durch die Bildung von Kupferpartikeln wird der amorphen Matrix Kupfer entzogen, sodass die Bildung von Poren möglich ist. Die Differenz der Oberfläche des calcinierten und des reduzierten Katalysators für Cu/ZnO/Al₂O₃_24h und Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ ist nicht auffällig groß. Jedoch weist der Cu/ZnO/Al₂O₃_24h-Katalysator eine wesentlich geringere Oberfläche als die anderen Katalysatoren auf. Da die Reduktion hier zu einer Verringerung der Oberfläche führt, was durch Sinterungseffekte zu erklären ist, ist anzunehmen, dass die geringe Oberfläche nicht nur der unvollständigen Reduktion des Katalysators zu begründen ist.

Morphologie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde anschließend die Morphologie der Kupferkatalysatoren untersucht. Als Referenz dient eine Aufnahme in 5000-facher Vergrößerung des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators. Eine höhere Vergrößerung war hier auf Grund der Defekte nicht geeignet, um eine Aufnahme in ausreichender Qualität zu erhalten. Für die Aufnahmen der anderen Katalysatoren war eine 10000-fache Vergrößerung möglich. In Abbildung 33 sind diese Aufnahmen dargestellt.

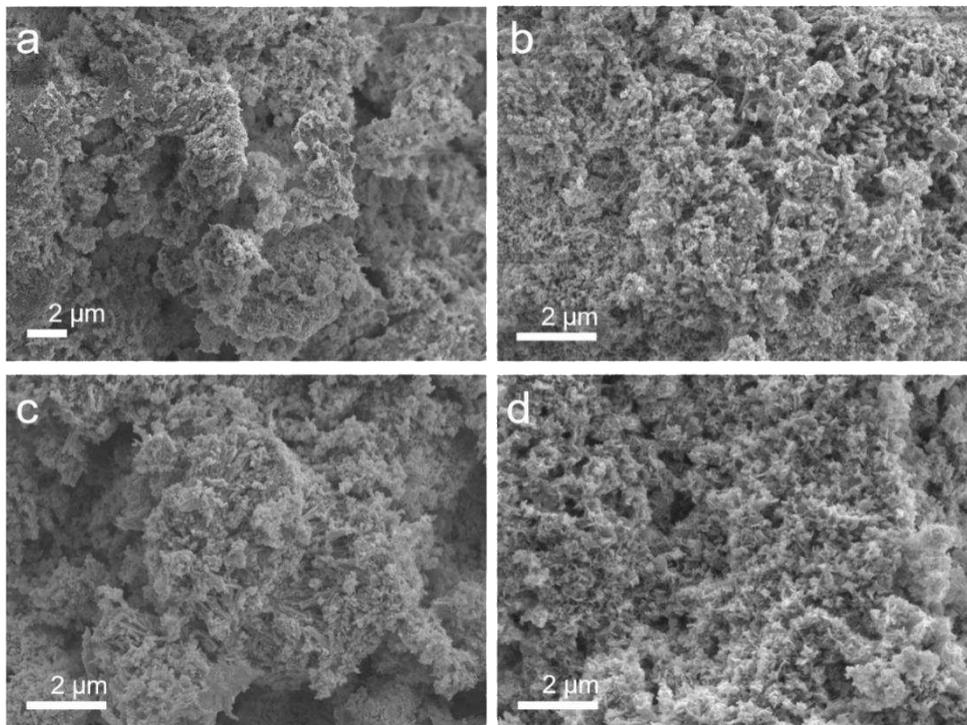


Abbildung 33: REM Aufnahmen der reduzierten Kupferkatalysatoren a) bei 5000-facher Vergrößerung der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und bei 10000-facher Vergrößerung die Katalysatoren mit variiertes Synthese b) Cu/ZnO/Al₂O₃_24h mit Standardsynthese und 24 h Alterungszeit b) Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ mit Co-Fällung nach Trifirio et al. [118] und c) Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH mit Co-Fällung nach Behrens et al. [135].

Die Katalysatoren Cu/ZnO/Al₂O₃_24h (b) und Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ (c) zeigen ähnliche morphologische Strukturen wie Cu/ZnO/Al₂O₃ (a). Die bei (a) rechts im Bild erkennbare Stäbchenstruktur zeigt sich in den Aufnahmen (b) und (c) auf Grund der doppelten Vergrößerung deutlicher. Die Ausbildung von Stäbchen ist Teil der Mesostrukturierung und findet während der Alterung der Präkursoren statt [27,116]. In Abbildung 33 d) ist die Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH zu sehen. Hier ist eine Plättchenstruktur zu erkennen. Diese ist charakteristisch für Katalysatoren, die auf Cu/Zn/Al-hydroxalcalitähnliche Verbindungen beruhen [150]. Untersuchungen durch Behrens und Kollegen mittels TEM-EDX zeigte die homogene Verteilung der Metalle in den Plättchen und den

umgebenden Agglomeraten in der calcinierten Form und die nach der Reduktion vorliegenden Kupferpartikel in der amorphen Metalloxidphase ^[135].

Bestimmung der Aktivität in TEA

Zur Untersuchung der Aktivität der Katalysatoren zur Methanolsynthese in TEA wurden im Rahmen eines Screenings Batchversuche in Multiplexreaktoren durchgeführt (Vgl. Kapitel 3.3.1). Mittels Gaschromatografie war es möglich den Methanolgehalt in TEA nach 15, 30, 45 und 60 Minuten Reaktionszeit zu bestimmen. Um die Konzentration an synthetisiertem Methanol zu erhalten, wurde von der mittels GC ermittelten Methanolkonzentration die in TEA vorliegende Konzentration an Methanol abgezogen. Dabei zeigte sich, dass bei den Batchversuchen mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃_24h- und dem Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysator kein Methanol generiert wurde. Im folgenden Diagramm (Abbildung 34) ist daher die Methanolkonzentration des Batchversuchs mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator der mittleren Methanolkonzentration der Batchversuche mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator gegenübergestellt.

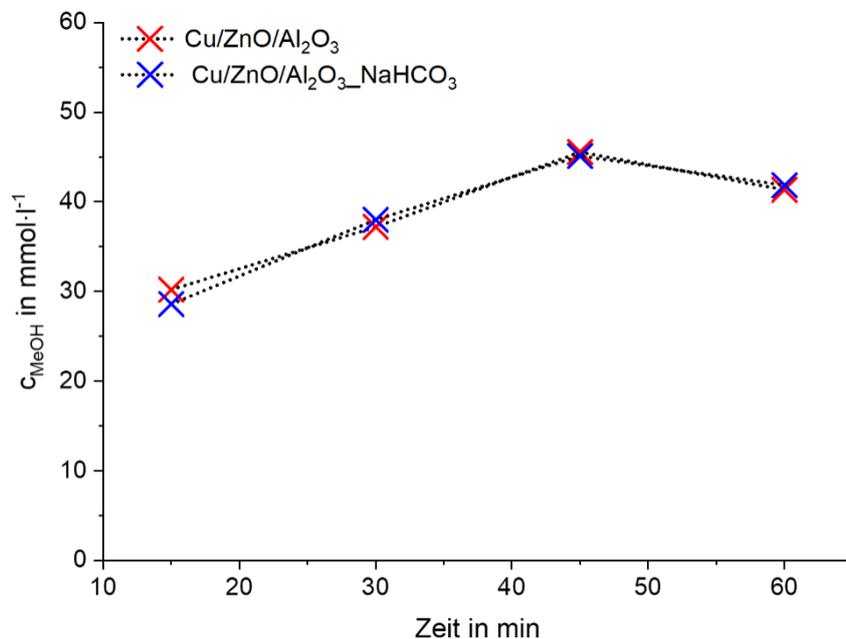


Abbildung 34: Erzielte Methanolkonzentration in den Batchversuchen mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator (rot) und Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator (blau) in TEA zunehmender Reaktionszeit.

Die Höhe und der Verlauf der erzielten Methanolkonzentration über die Versuchszeit bei Verwendung des Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysators ähnelt den Ergebnissen, welche bei

4 Ergebnisse und Diskussion

den Versuchen mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator erzielt wurden. In Anbetracht der wesentlich geringeren Katalysatoroberfläche von 58 m²/g (111 m²/g für Cu/ZnO/Al₂O₃) und der geringeren Kupferkonzentration im Bulk des Katalysators, wurde eine schlechtere Aktivität des Katalysators erwartet. Daher ist anzunehmen, dass sich die Zusammensetzung des Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysators positiv auf seine katalytische Aktivität auswirkt. Trotz Verwendung einer gleichkonzentrierten Metallsalzlösung ist besonders der erhöhte Aluminiumgehalt an der Oberfläche im Vergleich zum Aluminiumgehalt im Bulk beim Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator auffällig. Des Weiteren zeigt sich eine starke Anreicherung des Zinks an der Oberfläche. Die EDX Messungen ergaben hingegen einen verringerten Zinkgehalt in tieferen Schichten der Oberfläche.

Es ist anzunehmen, dass die geringe Aktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃_24h-Katalysators auf die unvollständige Reduktion zurückzuführen ist. Die bisherigen Ergebnisse deuten jedoch auf eine weitere Reduktion der Katalysatoroberfläche durch fortlaufende Reduktion hin. Für den Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysator wurde eine geringe Aktivität für die Methanolsynthese im Gasphasenprozess ermittelt [152]. Spätere Studien ergaben, dass hydrotalcitähnliche Präkursoren durch Calcinierung und Reduktion zu einem Mischoxid umgesetzt werden, in dessen Matrix besonders fein dispergierte Kupferpartikel liegen [135]. Dadurch liegen bei diesen Katalysatoren nur geringe Mengen an Kupfer an der Oberfläche vor. Das ist sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase von Nachteil für die katalytische Aktivität.

Fazit

Die Ergebnisse der Charakterisierung und des Aktivitätstest in TEA zeigen den eindeutigen Zusammenhang zwischen der Synthese und den Eigenschaften des hergestellten Katalysators. Der selbstsynthetisierte Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator wurde als Standardkatalysator zum Vergleich herangezogen, da dieser im vorherigen Kapitel bereits charakterisiert und als besonders aktiv für die CO₂-Hydrierung zu Methanol in TEA ermittelt wurde. Die Co-Fällung bei 80 °C und pH 8 mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung lieferte einen Präkursor mit ähnlichen Phasen, wie der Standardkatalysator. Im Hinblick auf die Zusammensetzung zeigte sich eine starke Anreicherung von Zink auf der Katalysatoroberfläche und eine Verringerung in tieferen Schichten (3-6 µm). Sowohl die XPS als auch die EDX Messung lassen auch auf eine Anreicherung von Aluminium in der Oberfläche schließen. Diese ist zudem mit < 60 m²/g auffallend gering im Vergleich mit der Oberfläche des kommerziellen und des selbstsynthetisierten Kupferkatalysators. Die morphologische Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie lieferte keinen Hinweis auf eine mögliche Ursache dafür. Trotz geringer Katalysatoroberfläche besitzt dieser

4 Ergebnisse und Diskussion

Katalysator eine mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator vergleichbare katalytische Aktivität für die CO₂-Hydrierung in TEA.

Die Synthese des Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysators fand bei 25 °C und pH 8 durch Co-Fällung mit 0,3 mol/l Natriumhydroxidlösung und einer 0,045 mol/l Natriumcarbonatlösung statt. Vorteil dieser Katalysatoren ist die homogene Verteilung des Kupfers. Es zeigte sich jedoch, dass bei der Reduktion die Bildung von Kupferpartikeln durch Agglomeration des Kupfers in einer Mischoxidmatrix auftritt [135,149]. Wodurch die Kupferoberfläche und damit die Oberfläche der aktiven Spezies stark minimiert ist. Bisherige Arbeiten beschränkten sich auf die Anwendung dieser Katalysatoren in Gasphasenprozessen [152]. Daher erschienen Untersuchungen zur Anwendung hydrotalcitbasierter Katalysatoren im Dreiphasenprozess interessant. Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie, der TG-DSC-FTIR Messungen und der Rasterelektronenmikroskopie sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der bestehenden Literatur. Wie die Analyse der Zusammensetzung zeigte, wurde die angestrebte Zusammensetzung von Cu:Zn:Al von 50:17:33 gut erreicht. Hier konnte die Anreicherung sowohl von Zink als auch von Aluminium auf der Oberfläche festgestellt werden. Auch die Oberfläche des calcinierten Katalysators stimmt mit 60 m²/g mit den Ergebnissen der Literatur überein. Abweichend von bekannten Studien ist die Zunahme der Oberfläche mit der Reduktion. Im Vergleich mit dem Standardkatalysator besitzt der hydrotalcitbasierte Katalysator nur eine geringe Aktivität für die Methanolsynthese in TEA. Entscheidende Faktoren sind hier das nicht optimale Cu:Zn Verhältnis sowie die geringe Kupferoberfläche. Die Eigenschaften sowie die Aktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH-Katalysators zeigten sich in anderen Untersuchungen stark abhängig von der Zusammensetzung, sodass die Optimierung dieser Katalysatoren für die Methanolsynthese im Dreiphasensystem denkbar ist.

Die Alterung von 24 Stunden bei sonst gleichbleibenden Syntheseparametern liefert einen Katalysator der im Hinblick auf die Röntgenpulverdiffraktogramme gut vergleichbar ist mit dem Standardkatalysator (eine Stunde Alterung). Jedoch weisen die schmalere Reflexe und ihre hohe Intensität auf größere Kristallite hin. Obwohl die Ergebnisse hinsichtlich der Zusammensetzung und insbesondere das Cu:Zn Verhältnis des Katalysators vergleichbar mit den Ergebnissen des Standardkatalysators und mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator sind, weist dieser Katalysator eine deutlich geringere Aktivität für die Methanolsynthese in TEA auf. Einen Hinweis auf die Ursache der geringeren Aktivität liefern die TG-DSC-FTIR Messungen. Die Messung von Cu/ZnO/Al₂O₃_24h unter Argonstrom (Calciniert) unterscheidet sich deutlich von der des Standardkatalysators. Hier zeigt sich nur ein Peak bei ca. 250 °C anstatt 3 Peaks bei verschiedenen Temperaturen. Zudem konnte hier die Zersetzung einer Phase zu einer Hochtemperaturcarbonatspezies nicht beobachtet werden. Dieser Spezies wird eine strukturgebende Wirkung zugeschrieben und wirkt sich so laut Literatur positiv auf die katalytische Aktivität aus. Ihr Fehlen ist ein möglicher Grund für die

4 Ergebnisse und Diskussion

geringe Oberfläche des Katalysators und für die geringe Aktivität. Des Weiteren lieferte die TG-DSC-FTIR Messung unter Wasserstoff-Argonstrom eine erhöhte Reduktionstemperatur von ca. 350 °. Die unvollständige Reduktion des Kupferoxids zu Kupfer bei 260 °C wurde durch das Pulverdiffraktogramm bestätigt. Somit ist anzunehmen, dass die niedrige Aktivität auf die fehlende Hochtemperaturcarbonatspezies und der damit verbundenen niedrigen Oberfläche des Katalysators sowie auf die unvollständige Reduktion des Kupfers zurückzuführen ist.

4.2 Immobilisierung von Kupferkatalysatoren

Der selbstsynthetisierte Katalysator liegt in Pulverform vor und eignet sich dadurch besonders für die Batchversuche in den Autoklaven. Für die kontinuierliche Prozessführung im Dreiphasensystem ist die Pulverform ungeeignet, da der Katalysator mit dem Lösungsmittel ausgetragen wird und Filter zusetzen kann. Neben dem Pressen von Pellets und dem 3D-Druck oder Pressen von Formkörpern stellt die Beschichtung von Trägermaterial eine weitere Möglichkeit dar, den Katalysator für die Verwendung im Rieselbettreaktor zu immobilisieren. In der Literatur finden sich Hinweise zur Herstellung von Schichten hydrotalcitähnlicher Strukturen. Von den im vorangegangenen Kapitel genutzten Katalysatorpräparationsmethoden nach Trifirò ^[118] und Behrens ^[135] wurde sich ursprünglich die Synthese eines Kupferkatalysators mit Hydrotalcitstruktur erhofft, sodass diese Methoden als Grundlage für die folgenden Immobilisierungsversuche dienten. Dementsprechend sind die immobilisierten Katalysatoren im folgenden Kapitel mit Cu/ZnO/Al₂O₃_Immob-T und Cu/ZnO/Al₂O₃_ImmobB benannt. Details zur Durchführung sind in Kapitel 3.1.2 nachzulesen.

4.2.1 Al₂O₃-Kugeln und SiO₂-Pellets

Durch vorheriges Sättigen der Träger mit der Metallsalzlösung, gelang es einen Präkursor auf Aluminiumoxidkugeln und SiO₂-Pellets zu immobilisieren. Die Präkursoren auf den Trägern sind in Abbildung 35 zu sehen.

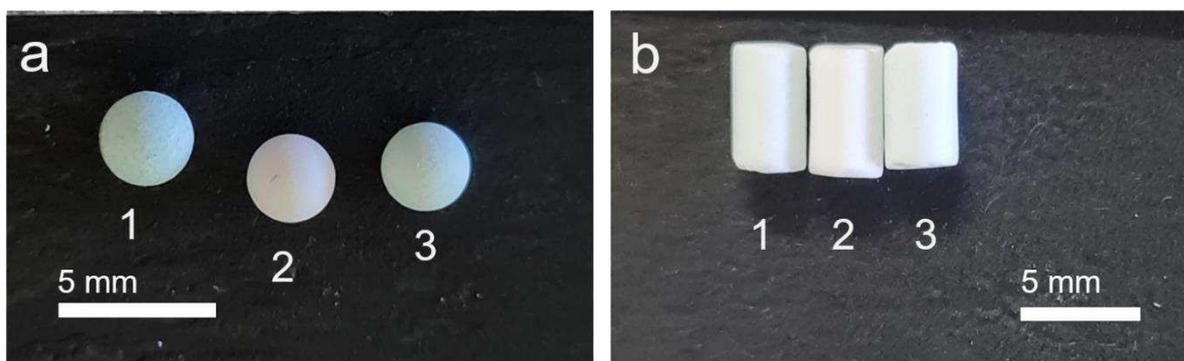


Abbildung 35: Präkursor immobilisiert auf a) Aluminiumoxidkugeln und b) auf SiO₂-Pellets mit 1) der Präparation von hydrotalcitbasierten Katalysatoren nach Behrens ^[135] 2) unbehandelt und 3) der Präparation nach Trifirò ^[118].

Ohne vorherige Sättigung der Träger in der Metallsalzlösung kam es zur Co-Fällung des Präkursors in der Lösung und auf der Oberfläche der Träger (siehe auch Anhang 8.4 Abbildung 81).

4 Ergebnisse und Diskussion

Wie das Foto der Aluminiumoxidträger nach der Fällung in Abbildung 35 a) zeigt, ermöglicht die vorherige Sättigung der Aluminiumoxidträger das Fällen des Präkursors in den Poren des Trägers. Die anschließende mechanische Abtragung des Präkursors/Katalysators ist dadurch nicht möglich. Bei der Immobilisierung der Präkursoren auf SiO₂-Pellets war die Zersetzung der Pellets zu beobachten, weswegen dieser Träger nicht weiter für diese Anwendung untersucht wurde. Aufgrund der Veränderung der Farbe des Trägers (von weiß zu türkis) war optisch die erfolgreiche Immobilisierung von Kupferkatalysatoren anzunehmen. Die Menge an immobilisiertem Katalysator war jedoch so gering, dass er nicht durch Masseveränderung bestimmt werden konnte. Zum Nachweis wurden verschiedene Methoden herangezogen. Die Messung als Al₂O₃-Kugel mit Immobilisierung im Röntgendiffraktometer war nicht möglich und nach dem Mahlen der Kugeln zeigte das Diffraktogramm des generierten Pulvers ausschließlich Reflexe der Al₂O₃-Phase. Daher musste auf die Untersuchung der durch die Fällung im Träger entstandenen Phasen verzichtet werden. Um einen Einblick in die Zusammensetzung zu gewinnen wurde die ICP-OES-Analyse und die energiedispersive Röntgenspektroskopie genutzt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Molare Zusammensetzung des, auf dem Al₂O₃-Träger immobilisierten Präkursors mit den Referenzwerte der nicht-immobilisierten Katalysatoren.

Katalysator		Cu	Zn	Al
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _ImmobT	Ziel / mol-%	60	30	10
	ICP-OES / mol-%	50,0	34,1	15,9
	EDX / mol-%	49,0	34,8	16,1
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃	ICP-OES / mol-%	60,0	30,9	9,0
	EDX / mol-%	60,5	11,8	21,7
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _ImmobB	Ziel / mol-%	50	17	33
	ICP-OES / mol-%	42,0	14,4	43,6
	EDX / mol-%	47,0	14,5	38,5
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH	ICP-OES / mol-%	49,8	18,7	31,5
	EDX / mol-%	47,3	15,7	37,0

4 Ergebnisse und Diskussion

Für Cu/ZnO/Al₂O₃_ImmobT stimmen die Ergebnisse der ICP-OES Analyse und der EDX Messung recht gut überein. Die EDX Messung ergab 1 mol-% weniger Kupfer, dafür aber 0,7 mol-% mehr Zink und 0,2 mol-% mehr Aluminium, als bei der ICP-OES Analyse. Im Vergleich mit den Analyseergebnissen von Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃ zeigt sich ein deutlich geringerer Kupfergehalt, ein leicht erhöhter Zinkgehalt und ein auffallend hoher Aluminiumanteil. Die Ergebnisse von Cu/ZnO/Al₂O₃_immobB ergaben einen Kupfer- und Zinkgehalt der unter den von Cu/ZnO/Al₂O₃_LDH ermittelten Werten liegt. Der Aluminiumgehalt ist auch hier erhöht. Es ist anzunehmen, dass der mittels EDX ermittelte Aluminiumgehalt sich aus dem Aluminium des Trägers und dem Aluminium des Katalysators zusammensetzt. Die Methode ermöglicht es nicht zwischen den Quellen des detektierten Aluminiums zu unterscheiden. Durch den Aufschluss der Proben für die ICP-OES Messung ist ein Anlösen des Trägers nicht auszuschließen, wodurch sich diese Werte erklären lassen. Da diese Untersuchungen primär zur Bestätigung der Immobilisierung von Kupferkatalysator im Trägermaterial dienten, wurden im Rahmen dieser Arbeit auf weitere Analysen zur exakten Bestimmung der Zusammensetzung, wie der Vermessung des reinen Trägermaterials als Blindwert verzichtet.

Die bessere Aktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysators sowie der höhere Kupfergehalt des Cu/ZnO/Al₂O₃_immobT, wurde diese Präparationsmethode zur Herstellung einer größeren Menge an immobilisiertem Kupferkatalysator herangezogen. In Abbildung 36 ist ein Foto mit dem Träger bzw. Katalysator in verschiedenen Stadien zu sehen.

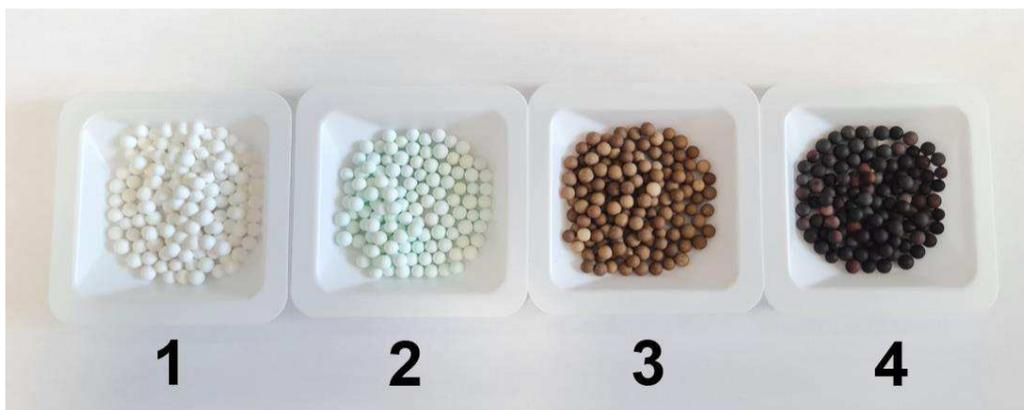


Abbildung 36: Al₂O₃-Kugeln (HiDur™, 1/8“) 1) unbehandelt 2) mit immobilisiertem Präkursor mit NaHCO₃ als Fällungsmittel 3) mit calciniertem immobilisiertem Katalysator 4) mit immobilisiertem Katalysator nach der Messung im KontReak.

In Wägeschälchen 1 ist der unbehandelte Träger und in Wägeschälchen 2 ist der Träger mit immobilisiertem türkisen Präkursor zu sehen. Nach der Calcinierung (Wägeschälchen 3) besitzt der Katalysator eine bräunliche Färbung während der Katalysator nach der Reduktion und dem Gasphasenversuch im KontReak rötlich bis schwarz ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Inhomogenität des immobilisierten Katalysators zeigt sich deutlich auf Grund der verschiedenen Farbintensitäten. Jedoch wies bereits das Trägermaterial (1) entsprechende farbliche Unterschiede auf, sodass die Inhomogenität auf das Trägermaterial und nicht auf die Präparationsmethode zurückzuführen ist. 10 g dieses Katalysators wurde im KontReak zunächst in der Gasphase auf Aktivität untersucht. Mittels Gaschromatografie konnte jedoch kein Methanol im Produktgasstrom ermittelt werden. Daher ist anzunehmen, dass die Menge an eingesetztem Katalysator nicht für die Synthese einer ausreichend hohen Konzentration von Methanol ausreichte. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde auf die Anwendung des Katalysators im Dreiphasensystem verzichtet.

4.2.2 Immobilisierung auf Objektträgern

Bei der Präparation des $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3\text{-NaHCO}_3$ -Katalysators wurde ein Anhaften des Präkursors am Dreihalskolben beobachtet. Daraufhin wurden Versuche zur Immobilisierung des Kupferkatalysators auf Glas durchgeführt. Neben einem unbehandelten Objektträger wurden auch mit Säure (HCl und H_2SO_4) vorbehandelte Objektträger und Glaskugeln als Träger für die Immobilisierung eingesetzt. Auf dem Objektträger war der immobilisierte Katalysator deutlich zu erkennen und auch die Glaskugeln zeigten eine farbliche Veränderung (siehe Abbildung 37).

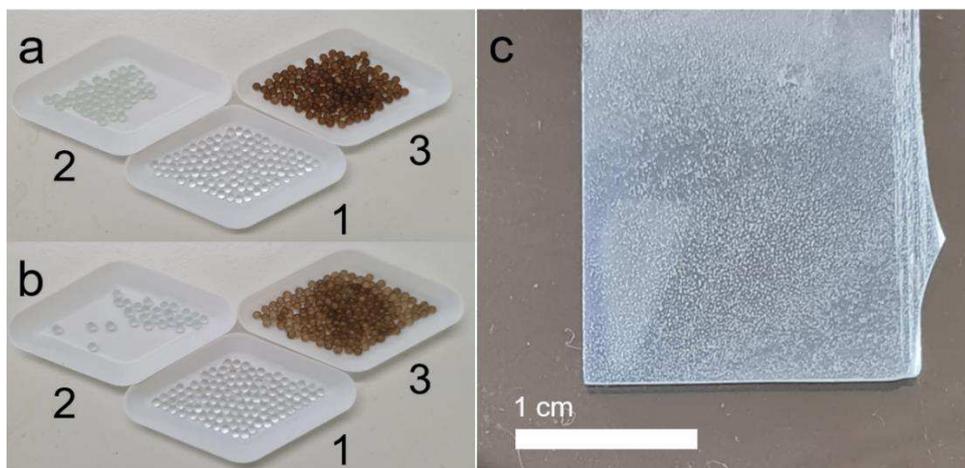


Abbildung 37: Glaskugeln a) vorbehandelt mit HCl und b) mit H_2SO_4 1) ohne immobilisiertem Katalysator 2) mit immobilisiertem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3\text{-NaHCO}_3$ -Präkursor 3) mit calciniertem immobilisiertem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3\text{-NaHCO}_3$ und c) ein Objektträger ohne Vorbehandlung mit immobilisiertem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3\text{-NaHCO}_3$ -Präkursor.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die erfolgreiche Immobilisierung auf dem Objektträger ließ sich durch die geringe Menge an Katalysator nicht über eine positive Masseänderung, Röntgendiffraktometrie oder ICP-OES-Analyse bestätigen. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie hingegen ermöglichte die Charakterisierung der Oberfläche und lieferte damit den Nachweis der erfolgreichen Immobilisierung. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der EDX Messung zusammengefasst.

Tabelle 14: Ergebnisse der EDX Messungen der Objektträger (OT) und Glaskugeln (GK)

Träger		Cu	Zn	Al
	Ziel / mol-%	60	30	10
OT unbehandelt	EDX / mol-%	59,06	32,89	8,05
	Verhältnis	1	0,56	0,14
OT 24 h in HCl	EDX / mol-%	69,00	24,55	6,12
	Verhältnis	1	0,36	0,09
OT 24 h in H ₂ SO ₄	EDX / mol-%	43,99	35,22	20,80
	Verhältnis	1	0,8	0,47
GK 24 h in HCl	EDX / mol-%	46,85	26,16	26,99
	Verhältnis	1	0,56	0,58
GK 24 h in H ₂ SO ₄	EDX / mol-%	27,03	30,69	42,28
	Verhältnis	1	1,14	1,56

Neben Kupfer, Zink und Aluminium wurden auch Sauerstoff, Magnesium, Silicium und Calcium detektiert, welche auf das Glas des Objektträgers zurückzuführen sind. Kalk-Natron-Silikatglas setzt sich neben Siliciumoxid (SiO₂) auch aus Calciumoxid (CaO), Magnesiumoxid (MgO), Natriumoxid (Na₂O) und Aluminiumoxid (Al₂O₃) in verschiedenen Verhältnissen zusammen. Wie die Ergebnisse der EDX Messung des unbehandelten Objektträgers zeigen, wird die angestrebte molare Zusammensetzung des Katalysators auf der Oberfläche des Objektträgers recht gut erreicht. Wobei der Zinkgehalt etwas erhöht ist, sodass das Cu:Zn Verhältnis von 1:0,56 etwas unterhalb des optimalen Verhältnisses liegt. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der vorbehandelten Objektträger fällt eine deutliche Veränderung der molaren Zusammensetzung und auch der Cu:Zn Verhältnisse auf. Auf dem mit Salzsäure

4 Ergebnisse und Diskussion

vorbehandeltem Objektträger findet sich ein höherer Anteil an Kupfer und geringere Anteile an Zink und Aluminium, sodass das Cu:Zn Verhältnis mit 1:0,36 etwas erhöht ist. Die Vorbehandlung mit Schwefelsäure scheint einen gegenteiligen Effekt zu haben. Die Ergebnisse der EDX Messung zeigt einen geringeren Anteil an Kupfer an der Oberfläche des Objektträgers, wobei vor allem der Aluminiumgehalt erhöht ist. Um auszuschließen, dass der erhöhte Aluminiumgehalt durch das Messen des Glases, welches womöglich Al_2O_3 enthält erhöht ist, wurde eine weitere Tabelle zum Vergleich der Cu:Si:Al Verhältnisse erstellt (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Mittels EDX Messungen ermittelte Cu:Si:Al Verhältnisse auf den verschiedenen Trägern.

Träger	Cu	:	Si	:	Al
OT unbehandelt	1	:	1,17	:	0,14
OT 24 h in HCl	1	:	0,34	:	0,08
OT 24 h in H_2SO_4	1	:	0,73	:	0,28
GK 24 h in HCl	1	:	2,42	:	0,30
GK 24 h in H_2SO_4	1	:	9,36	:	0,91

Beim Vergleich der Ergebnisse des Objektträgers ohne Vorbehandlung mit denen der mit Schwefelsäure vorbehandelten Objektträgers zeigt sich ein Anstieg des Cu:Si Verhältnisses von 1:1,17 zu 1:0,73. Das heißt, es wird bei Vorbehandlung mit Schwefelsäure weniger Silizium detektiert. Das Verhältnis von Cu:Al zeigt einen entgegengesetzten Trend, sodass der Anstieg des gemessenen Aluminiums an der Oberfläche nicht auf das Al_2O_3 im Glas zurückgeführt werden kann. Wie Tabelle 14 zudem zu entnehmen ist, zeigt sich der erhöhte Kupferanteil für die Vorbehandlung mit Salzsäure sowie der gesenkte Kupferanteil und der erhöhte Aluminiumanteil für die Vorbehandlung mit Schwefelsäure auch bei den Glaskugeln. Was auf Grund der Optik der Träger vermutet wurde, konnte somit analytisch bestätigt werden. Es wurde Katalysator auf der Glasoberflächen immobilisiert. Zudem legen die Ergebnisse nahe, dass die saure Vorbehandlung einen Einfluss auf die Zusammensetzung des immobilisierten Katalysators hat. Wie in den vorherigen Kapiteln bereits deutlich wurde, hat die Zusammensetzung auch einen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie des Katalysators. Daher wurde diese mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 38 zeigt den auf der Glasfläche des unbehandelten Objektträgers immobilisierten Katalysator bei 1000-facher bis 10000-facher Vergrößerung.

4 Ergebnisse und Diskussion

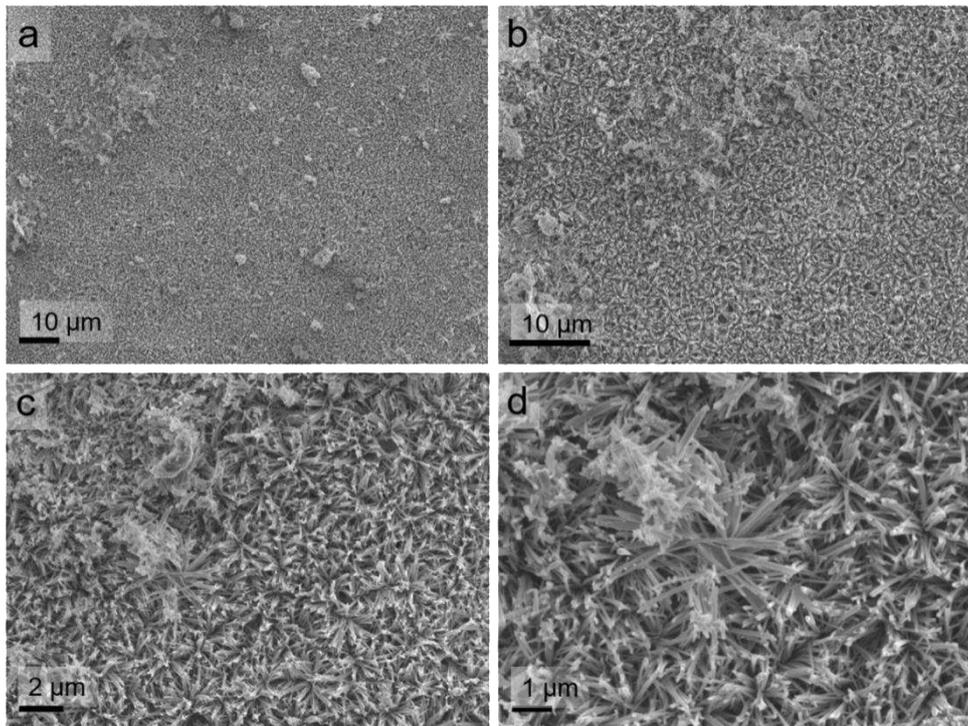


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Präkursors auf einem unbehandeltem Objektträger a) 1000-fache Vergrößerung b) 2000-fache Vergrößerung c) 5000-fache Vergrößerung und d) 10000-fache Vergrößerung.

Bei 1000-facher Vergrößerung zeigt sich eine auf den ersten Blick homogen strukturierte Oberfläche mit größeren und kleineren aufgelagerten Partikeln bzw. Strukturen. Bei 5000-facher und 10000-facher lassen sich eine Art Stäbchen erkennen, welche von der Oberfläche nach oben ausgerichtet sind. Diese Struktur kann auf eine reine Zinkmalachitphase hindeuten, da hierfür die Bildung von Zinkmalachit-Nadeln bekannt ist [27]. In Abbildung 39 a) ist die Objektträgeroberfläche bei 5000-facher Vergrößerung zu sehen, wodurch die in Abbildung 38 dargestellten Strukturen eindeutig dem immobilisierten Katalysator zuzuordnen sind.

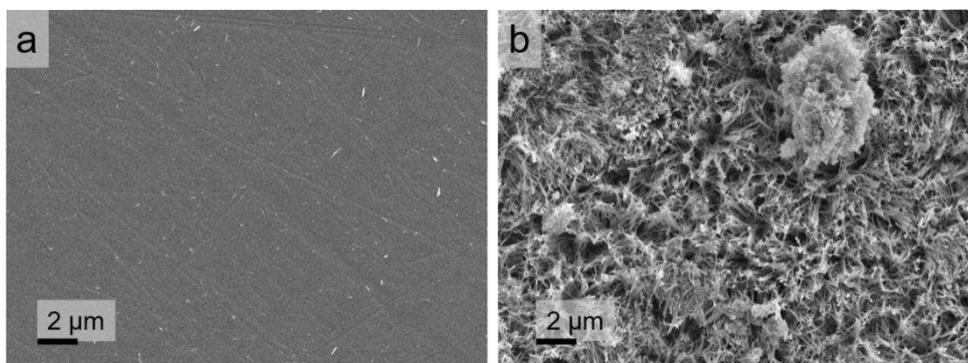


Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopaufnahme bei 5000-facher Vergrößerung a) des unbehandelten Objektträgers, als Referenz und b) des reduzierten immobilisierten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zudem zeigt Abbildung 39 b) den immobilisierten Katalysator nach der Reduktion. Wie zusehen ist führt die Reduktion nicht zu einer sichtbaren Veränderung der stäbchenförmigen Struktur und ihrer Ausrichtung. Der Präkursor und der reduzierte Katalysator wurden auch für die vorbehandelten Objektträger untersucht und sind in Abbildung 40 dargestellt.

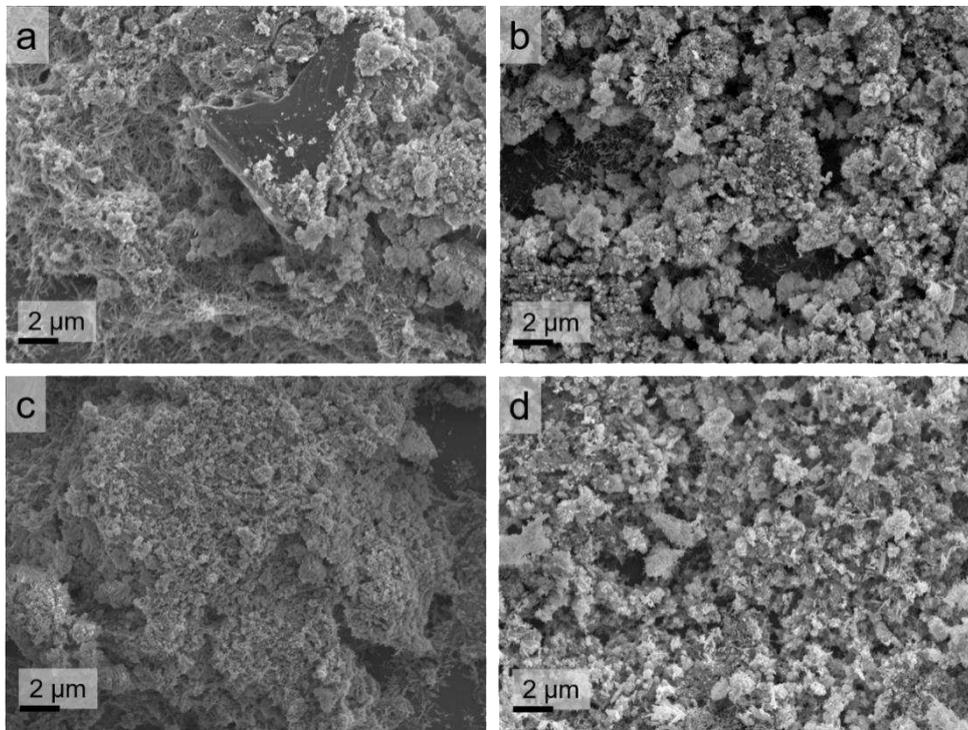


Abbildung 40: Rasterelektronenmikroskopaufnahme bei 5000-facher Vergrößerung des immobilisierten Präkursors (a und c) bzw. reduzierten Katalysators (b und d) auf einem Objektträger, welcher zuvor für 24 h mit HCl (a und b) bzw. mit H₂SO₄ behandelt wurden.

Zu sehen sind der Katalysator auf dem mit Salzsäure vorbehandeltem Objektträger a) als Präkursor und b) in reduzierter Form und der Katalysator auf dem mit Schwefelsäure vorbehandeltem Objektträger c) als Präkursor und d) in reduzierter Form. Die Stäbchenstruktur ist auch hier zu erkennen, hier jedoch vermehrt überlagert von Strukturen die auf Grund ihrer Form sehr an die in Abbildung 38 und Abbildung 39 b) aufgelagerten Partikel erinnern. Die Struktur erinnert an eine Zusammenlagerung aus dünnen Plättchen, wodurch diese schwammartig wirkt. Zudem lässt sich bei dem mit Salzsäure vorbehandeltem Träger eine gewisse Dreidimensionalität der Stäbchenstruktur erkennen. Nach der Reduktion scheint diese zersetzt mit einzelnen Stäbchen im Untergrund von vielen Partikeln überlagert. Auch der Präkursor auf dem mit Schwefelsäure vorbehandelten Objektträger weist diese Stäbchen auf, welche hier jedoch stark ungeordnet und in Mischung mit kleinen Partikeln vorliegen. Diese Mischung aus Stäbchen und Partikeln ist auch nach der Reduktion noch zu erkennen.

4.2.3 Fazit der Immobilisierungsversuche

Es zeigte sich unter den untersuchten Präparationsmethoden die Methode nach Trifirò ^[118] am geeignetsten. Die Al₂O₃-Kugeln ermöglichten die Immobilisierung von Präkursoren mit verschiedenen Präparationsmethoden. Daher ist anzunehmen, dass sich dieser Träger auch zur Immobilisierung des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators basierend auf der Standardsynthesemethode eignet. Der Cu/ZnO/Al₂O₃_immobT-Katalysator wurde auf Aktivität im kontinuierlichen Gasphasenprozess getestet. Mittels Gaschromatografie wurde dabei kein Methanol detektiert. Dies ist wahrscheinlich auf die geringe Masse an immobilisiertem Katalysator zurückzuführen. Die SiO₂-Pellets waren für die Immobilisierung von Kupferkatalysatoren mit den entsprechenden Methoden nicht geeignet, da das Auflösen des Trägers zu beobachten war.

Mit der Methode nach Trifirò wurden erfolgreich Glaskugeln und Objektträger aus Glas mit einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Präkursor beschichtet. Mittels Rasterelektronenmikroskopie ließ sich auf dem unbehandelten Objektträger eine Schicht mit Stäbchenstruktur nachweisen. Diese Struktur ähnelt auffällig der bekannten Struktur von Zinkmalachit. Die saure Vorbehandlung führt zu dickeren Schichten, inhomogenen Strukturen und zur Veränderung des Cu:Zn:Al Verhältnisses des Präkursors. Was auf den Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf die Struktur und Eigenschaften der immobilisierten Spezies hindeutet.

Auch die Beschichtung von Glas führte zur Immobilisierung sehr geringer Mengen Katalysator. Um eine bestimmbare Methanolkonzentration im Produktstrom der kontinuierlichen Anlage zu erhalten, ist jedoch die Verwendung einer größeren Menge an Katalysator notwendig. Das Pressen und der 3D-Druck ^[153] von Katalysatorformkörpern oder Pellets sind daher für die Präparation von geeigneten Katalysatoren für die kontinuierliche Prozessführung im Dreiphasensystem zu favorisieren.

4.3 Untersuchung von Silberkatalysatoren

In der Literatur finden sich viele Beispiele für nicht-kupferbasierte Katalysatoren zur CO₂-Hydrierung im Gasphasenprozess (siehe auch Kapitel 2.3.2). Bisher wurden mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator im Dreiphasensystem keine Methanolausbeuten erreicht, welche annähernd an die Methanolausbeuten in Gasphasenprozessen heranreichen. Daher ist es nicht unwahrscheinlich, aktivere nicht-kupferbasierte Katalysatoren für die CO₂-Hydrierung im Dreiphasensystem zu entdecken. Vielversprechend erschien die Untersuchung silberbasierter Katalysatoren. Durch Frost wurde Silber erstmals als potenziell aktive Spezies für die

4 Ergebnisse und Diskussion

Methanolsynthese vorhergesagt ^[101]. Baiker und Kollegen entwickelten ca. fünf Jahre später Ag/ZrO₂-Katalysatoren mit einer vergleichbaren Methanelselektivität wie die analog beprobten Cu/ZrO₂-Katalysatoren bei 17 bar und H₂:CO₂ (3:1) ^[115]. 1995 veröffentlichten Sugawa und Sayama ihre Untersuchungen zur CO₂-Hydrierung an silberbasierten Katalysatoren ^[127]. Bei 250 °C und 50 bar zeigte Ag/ZnO/Al₂O₃ eine wesentlich höhere Ausbeute an Methanol im Vergleich zu Ag/ZnO/SiO₂, Ag/ZnO/SiO₂·Al₂O₃, Ag/ZnO/TiO₂, Ag/ZnO/Zeolit, Ag/ZnO/MgO. Es ergab sich hier ein Zusammenhang zwischen der Silberoberfläche und Ausbeute an Methanol. Diese Ergebnisse waren vielversprechend, sodass sich bei der Präparation an dieser Publikation orientiert wurde (siehe Kapitel 3.1.3). Auch hier wurde das Trägersystem der Katalysatoren variiert. Sodass sich folgende Katalysatorsysteme ergaben:

- Ag/ZnO/Al₂O₃
- Ag/ZnO/Al₂O₃/Mn
- Ag/ZnO/MgO
- Ag/ZnO/MgO/Mn

Zudem wurden die entsprechenden Präkursoren jeweils mit Na₂CO₃ und NaOH gefällt. Worauf im Folgenden die Endungen „_Na₂CO₃“ und „_NaOH“ hinweisen.

Die Präkursoren, die calcinierten Katalysatoren und die reduzierten Katalysatoren wurden analog zu den Kupferkatalysatoren charakterisiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie am Beispiel der Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren diskutiert. Die Diffraktogramme der sechs weiteren Silberkatalysatoren befinden sich im Anhang 8.3.3. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Präkursoren weisen bei Verwendung von Na₂CO₃ als Fällungsmittel Reflexe auf, welche Phasen von Ag₂CO₃ und ZnO zugeordnet werden können. Wie erwartet treten bei Verwendung von NaOH als Fällungsmittel keine Reflexe der Ag₂CO₃-Phase auf. Die detektierten Reflexe können hier Phasen von Ag₂O und ZnO zugeordnet werden (siehe auch Abbildung 41).

4 Ergebnisse und Diskussion

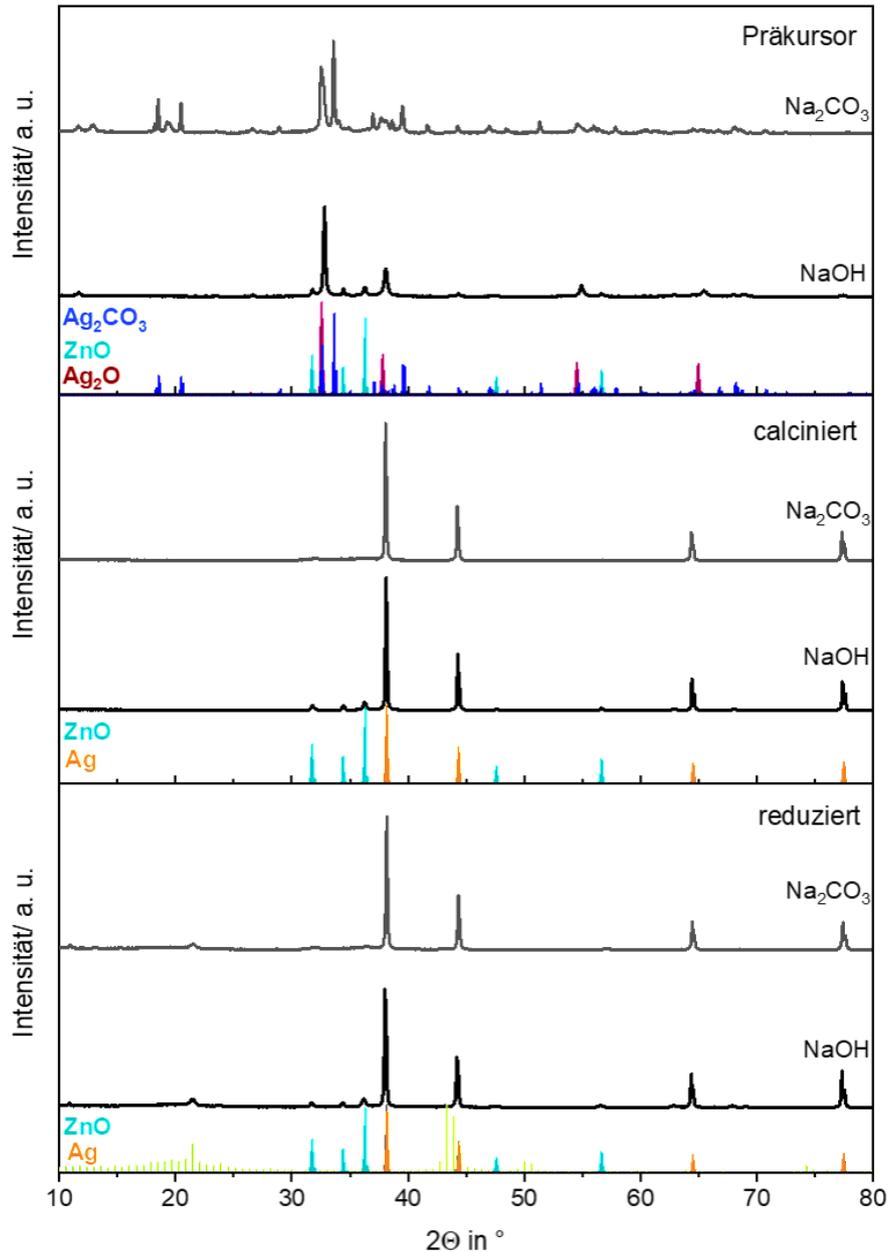


Abbildung 41: Pulverdiffraktogramme der Ag/ZnO/Al₂O₃-Präkursoren, Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren calciniert und Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren reduziert, gefällt mit Na₂CO₃ bzw. NaOH. Mit den Referenzreflexen von Ag₂CO₃ (blau, ICSD:281040), ZnO (türkis, ICSD: 57450), Ag₂O (braun, ICSD: 281041), Ag (orange, ICSD: 41690) und des Metalltellers mit Folie (grün).

Bereits nach der Calcinierung weisen die Pulverdiffraktogramme unabhängig vom Fällungsmittel ausschließlich Reflexe von Ag- und ZnO-Phasen auf. Wobei die Reflexe der ZnO-Phase bei den mit NaOH gefällten Katalysatoren deutlicher ausgeprägt sind. Dies deutet auf eine bessere Kristallisation dieser Phase hin. Durch die Reduktion ergeben sich keine Veränderungen der Pulverdiffraktogramme. Die TG-DSC-FTIR Messungen unter Argon-Wasserstoffstrom bestätigen, dass nach vorangegangener Calcinierung keine weitere Phasenumwandlung stattfindet. Die Darstellungen der TG-DSC-FTIR Messungen der

4 Ergebnisse und Diskussion

Silberkatalysatoren befinden sich im Anhang unter 8.3.1. Die Zusammensetzung der Silberkatalysatoren wurde mittels ICP-OES und EDX untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang bei 8.3.2 einzusehen. Der Zusammenhang zwischen der Silberoberfläche und der Aktivität des Katalysators wurde bereits nachgewiesen ^[127]. Eine Anreicherung von Silber an der Oberfläche sollte sich daher positiv auf die Aktivität der Katalysatoren auswirken. In Tabelle 16 sind dafür die mittels EDX ermittelten Zusammensetzungen der Silberkatalysatoren als Verhältnisse der Elemente zusammengefasst.

Tabelle 16: Verhältnisse der Elemente in den Silberkatalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie.

Fällungsmittel	Katalysator	Ag	:	Zn	:	Al	:	Mg	:	Mn
Na₂CO₃	Ag/ZnO/Al ₂ O ₃	1	:	0,63	:	0,23	:		:	
	Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	1	:	1	:	0,3	:		:	0,23
	Ag/ZnO/MgO	1	:	0,75	:		:	0,24	:	
	Ag/ZnO/MgO/Mn	1	:	0,83	:		:	0,35	:	0,25
NaOH	Ag/ZnO/Al ₂ O ₃	1	:	0,75	:	0,27	:		:	
	Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	1	:	0,56	:	0,18	:		:	0,19
	Ag/ZnO/MgO	1	:	0,38	:		:	0,23	:	
	Ag/ZnO/MgO/Mn	1	:	0,75	:		:	0,12	:	0,23

Ausgehend von den angestrebten elementaren Verhältnissen von Cu:Zn:X mit 1:0,5:0,17 und Cu:Zn:X:Mn mit 1:0,5:0,17:0,18 (X = Al bzw. Mg) deuten die Ergebnisse auf eine Anreicherung von Zinkoxid hin. Wodurch im Verhältnis weniger Silber an der Oberfläche vorliegt, als gewünscht. Bei der Analyse mittels EDX wurde die elementare Zusammensetzung der Proben jeweils an mehreren Punkten gemessen. Die in Tabelle 16 zusammengestellten Ergebnisse ergeben sich daher aus deren Mittelwerten. Die Homogenität der Proben hat somit einen wesentlichen Einfluss auf die Aussagekraft der mittels EDX ermittelten Zusammensetzung.

Die REM Aufnahmen zeigen die Morphologie der reduzierten Katalysatoren im Mikrometerbereich und geben dadurch Aufschluss über ihre Homogenität. Die REM Aufnahmen der acht verschiedenen Proben sind in Abbildung 42 - Abbildung 45 dargestellt. Hierbei wurden

4 Ergebnisse und Diskussion

jeweils die Katalysatoren mit gleichem Trägersystem bei unterschiedlichem Fällungsmittel gegenübergestellt. Abbildung 42 zeigt die Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren.

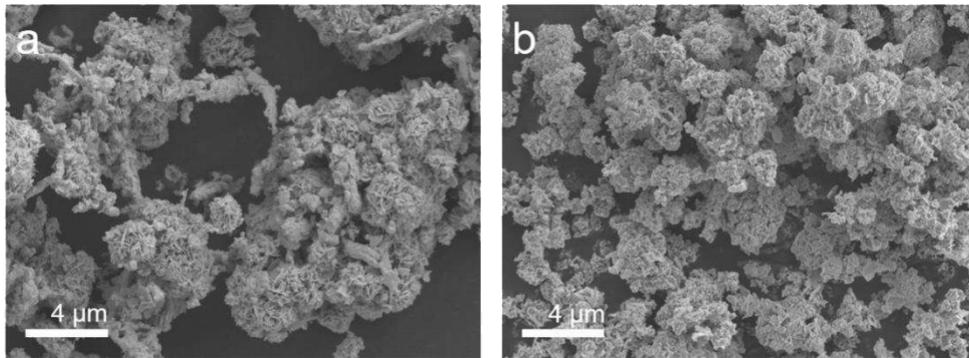


Abbildung 42: REM Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung der reduzierten Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren a) mit Na₂CO₃ und b) mit NaOH als Fällungsmittel.

Der Ag/ZnO/Al₂O₃_Na₂CO₃ ist deutlich inhomogen. Neben zinkoxidreichen Plättchenstrukturen, welche an Wüstenrosen erinnern, weist diese Probe auch Stäbchenstrukturen auf. Der mittels NaOH gefällte Silberkatalysator erscheint im Vergleich mit seiner weniger geordneten Plättchenstruktur eher homogen. Durch Ergänzung des Trägersystems um Mangan wird die Struktur des Katalysators feiner. Auch hier ist die Struktur des mit NaOH gefällten Katalysators homogener als bei seinem mit Na₂CO₃ gefälltem Pendant (Vgl. Abbildung 43).

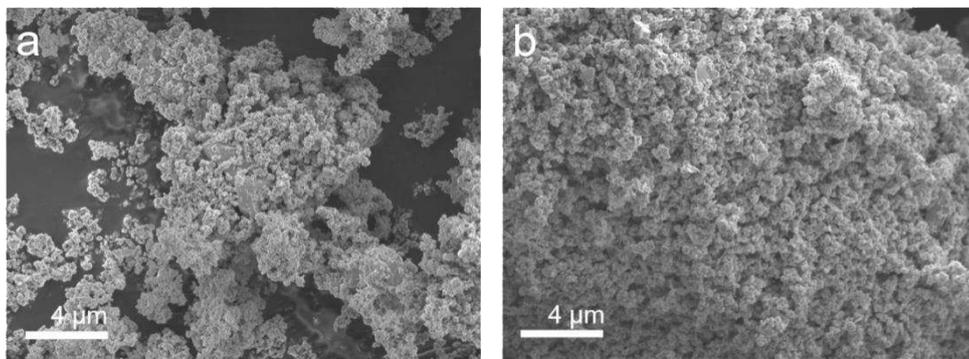


Abbildung 43: REM Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung der reduzierten Ag/ZnO/Al₂O₃/Mn-Katalysatoren a) mit Na₂CO₃ und b) mit NaOH als Fällungsmittel.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 44 zeigen Ag/ZnO/MgO_Na₂CO₃ und Ag/ZnO/MgO_NaOH bei 5000-facher Vergrößerung. Die erkennbaren Strukturen ähneln den Strukturen, welche bei den entsprechenden Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren in Abbildung 42 vorlagen. Die Aufnahme von Ag/ZnO/MgO_Na₂CO₃ (Abbildung 44) zeigt die größeren Stäbchenstrukturen und die feineren Plättchenstrukturen wohingegen in der Aufnahme von Ag/ZnO/MgO_NaOH eine eher feine Struktur mit einzelnen größeren Plättchen zu erkennen ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

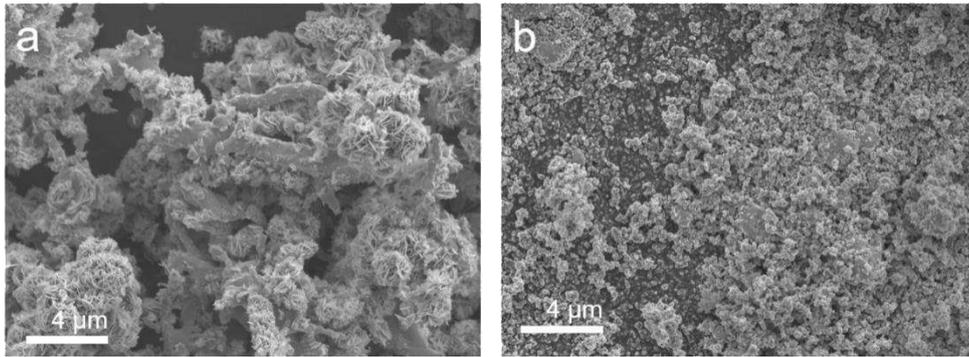


Abbildung 44: REM Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung der reduzierten Ag/ZnO/MgO-Katalysatoren a) mit Na_2CO_3 und b) mit NaOH als Fällungsmittel.

Die REM-Aufnahmen sowohl von Ag/ZnO/MgO/Mn_ Na_2CO_3 als auch von Ag/ZnO/MgO/Mn_NaOH zeigen die nun bereits bekannte Stäbchen- und Plättchenstruktur (siehe Abbildung 45).

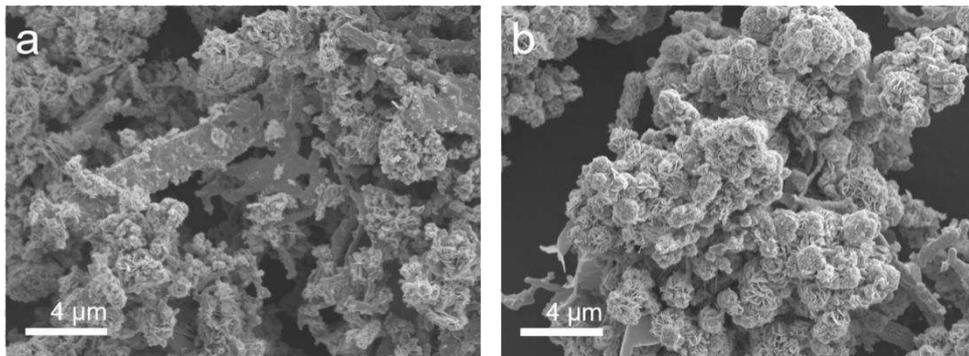


Abbildung 45: REM Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung der reduzierten Ag/ZnO/MgO/Mn-Katalysatoren a) mit Na_2CO_3 und b) mit NaOH als Fällungsmittel.

Für einen Großteil der Proben liegt eine inhomogene Struktur und folglich eine inhomogene Zusammensetzung vor. Dadurch ist mit der hier gewählten Methodik keine Aussage über den Anteil des, für CO_2 zugänglichen Silbers möglich. Mittels EDX Mapping war es möglich die Zusammensetzung der Stäbchen- und Plättchenstrukturen darzustellen. Abbildung 46 zeigt das EDX Mapping des Ag/ZnO/Mg_ Na_2CO_3 -Katalysators.

4 Ergebnisse und Diskussion

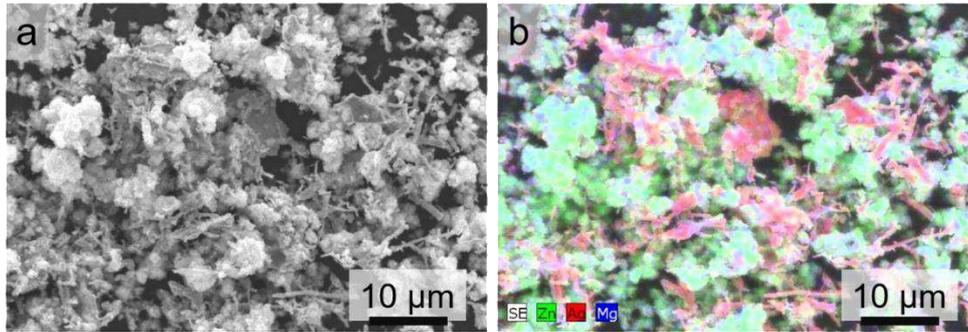


Abbildung 46: Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung des reduzierten Ag/ZnO/MgO₂-Na₂CO₃-Katalysators a) mittels Rasterkraftmikroskop b) mittels Rasterkraftmikroskop und EDX Mapping.

Die Agglomeration des Silbers in dieser Stäbchenstruktur deutet auf eine geringe Silberoberfläche hin. Basierend auf der Annahme, dass sich die Gesamtoberfläche des Katalysators direkt proportional zur Oberfläche des Silbers verhält, wirkt sich eine große Katalysatoroberfläche positiv auf die katalytische Aktivität des Katalysators aus. Die mittels Stickstoffadsorptionsmessung ermittelten Oberflächen der Silberkatalysatoren sind im folgenden Diagramm aufgetragen (siehe Abbildung 47).

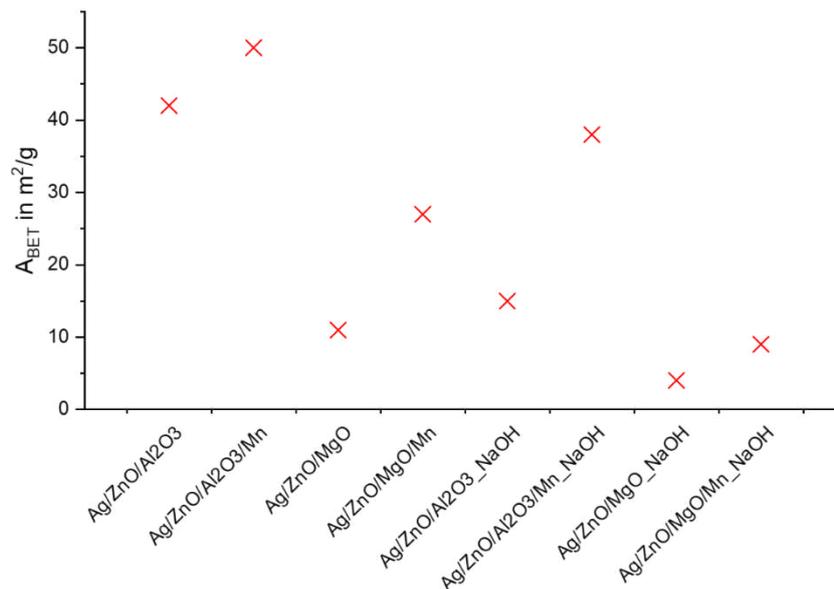


Abbildung 47: Größe der Oberflächen in m^2/g der reduzierten Silberkatalysatoren.

Die ermittelten Oberflächen der Silberkatalysatoren liegen zwischen 4 und 50 m^2/g . Das sind für Katalysatoren sehr geringe Oberflächen. Die Oberflächen der katalytisch aktiven Kupferkatalysatoren sind dementsprechend zwischen 10 und 55 m^2/g größer.

Basierend auf der Inhomogenität des Katalysators, der Agglomeration des Silbers und der geringen Katalysatoroberfläche wird eine geringe Aktivität des Katalysators für die Hydrierung von CO₂ zu Methanol erwartet. Die entsprechenden Batchversuche wurden analog zu den Methanolsyntheseversuchen der Kupferkatalysatoren durchgeführt. In Abbildung 48 ist

4 Ergebnisse und Diskussion

Methanolkonzentration in mmol/l gegen die Zeit Minuten aufgetragen. Die rote Gerade repräsentiert die Methanolkonzentration von TEA vor dem Experiment. Die ermittelten Methanolkonzentrationen nach 15, 30, 45 und 60 Minuten liegen unterhalb der Ausgangskonzentration an Methanol in TEA, sodass eine Aktivität der Silberkatalysatoren für die CO₂-Hydrierung zu Methanol bei 170 °C und 100 bar auszuschließen ist.

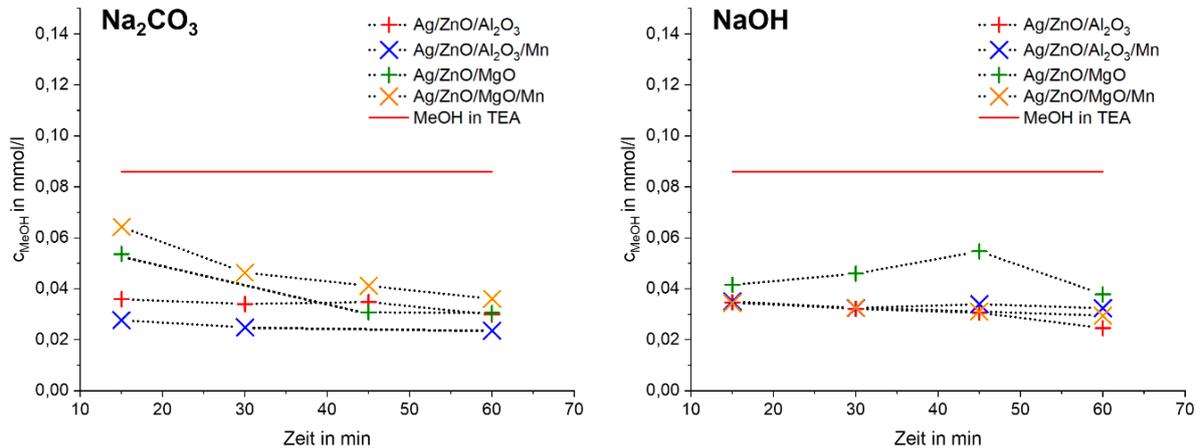


Abbildung 48: Methanolkonzentration in mmol/l im Experiment mit den Silberkatalysatoren, deren Präkursoren mit Na₂CO₃ gefällt wurden (links) und deren Präkursoren mit NaOH gefällt wurden (rechts). Die rote Gerade entspricht der Methanolkonzentration von TEA vor dem Experiment.

Somit wird festgestellt, dass die Eigenschaften der synthetisierten Silberkatalysatoren nicht von Vorteil für deren Aktivität sind. Zur Optimierung der Präparation und der Vorbehandlung im Hinblick auf die Verbesserung der Katalysatoreigenschaften, sind noch umfangreiche Untersuchungen nötig. Neben den ungünstigen Katalysatoreigenschaften ist auch die Prozesstemperatur von 170 °C ein möglicher Grund für die fehlende Aktivität der Katalysatoren. Für die CO₂-Hydrierung ist die Adsorption von Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche essentiell. Jedoch besitzt Silber nur eine geringe Affinität gegenüber H₂ [154]. Durch Prozesstemperaturen von ≥ 200 °C steigert sich die H₂-Affinität des Silbers [155]. Für die Anwendung als Katalysatoren zur Methanolsynthese in Dreiphasensystemen bei milden Prozesstemperaturen < 200 °C sind die Silberkatalysatoren daher nicht geeignet.

4.4 Untersuchungen zur Flüssigphase im Hinblick auf die CO₂-Hydrierung im Dreiphasensystem

Die bisherigen Arbeiten zur Methanolsynthese in Alkoholen, Aminen und Alkohol-Amin-Gemischen nutzten einen binären oder ternären Kupferkatalysator zum Screening verschiedener Flüssigphasen. Bei den vorherigen Untersuchungen verschiedener kupferbasierter Katalysatoren (siehe Kapitel 4.1) wurde für den mittels Standardsynthese hergestellten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator die höchste Methanolproduktionsrate in TEA ermittelt. Daher wurde dieser für das Flüssigphasenscreening herangezogen. Das Vorgehen beim Screening und bei der Untersuchung der Bildung von Zersetzungs- und Nebenprodukten ist in Kapitel 3.3.1 und Kapitel 3.3.2 beschrieben. Die Probenbezeichnung in der folgenden Auswertung setzt sich aus dem Namen der Flüssigphase und einer Kurzbezeichnung des durchgeführten Versuches bzw. der Probe zusammen. Die Zuordnung der Abkürzungen zu den Versuchsparametern ist in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Kurzbezeichnung der Proben bzw. der Versuche.

Versuch / Versuchsparameter	Kurzbezeichnung
Ausgangsstoff ohne Versuch	Original
60 min, 170 °C, 100 bar, Ar, Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	mitKat
60 min, 170 °C, 100 bar, CO ₂ /H ₂ , ohne Katalysator	ohneKat
60 min, 170 °C, 100 bar, CO ₂ /H ₂ , Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	MeOHSyn

Ein wichtiges Kriterium für die Vorauswahl der Flüssigphasen waren die Siedepunkte. Für eine gute Abtrennung des generierten Methanols werden Flüssigphasen mit Siedepunkten, welche deutlich höher als 64,7 °C (Siedepunkt des Methanols) bevorzugt. In Tabelle 18 stehen die Siedepunkte der untersuchten Chemikalien.

Tabelle 18: Siedepunkte der untersuchten Chemikalien (Quelle: GESTIS-Stoffdatenbank).

Chemikalie	Siedepunkt in °C
TEA	89
2-Methylpyridin	128
TPA	156
1-Hexanol	157

Der Siedepunkt von TEA liegt nur 24 K über dem Siedepunkt von Methanol. Auf Grund des daraus resultierenden geringen Dampfdruckes von TEA wurde bisher TPA für die großtechnische Anwendung favorisiert ^[38]. Des Weiteren wurde in vorangegangenen Arbeiten bereits die Zersetzung von TEA mit Wasser zu Diethylamin (DEA) und Ethanol nachgewiesen. Das gebildete DEA reagiert mit MeOH zu Diethylmethylamin (DEMA), sodass die Methanolausbeute durch diese Neben- und Zersetzungsreaktionen gemindert wird. ^[36]

Neben TEA wurden 2-Methylpyridin, TPA, 1-Hexanol und eine 1:1 (n/n) Lösung von TPA und 1-Hexanol (TPA/1Hex) hinsichtlich ihrer Zersetzung und der Bildung von Nebenprodukten und Zersetzungsprodukten untersucht.

4.4.1 2-Methylpyridin

Abbildung 49 zeigt das Gaschromatogramm des 2-Methylpyridins. Der Peak mit der größten Intensität kann dem 2-Methylpyridin zugeordnet werden und tritt bei einer Retentionszeit von 8,3 min auf. Weiterhin sind in allen Chromatogrammen Peaks bei 6,2 min, 7 min und 10,2 min auf. Eine Zuordnung dieser Peaks zu den entsprechenden Stoffen ist allein über diese Retentionszeiten jedoch nicht möglich. Lässt aber auf unerwünschte Verunreinigung des Stoffes auf Grund von Zersetzungsprodukten schließen. Von besonderem Interesse sind die zwei Peaks im Chromatogramm des 2-Methylpyridins_MeOHSyn bei Retentionszeiten von ca. 2 Minuten und 8,7 Minuten. Der Peak bei 2 Minuten kann dem Methanol zugeordnet werden. Methanolpeaks mit wesentlich geringerer Intensität zeigen sich auch in den Chromatogrammen des 2-Methylpyridins_Original und des 2-Methylpyridins_ohneKat.

4 Ergebnisse und Diskussion

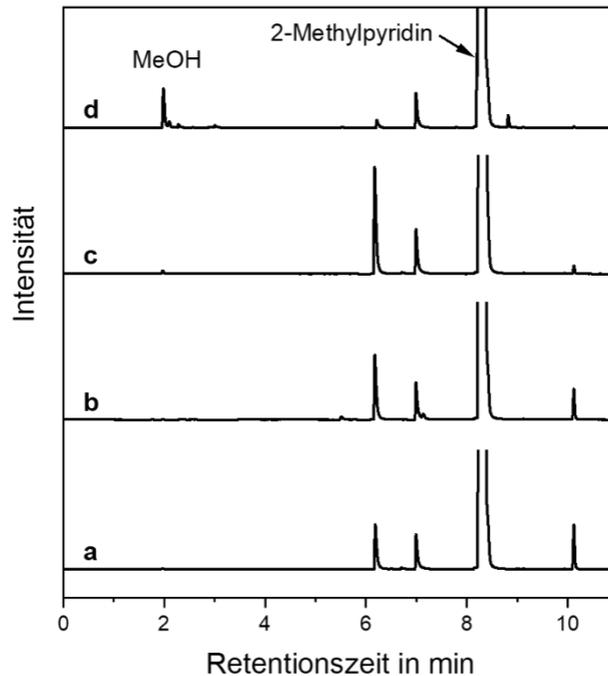


Abbildung 49: Gaschromatogramme von 2-Methylpyridin (a) vor dem Versuch sowie jeweils nach 1 h bei 170 °C und 100 bar (b) mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und Argon (c) ohne Katalysator mit CO₂:H₂ (5:1) (d) mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und CO₂:H₂ (5:1).

Der zweite Peak tritt bei einer Retentionszeit von 8,7 min auf und zeigt sich keinem der anderen Chromatogramme des 2-Methylpyridins. Zur weiteren Aufklärung wurde eine Messung der Probe mittels GC-MS durchgeführt. Hier zeigte sich ein Peak, welcher durch das entsprechende Massenspektrum (siehe Abbildung 50) 2-Methylpiperidin zugeordnet werden konnte.

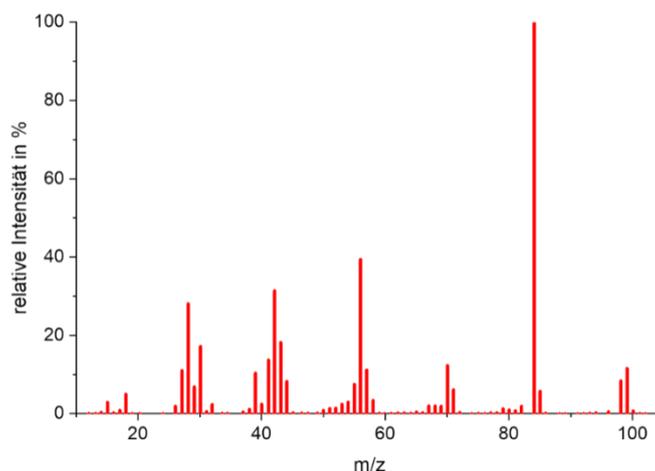


Abbildung 50: Massenspektrum der neu gebildeten Spezies bei 2-Methylpyridin_MeOHSyn, welche dem 2-Methylpiperidin zugeordnet werden kann.

Das lässt auf eine Hydrierung des eingesetzten 2-Methylpyridins im Versuch mit H₂-CO₂ Gemisch bei 100 bar, 170 °C und bei Anwesenheit des Kupferkatalysators zu 2-Methylpiperidin schließen. In der Literatur finden sich Hinweise auf die Hydrierung aromatischer Amine ^[39] bei Anwesenheit eines Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators. Die Hydrierung

4 Ergebnisse und Diskussion

des 2-Methylpyridins zu 2-Methylpiperidin erklärt zum einen das Auftreten des neuen Peaks im Chromatogramm und zum anderen die starke Abnahme des Drucks im Reaktor, welche nach Beaufschlagung mit H_2 beobachtet wurde (siehe Abbildung 51).

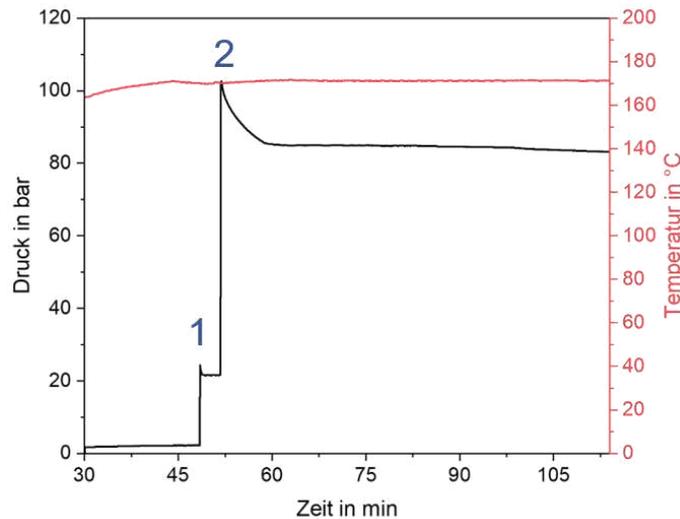


Abbildung 51: Druckkurve aufgenommen während des Batchversuches mit 2-Methylpyridin und $Cu/ZnO/Al_2O_3$ bei 170 °C. Nach Erreichen der 170 °C wurde der Multiplexautoklav zunächst mit CO_2 (1) und danach mit H_2 (2) beaufschlagt.

Die Druckkurve zeigt zunächst eine Erhöhung aufgrund des steigenden Dampfdruckes des 2-Methylpyridins durch aufheizen des Reaktors auf 170 °C. Anschließend sind die Beaufschlagungen des Reaktors mit CO_2 (1) und H_2 (1) zu erkennen. Nach der Beaufschlagung mit Wasserstoff ist ein starker Druckabfall zu beobachten, welcher nicht bei der Verwendung anderer Chemikalien wie TEA oder TPA auftritt.

4.4.2 Tripropylamin (TPA)

TPA wurde bereits in kontinuierlicher Prozessführung zur Methanolsynthese aus H_2/CO_2 -Gemischen genutzt [38]. In diesem Zusammenhang erwies sich die Bildung von primären und sekundären Aminen durch Reaktion von TPA mit Wasser (aus RWGS) als nachteilig.

4 Ergebnisse und Diskussion

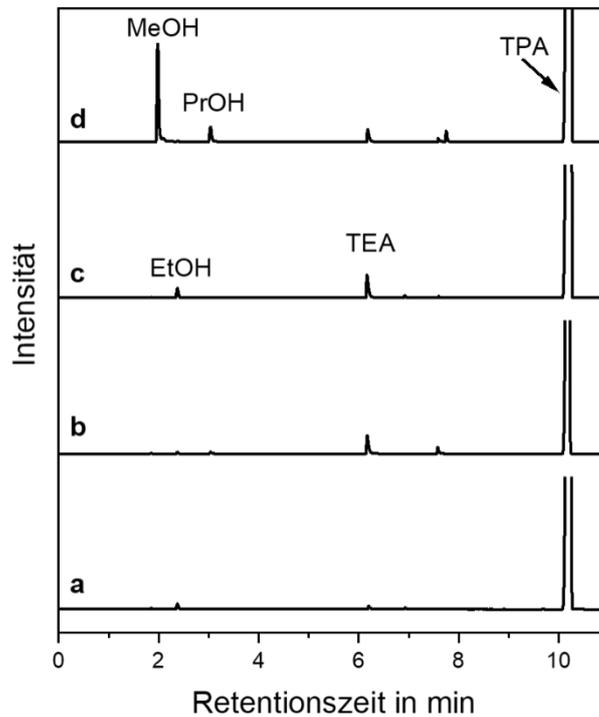


Abbildung 52: Gaschromatogramme von TPA (a) vor dem Versuch sowie jeweils nach 1 h bei 170 °C und 100 bar (b) mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und Argon (c) ohne Katalysator mit CO₂:H₂ (5:1) (d) mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und CO₂:H₂ (5:1).

Im untersuchten Ausgangsstoff liegen laut gaschromatografischer Untersuchung drei weitere Stoffe vor. Die Peaks im Chromatogramm (a) bei 2,2 min und 6,1 min können hier Ethanol und TEA zugeordnet werden. Nach dem Versuch mit Katalysator unter Argon (b) tritt bei ca. 3,2 min ein Peak auf der Propanol (PrOH) zugeordnet werden kann. Ein weiterer Peak bei 7,5 min weist auf die Bildung eines weiteren Stoffes hin. Die Intensitätszunahme des TEA Peaks lassen zudem auf die Zunahme an TEA schließen. Im Chromatogramm von TPA_ohneKat lassen sich Peaks von EtOH und TEA erkennen. Der Peak bei 7 Minuten trat bereits im unbehandelten TPA auf, während der Peak bei 7,5 Minuten nur im Zusammenhang mit den Batchversuchen vorzufinden ist. Die Entstehung dieses Stoffes steht daher vermutlich mit den Prozessbedingungen (Druck und Temperatur) im Zusammenhang. Nach dem Batchversuch zur Methanolsynthese finden sich neben TPA auch MeOH, PrOH und TEA in der flüssigen Phase. Zudem wurde ein weiterer Stoff gebildet, dessen Peak im Chromatogramm bei einer Retentionszeit von 7,7 Minuten zu erkennen ist. Der Peak dieser Spezies zeigt sich nicht in den Chromatogrammen der Vorversuche (b und c) und tritt somit nur bei Anwesenheit von CO₂, H₂ und Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator unter den entsprechenden Prozessbedingungen auf.

4.4.3 1-Hexanol

In den Arbeiten von Tsubaki und Kollegen wurden verschiedene Alkohole für die Niedertemperaturmethanolsynthese untersucht. Dazu zählt 1-Hexanol, welches eine ähnliche Siedetemperatur wie TPA aufweist und in Batch- und Semibatchversuchen relativ gute Methanolausbeuten lieferte^[80]. Die Chromatogramme von 1-Hexanol sind in Abbildung 53 übereinander dargestellt.

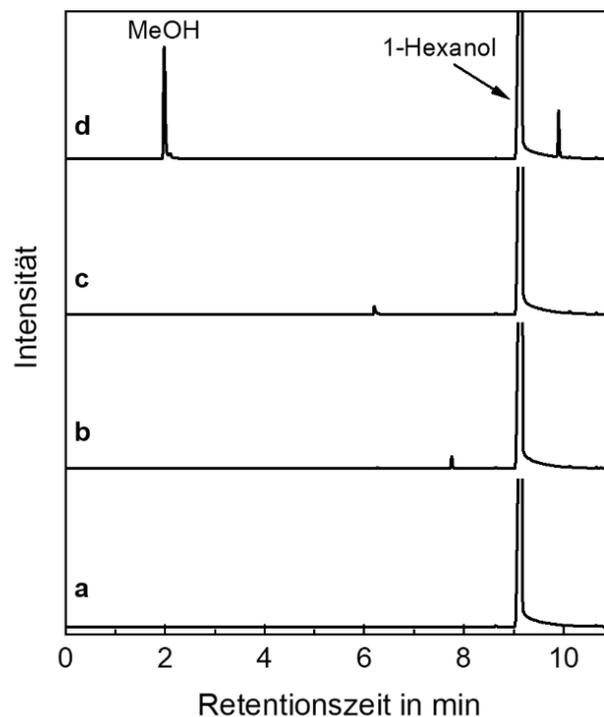


Abbildung 53: Gaschromatogramme von 1-Hexanol (a) vor dem Versuch sowie jeweils nach 1 h bei 170 °C und 100 bar (b) mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und Argon (c) ohne Katalysator mit CO₂:H₂ (5:1) (d) mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und CO₂:H₂ (5:1).

In dem Chromatogramm von 1-Hexanol_mitKat (b) tritt ein Peak mit sehr geringer Intensität bei ca. 8 min auf. Dieser konnte wie auch der Peak bei 6 min in 1-Hexanol_ohneKat (c) im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig zugeordnet werden. Keiner dieser Peaks erscheint im Chromatogramm des 1-Hexanols nach dem Batchversuch zur Methanolsynthese (d), sodass die Aufklärung der Stoffe keine Priorität war. Im Chromatogramm von 1-Hexanol_MeOHSyn liegen zwei neue Peaks im Vergleich zum Chromatogramm von 1-Hexanol_Original vor. Der erste Peak bei einer Retentionszeit von ca. zwei Minuten kann auch hier dem Methanol zugeordnet werden. Für die Zuordnung des Peaks bei einer Retentionszeit von 10 Minuten wurde eine GC-MS Messung durchgeführt. Das daraus resultierende Massenspektrum ist in Abbildung 54 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

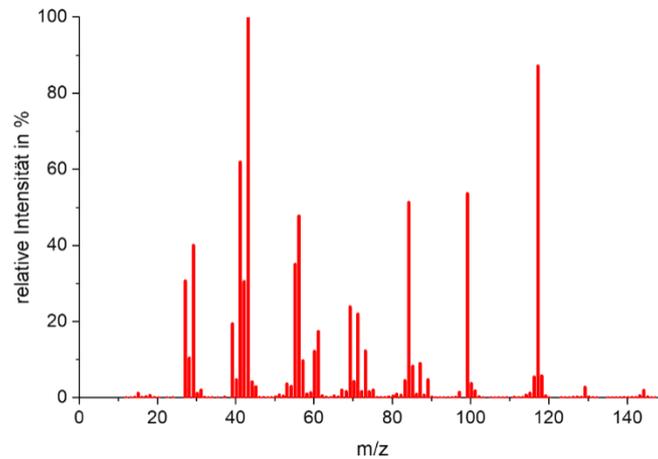


Abbildung 54: Massenspektrum des Nebenproduktes von 1-Hexanol_MeOHSyn, welches Hexansäurehexylester zugeordnet werden kann.

Entsprechend der Zuordnung mittels einer Datenbank, wurde das Nebenprodukt als Hexansäurehexylester identifiziert. Die Aufklärung der entsprechenden Bildungsreaktion stand nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit, sodass keine Daten vorliegen, welche über die Bildung dieser Verbindung einen Aufschluss geben können.

Alles in allem hat 1-Hexanol im Vergleich zu den Aminen zwei wesentliche Vorteile. Es weist vor den Batchversuchen eine bessere Reinheit und nach den Batchversuchen eine geringere Anzahl an Neben-/Zersetzungsprodukten auf.

4.4.4 Triproplamin/1-Hexanol

Bisherige Arbeiten von Kothandaraman und Kollegen setzten Amin-Alkohol-Gemische als Lösungsmittel für die Methanolsynthese in Dreiphasensystemen ein ^[39]. Aufgrund von prozessorientierten Vorbetrachtungen des Gastechnologischen Instituts gGmbH Freiberg wurde ein Gemisch von TPA und 1-Hexanol (1:1) untersucht. Dabei wurden die Abtrennung des Methanols, der Verlust an Lösungsmittel, der resultierende Wassergehalt im Lösungsmittel und die Rektifikationstemperatur für das Amin-Alkohol Gemisch abgeschätzt. Die Chromatogramme des TPA/1-Hexanol Gemischs sind in Abbildung 54 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

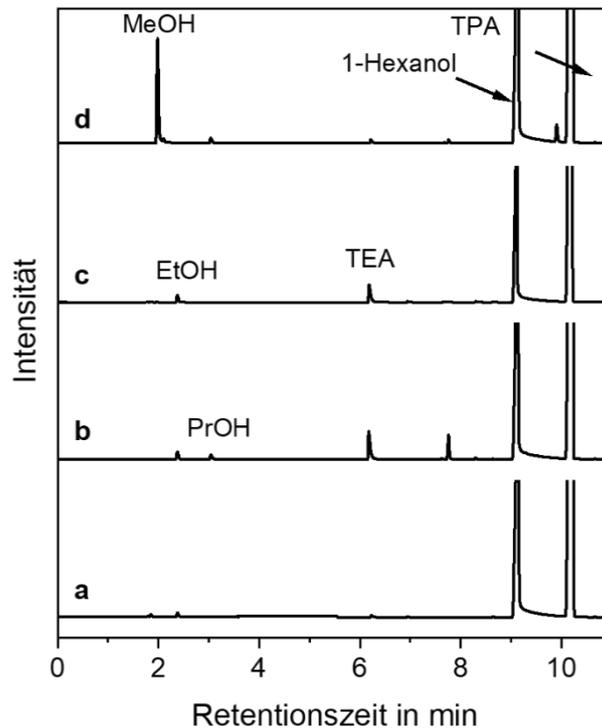


Abbildung 55: Gaschromatogramme von TPA/1-Hexanol (a) vor dem Versuch sowie jeweils nach 60 min bei 170 °C und 100 bar (b) mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und Argon (c) ohne Katalysator mit CO₂:H₂ (5:1)(d) mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und CO₂:H₂ (5:1).

Bei Vergleich des Chromatogramms TPA/1-Hexanol_MeOHSyn mit den entsprechenden Chromatogrammen von TPA und 1-Hexanol fällt auf, dass die Peaks der Zersetzung- bzw. Nebenprodukte auch in den jeweiligen Chromatogrammen von TPA oder 1-Hexanol vorzufinden sind. Daher ist das Auftreten einer zusätzlichen Reaktion des Amins mit dem Alkohol anhand dieser Ergebnisse auszuschließen.

4.4.5 CO₂-Hydrierung am Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator in verschiedenen Lösungsmitteln

Um die Aktivität des Kupferkatalysators in den Lösungsmitteln zu Screenen wurden Versuche in den Multiplexreaktoren durchgeführt und anschließend die Konzentration in Methanol in mmol/l berechnet. Die zeitabhängige Auftragung der Methanolkonzentration ist in Abbildung 56 zu sehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

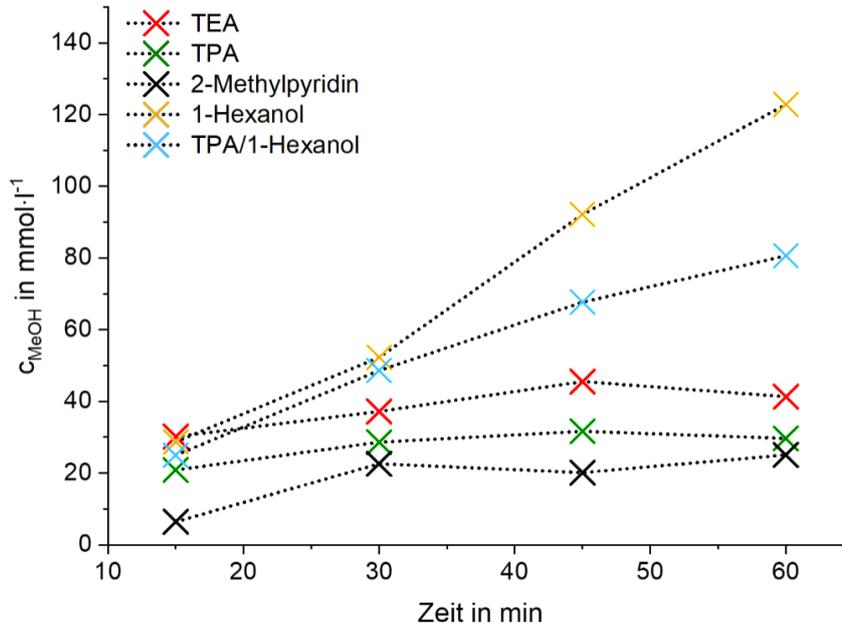


Abbildung 56: Methanolkonzentration in mmol/l über die Zeit bei Einsatz verschiedener Lösungsmittel in den Multiplexreaktoren zusammen mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator.

Hier zeigt sich nach den ersten 15 Minuten eine vergleichbar hohe Methanolkonzentration bei Verwendung von 1-Hexanol und TEA. Zudem wird durch Verwendung von TPA/1Hex bereits eine höhere Methanolkonzentration erreicht, als bei Verwendung von reinem TPA. In 2-Methylpyridin wird die niedrigste Methanolkonzentration erzielt. Bei Betrachtung des weiteren Verlaufs der Methanolkonzentration über die Zeit zeichnet sich eine Stabilisierung dieser zwischen 30 und 60 Minuten ab, während sie in 1-Hexanol und TPA/1-Hexanol weiter ansteigt. Die daraus berechneten TOFs des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Zusammenfassung aller TOFs bei Verwendung verschiedener Flüssigphasen zusammen mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator in Multiplexreaktoren.

Zeit in min	TOF in mmol _{MeOH} ·kg ⁻¹ ·h ⁻¹				
	TEA	TPA	2-Methylpyridin	1-Hexanol	TPA/1-Hexanol
15	5621	4201	1282	5740	5000
30	1414	1415	3242	4720	4720
45	312	631	-499	7980	3820
60	446	-449	992	6120	2580

Anhand der TOFs des Kupferkatalysators in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigt sich die hohe Methanolproduktionsrate in TEA zu Beginn des Versuches, welche jedoch bereits in den 30 Minuten stark abnimmt. Eine geringere TOF aber ein vergleichbarer zeitabhängiger Verlauf der TOF ergibt sich bei der Durchführung der Versuche in TPA. Die für den Katalysator ermittelten TOFs sind in 2-Methylpyridin am niedrigsten. Es kann angenommen werden, dass dies im Zusammenhang mit der Hydrierung des 2-Methylpyridins zu 2-Methylpiperidin steht. Wie die Druckkurve des Experiments zeigt (siehe Abbildung 51) kommt es nach der Beaufschlagung mit Wasserstoff zu einer Reduzierung des Gesamtdruckes um annähernd 20 bar, welcher auf die Hydrierung zurückzuführen ist. Eine schlechtere TOF kann daher durch die Reduktion des Druckes im Reaktor und der Veränderung der Zusammensetzung des Gasgemisches erklärt werden. Der Katalysator in 1-Hexanol lieferte bereits nach 15 Minuten eine bemerkenswerte TOF, welche über die folgenden 30 Minuten noch anstieg. Die TOFs der Versuche in TPA/1-Hexanol sind niedriger als in reinem 1-Hexanol. Die Zugabe des TPA zu 1-Hexanol verringert somit seine Methanolproduktionsrate und ist aus dieser Sicht nicht vorteilhaft.

4.4.6 Fazit

Im Vergleich zu 1-Hexanol weisen die untersuchten Amine bereits vor Versuchsdurchführung Verunreinigungen auf. Für die Arbeit mit reinen Aminen wäre somit eine gesonderte Aufbereitung notwendig, welche für 1-Hexanol entfällt. Zudem liefert der Kupferkatalysator in 1-Hexanol auch eine hohe TOF für die Methanolsynthese durch CO_2 -Hydrierung. Jedoch besitzt 1-Hexanol nur eine Beladungskapazität von 0,014 mol CO_2 pro mol Lösungsmittel, wohingegen tertiäre Amine eine Beladungskapazität von bis zu 1 mol CO_2 pro mol Lösungsmittel besitzen ^[156]. Für Anlagen, die auf CCU Konzepten basieren und deren Reaktoren daher eine Waschkolonnen vorgeschaltet ist, sind somit Amine und Amin-Alkoholgemische zu bevorzugen, um ausreichend CO_2 in den Reaktor einzutragen. Hierbei sind jedoch die Neben- und Zersetzungsreaktionen von Nachteil für den Prozess aus chemischer und verfahrenstechnischer Perspektive. Die Verwendung aromatischer Amine stellte sich auch im Kontext dieser Arbeit für die CO_2 -Hydrierung zu Methanol als ungeeignet heraus und wird daher in den folgenden Versuchen im kontinuierlichen Prozess nicht eingesetzt.

4.5 Kontinuierliche Prozessführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anlage (KontReak) entwickelt, gebaut und in Betrieb genommen. Die Anlage im Labormaßstab ermöglicht die Untersuchung der CO₂-Hydrierung zu Methanol im Dreiphasensystem und schließt damit die Lücke zwischen den Vorversuchen in den Autoklaven (Batch, 0,2g Katalysator und 10 ml Lösungsmittel) und der Durchführung in industriell skalierten Anlagen (kontinuierlich, 5 kg Katalysator und 18 l Lösungsmittel). Im Vergleich zu den bisherigen Arbeiten mit Alkoholen, Aminen und Alkohol-Amin Gemischen wird hier ein Rieselbettreaktor statt eines Aufschlammungsreaktor genutzt. Dadurch ist die Durchführung von Gasphasenversuchen zur Generierung von Referenzwerten möglich. Im Vergleich zur bestehenden Technikumsanlage des Gastechnologischen Institutes Freiberg gGmbH wurde die entwickelte Anlage in Hinblick auf die Untersuchung der Methanolsynthese auf den Reaktor reduziert, d. h. diese besitzt keine Wasch- und Rektifikationskolonne. Daher bestehen für die Zuleitung des Lösungsmittels und des Eduktgases separate Zuleitungen. Eine detailliertere Ausführung zum Aufbau und der Funktion der Anlage befindet sich in Kapitel 3.4. In der Anlage können Versuche bei bis zu 90 bar gefahren werden, was sie unter den Anlagen zur Durchführung von kontinuierlichen Prozessen in Dreiphasensystemen einzigartig macht. Zur Methanolsynthese wurde der in der Industrie standardmäßig eingesetzte Katalysator von AlfaAesar verwendet. Durch die Pellets, kann der Katalysator in den Säulenreaktor eingebracht werden ohne ein Zusetzen der Leitungen, Filter und Fritten zu riskieren. Die Reduktion des Katalysators findet direkt im Reaktor bei 170 °C unter einem Argon-Wasserstoffstrom (245 ml/min und 5 ml/min) für 24 Stunden statt. Der Verlauf der Reduktion wird über einen Wasserstoffsensoren überwacht. An die Reduktion des Katalysators schlossen sich dann die jeweiligen Gas- bzw. Dreiphasenprozesse an.

Das Einstellen eines definierten Eduktgasstromes und die gaschromatografische Analyse des Produktgasstromes ermöglichen die Berechnung des CO₂-Umsatzes, der Ausbeute und der Selektivität (siehe Gleichung 4.4 bis 4.6).

$$\text{CO}_2\text{-Umsatz in \%} \quad X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}(\text{Eduktgas}) - n_{\text{CO}_2}(\text{Produktgas})}{n_{\text{CO}_2}(\text{Eduktgas})} \cdot 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Ausbeute in \%} \quad Y_x = \frac{n_x(\text{Produktgas})}{n_{\text{CO}_2}(\text{Eduktgas})} \cdot 100 \quad (4.5)$$

$$\text{Selektivität in \%} \quad S_{\text{MeOH}} = \frac{Y_x}{X_{\text{CO}_2}} \cdot 100 \quad (4.6)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Selektivität konnte für Methanol und Kohlenstoffmonooxid ermittelt werden. Weiterhin spielt bei der Untersuchung der Prozessführung die Massebilanz eine wichtige Rolle. Durch online-Gaschromatografie ist die Aufstellung einer vollständigen Massebilanz jedoch nicht möglich, da geringe Konzentrationen oftmals unterhalb der Nachweisgrenze liegen und unbekannte Stoffe nicht eindeutig zugeordnet werden können. Daher wurde in dieser Arbeit die Kohlenstoffbilanz herangezogen, um eine Bilanz der Edukt- und Produktströme zu erhalten. Mittels Gaschromatografie konnte die Menge an ein- und ausströmende CO_2 sowie die Menge an gebildetem Methanol und Kohlenstoffmonooxid detektiert werden. Daher entspricht die Kohlenstoffbilanz hier der Summe von Methanol- und Kohlenstoffmonooxidselektivität. Ungenauigkeiten können sich hierbei durch das Einlösen von CO_2 in kondensierten Phasen und der Bildung von Nebenprodukten durch Umsetzung von CO_2 ergeben.

4.5.1 Vorversuche im kontinuierlichen Gasphasenprozess

Bei der Inbetriebnahme der Pilotanlage KontReak wurden zunächst Versuche ohne Flüssigphase durchgeführt. Die Gasphasenversuche dienten zur Ermittlung geeigneter Versuchspunkte sowie zur Generierung von Referenzwerten für die Methanolausbeute, die Methanolsekktivität und die Kohlenstoffbilanz. Die Ergebnisse der Vorversuche in der Gasphase zwischen 120 °C und 200 °C bei 60 bar und 90 bar und bei einem Volumenstrom des Eduktgasgemisches von 200 ml/min bzw. 300 ml/min sind in Abbildung 57 dargestellt.

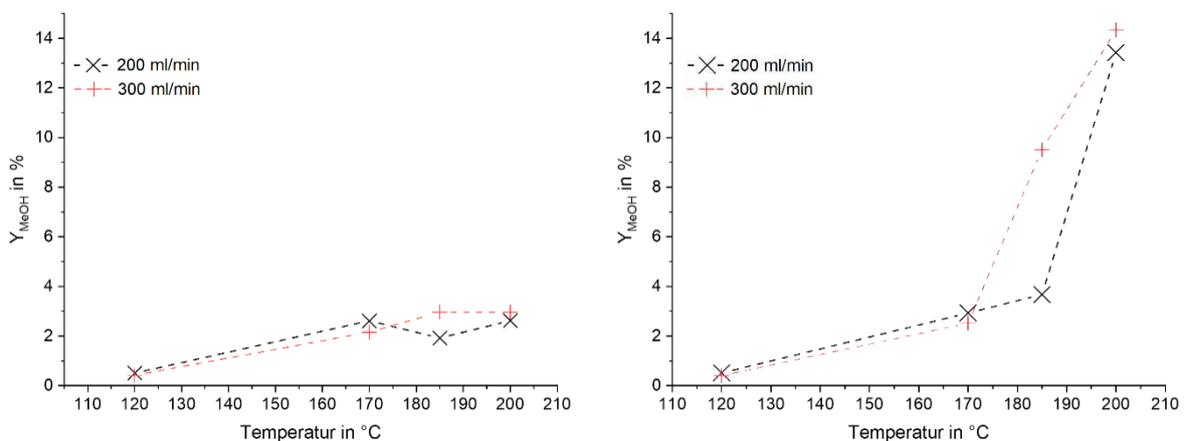


Abbildung 57: Methanolausbeute des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators (Alfa Aesar) bei Prozesstemperaturen zwischen 120 und 200 °C und links) bei 60 bar sowie rechts) bei 90 bar der Vorversuche mit Kupferkatalysator (Alfa Aesar) bei 200 ml/min (schwarz) und 300 ml/min (rot) Eduktgasgemisch.

4 Ergebnisse und Diskussion

Durch Gegenüberstellung der Methanolausbeuten bei 60 und 90 bar zeigt sich in Abbildung 57, dass bei größerem Druck eine höhere Methanolausbeute erzielt wird. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen basierend auf den thermodynamischen Untersuchungen der CO₂-Hydrierung (siehe auch Kapitel 2.1.2). Bei 120 °C wurde wie erwartet keine wesentliche Methanolausbeute erzielt, da eine Temperatur von mindestens 150 °C für die Aktivität dieses Katalysators Voraussetzung ist. Die Methanolausbeute, welche bei einem Volumenstrom von 300 ml/min des Eduktgasgemisches erzielt wird, liegt bei 60 und 90 bar ab 185 °C über der Methanolausbeute bei einem Volumenstrom von 200 ml/min. Im Hinblick auf die Methanolausbeute zeigt sich der Gasphasenprozess bei Temperaturen von über 185 °C bei 90 bar und einem Volumenstrom von 300 ml/min als geeigneter als der Prozess bei 60 bar und gleichem Volumenstrom bzw. bei 200 ml/min und gleichem Druck. Bei milden 170 °C werden im Gasphasenprozess unabhängig von Druck und Volumenstrom vergleichbare Methanolausbeuten erhalten.

Ebenso wichtig wie die Methanolausbeute ist die Methanolsekktivität für die Einordnung des Prozesses für die CO₂-Hydrierung. In Abbildung 58 ist die Methanolsekktivität bei 60 und 90 bar sowie 200 ml/min und 300 ml/min Eduktgasgemisch sehen.

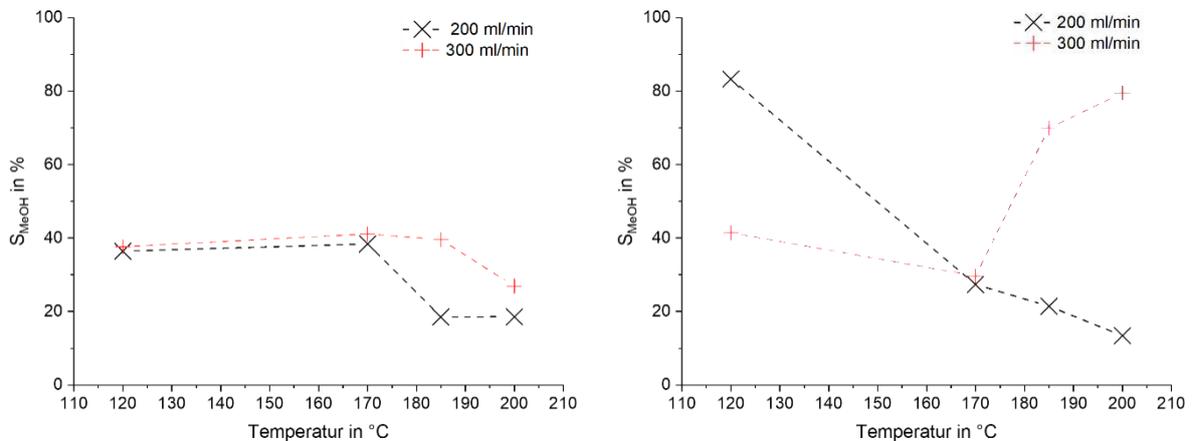


Abbildung 58: Methanolsekktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators (Alfa Aesar) bei Prozesstemperaturen von 120 bis 200 °C und links) bei 60 bar sowie rechts) bei 90 bar der Vorversuche mit Kupferkatalysator (Alfa Aesar) bei 200 ml/min (schwarz) und 300 ml/min (rot) Eduktgasgemisch.

Bei 60 bar wird die maximale Methanolsekktivität von rund 41,1 % bei 170 °C und einem Volumenstrom von 300 ml Eduktgasgemisch pro Minute erreicht. Bei 90 bar liegt die Methanolsekktivität bei 120 °C und einem Volumenstrom von 200 ml/min zwar auffällig hoch. Mit steigender Methanolausbeute ergab sich bei 90 bar und 200 ml/min eine Abnahme der Methanolsekktivität während sich bei gleichem Druck und 300 ml/min ein Anstieg der Methanolsekktivität zeigte. Bei 170 °C wurde ergab sich bei der CO₂-Hydrierung im Gasphasenprozess bei 60 bar eine höhere Methanolsekktivität als bei 90 bar, zudem scheint

4 Ergebnisse und Diskussion

hier der Volumenstrom von 300 ml/min nur zu einer geringfügig höheren Methanolsekktivität zu führen als bei 200 ml/min.

Zusätzlich zur Methanolsekktivität wurde die Kohlenstoffmonoxidselektivität der CO₂-Hydrierung bei variierenden Prozessparametern ermittelt und zur Berechnung der Kohlenstoffbilanz herangezogen. Diese ist in Abbildung 59 grafisch dargestellt.

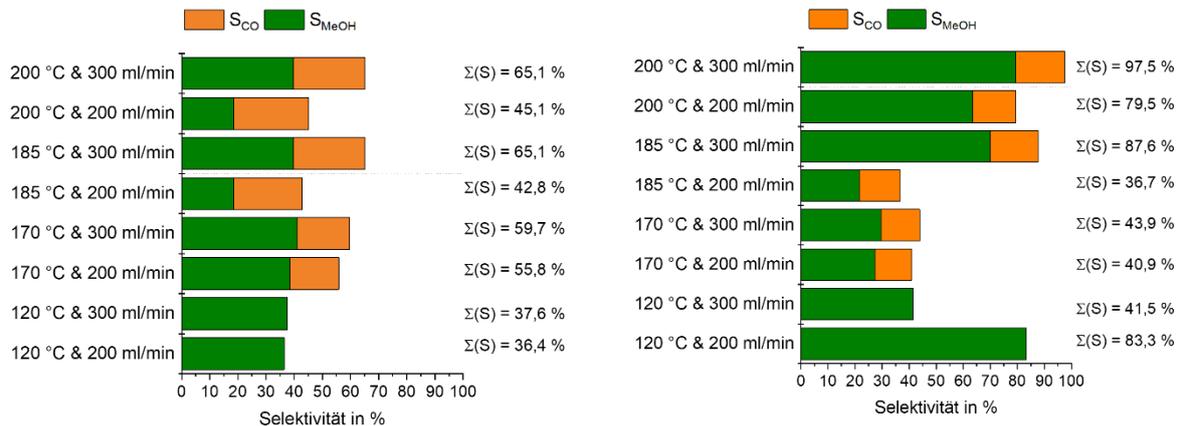


Abbildung 59: Summe der Methanol- und Kohlenstoffmonooxidselektivität der Gasphasenversuche (links) bei 60 bar und rechts) bei 90 bar für 120 bis 200 °C und Volumenströmen von 200 ml/min und 300 ml/min.

Beim Betrachten der Säulendiagramme in Abbildung 59 fällt auf, dass im Prozess bei 90 bar eine bessere Kohlenstoffbilanz erreicht wird. Bei 60 und bei 90 bar zeigt sich zudem der Trend, dass die Methanolsekktivität der CO₂-Hydrierung bei einem Volumenstrom von 300 ml/min Eduktgas höher ist als bei einem Volumenstrom von 200 ml/min. Bei 170 °C ist die Kohlenstoffbilanz bei 60 bar hingegen höher als die Kohlenstoffbilanz bei 90 bar. Die auffällig gute Kohlenstoffbilanz der Methanolsynthese bei 120 °C, 90 bar und 200 ml/min ergibt sich aus dem sehr geringen CO₂-Umsatz von 0,6 %. Das umgesetzte CO₂ wird zu über 80 % zu Methanol umgesetzt, sodass sich eine hohe Methanolsekktivität ergibt.

Die Auswertung der ermittelten Methanolausbeute, Methanolsekktivität und Kohlenstoffbilanz für die CO₂-Hydrierung im Gasphasenprozess bei 60 und 90 bar, Temperaturen von 120 bis 200 °C und bei Volumenströmen von 200 ml/min sowie 300 ml/min Eduktgasgemisch führt zu folgenden drei Schlussfolgerungen:

- Bei 120 °C wird nur ein geringer Anteil des zugeführten CO₂ zu Methanol umgesetzt.
- Bei 170 °C ist die im Gasphasenprozess generierte Methanolausbeute bei 90 bar vergleichbar mit der generierten Methanolausbeute bei 60 bar, wobei die Methanolsekktivität bei 60 bar höher ist.
- Bei ≥ 185 °C liefert die CO₂-Hydrierung bei 90 bar und 300 ml/min eine höhere Methanolausbeute und Methanolsekktivität als bei 60 bar und 200 ml/min.

4.5.2 Vorversuche im KontReak mit TPA

Analog zu den vorherigen Versuchen in reiner Gasphase wurden anschließend Vorversuche in TPA durchgeführt, um eine Aussage über den Einfluss des Druckes und des Volumenstromes des Eduktgasgemisches sowie des Lösungsmittels treffen zu können. Aufgrund der im Vergleich schlechten Methanolausbeuten bei 60 bar und 120 °C und bei 200 ml/min wurde auf diese Messungen im Dreiphasensystem mit TPA verzichtet. Der Volumenstrom des Lösungsmittels wird im Verhältnis zum Volumenstrom des Eduktgasgemisches angepasst. Bei 300 ml/min Eduktgasgemisch wurden 20 µl/min Lösungsmittel und bei 200 ml/min Eduktgasgemisch 13 µl/min Lösungsmittel hinzudosiert. Abbildung 60 zeigt die aus den Vorversuchen in TPA ermittelten Methanolausbeuten bei verschiedenen Prozesstemperaturen, Drücken und Volumenstrom des Eduktgasgemisches.

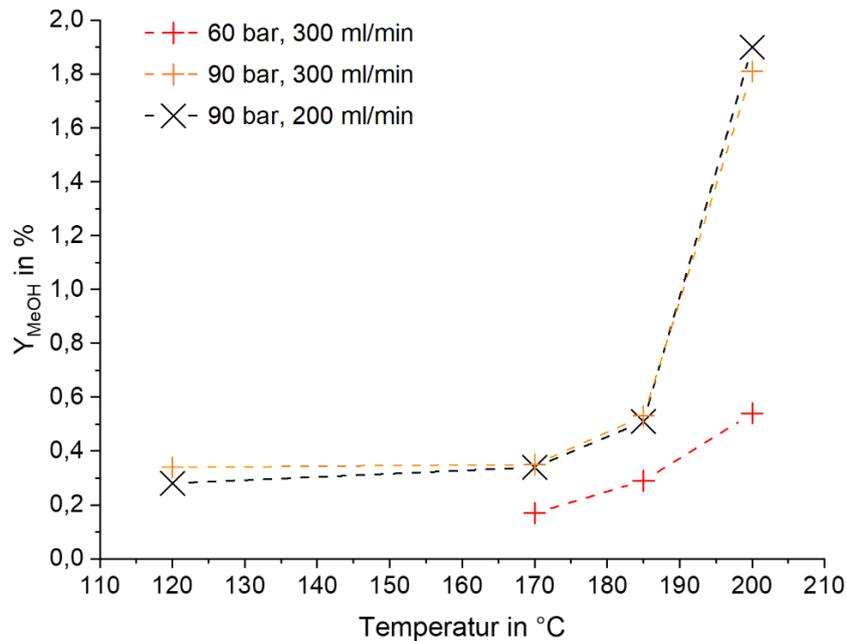


Abbildung 60: Methanolausbeute des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators (Alfa Aesar) der Vorversuche in TPA bei Prozesstemperaturen von 120 bis 200 °C.

Die im Versuch bei 60 bar und 300 ml/min Eduktgasgemisch und 20 µl/min TPA erzielten Methanolausbeuten von 0,17 % (170 °C), 0,29 % (185 °C) und 0,54 % (200 °C) liegen deutlich unter den Methanolausbeuten, welche im Prozess bei 90 bar erreicht wurden. Der Volumenstrom scheint im kontinuierlichen Dreiphasenprozess mit TPA bei Temperaturen zwischen 120 und 200 °C keinen starken Einfluss auf die Methanolausbeute zu haben. Bei 120 °C ist die Methanolausbeute mit 0,34 % bei einem Volumenstrom von 300 ml/min rund 0,07 % höher als die Methanolausbeute bei 200 ml/min. Bei 170 °C als auch 185 °C hingegen, beträgt die Differenz nur 0,01 %. Die erzielte Methanolausbeute bei 200 °C ist bei 200 ml/min

4 Ergebnisse und Diskussion

Eduktgasstrom mit 1,9 % genau 0,1 % höher als die Methanolausbeute mit 300 ml/min Eduktgasstrom. Zur Durchführung weiterer Untersuchungen zur CO₂-Hydrierung bei milden Temperaturen wird daher im Hinblick auf die erzielten Methanolausbeuten ein Volumenstrom von 300 ml/min Eduktgasgemisch und 20 µl/min Lösungsmittel favorisiert.

Auch die ermittelte Methanolsekktivität der CO₂-Hydrierung bei verschiedenen Prozessparametern wurde zur Bestimmung der geeignetsten Volumenströme herangezogen. In Abbildung 61 ist die Methanolsekktivität über die Temperatur für die drei verschiedenen Versuchsreihen aufgetragen.

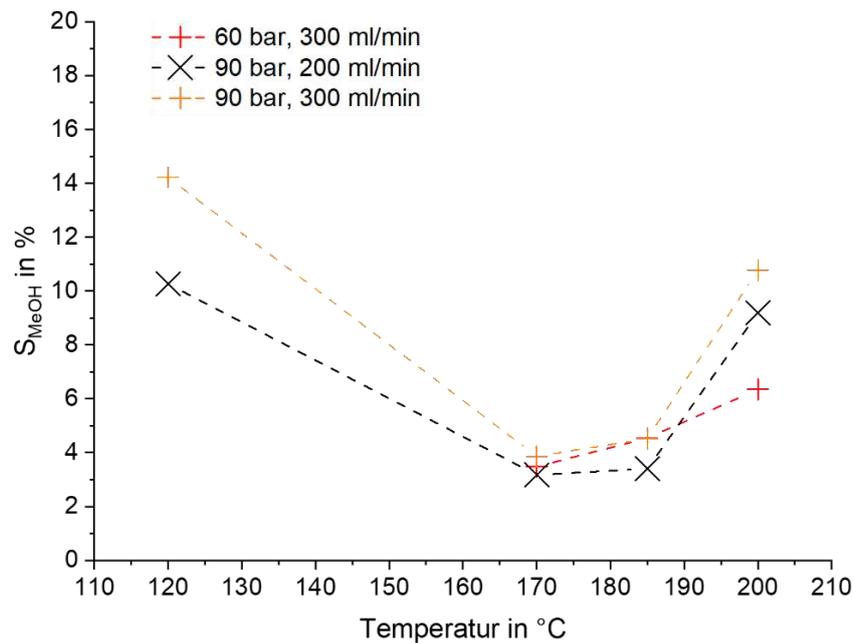


Abbildung 61: Methanolsekktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators (Alfa Aesar) der Vorversuche in TPA.

Es zeigt sich, dass im kontinuierlichen Prozess bei 90 bar mit 300 ml/min Eduktgasstrom und 20 µl/min TPA eine bessere Methanolsekktivität erreicht wird, als bei niedrigeren Volumenströmen. Bei Temperaturen unter 200 °C ist die Methanolsekktivität selbst bei 60 bar und hohen Volumenströmen größer als bei 90 bar und niedrigen Volumenströmen des Eduktgasgemisches und des TPAs.

4 Ergebnisse und Diskussion

Unter Berücksichtigung der erzielten Methanolausbeute sowie Methanolselektivität wurden für die weiteren Versuche zur CO₂-Hydrierung am Kupferkatalysator im kontinuierlichen Dreiphasenprozesse die folgenden Prozessparameter gewählt:

Druck:	90 bar
Temperatur:	170 °C
	185 °C
	200 °C
Volumenstrom Lösungsmittel:	20 µl/min
Volumenstrom Eduktgasgemisch:	300 ml/min

Bei Betrachtung der Kohlenstoffbilanz zeigt sich, dass im Prozess mit 60 bar deutlich mehr Kohlenstoffdioxid als Methanol gebildet wird (Vgl. Abbildung 62).

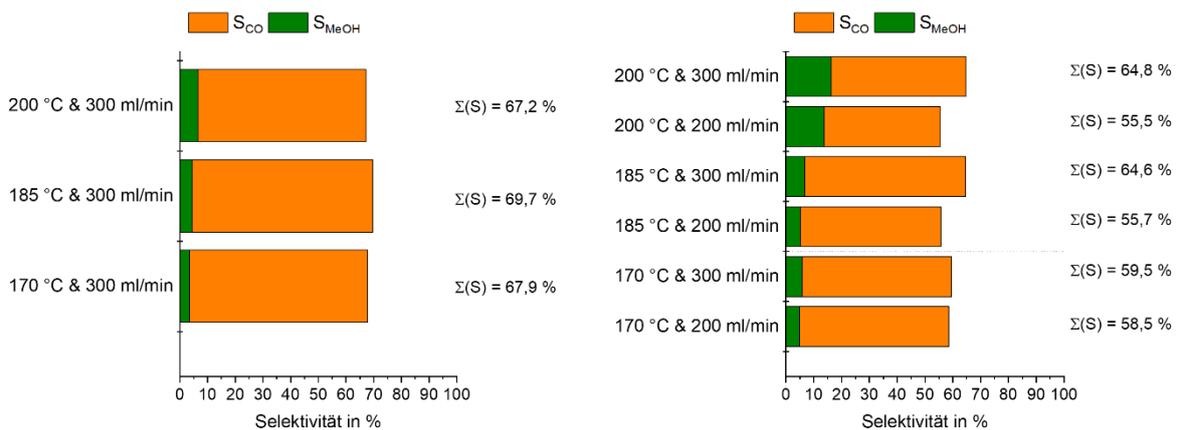


Abbildung 62: Summe der Methanol- und Kohlenstoffmonooxidselektivität der CO₂-Hydrierung in TPA (links) bei 60 bar und rechts) bei 90 bar für 120 bis 200 °C und Volumenströmen von 200 ml/min und 300 ml/min.

Wie sich der grafischen Darstellung entnehmen lässt, ergibt sich im Dreiphasenprozess mit TPA und 90 bar keine Kohlenstoffbilanz größer 64,8 %. Im Vergleich mit Abbildung 59 zeigt sich eine deutliche Steigerung der Kohlenstoffmonooxidselektivität bei Durchführung der CO₂-Hydrierung im Dreiphasensystem.

4.5.3 CO₂-Hydrierung im KontReak mit verschiedenen Lösungsmitteln

Die Vorversuche, welche in den Multiplexreaktoren (Batchprozess) stattfanden, lieferten vielversprechende Methanolkonzentrationen bei der CO₂-Hydrierung mit selbstsynthetisiertem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator in 1-Hexanol und im TPA/1-Hexanol Gemisch (siehe Kapitel 4.4). Neben diesen beiden Lösungsmitteln wurden auch TEA, TPA und DEEA im kontinuierlichen Dreiphasenprozess im KontReak untersucht, da diese als Referenzwerte zu vorherigen Studien dienen können.

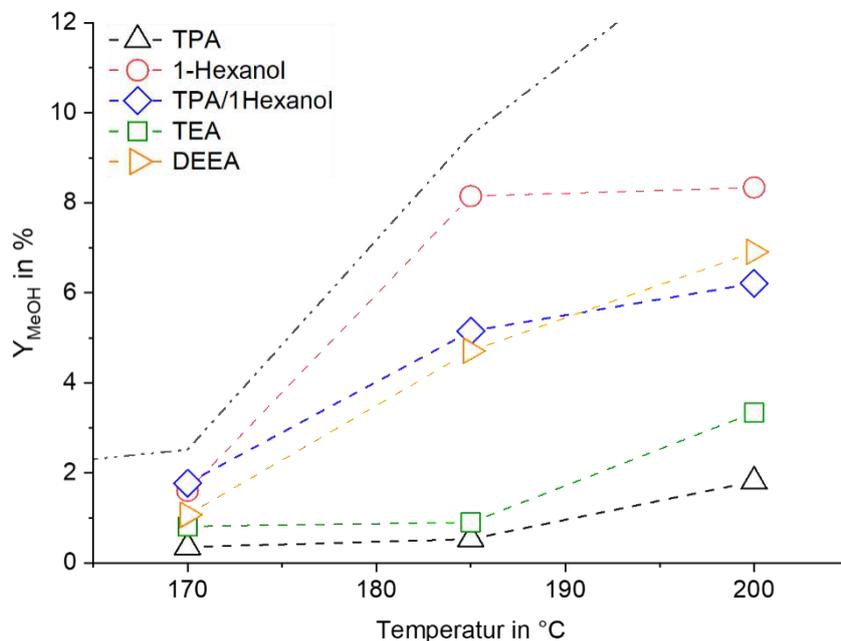


Abbildung 63: Grafische Darstellung der Methanolausbeute bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, welche durch CO₂-Hydrierung im Dreiphasensystem mit verschiedenen Lösungsmitteln und kontinuierlicher Prozessführung bei 300 ml/min Eduktgasstrom und 90 bar erzielt wird. Die schwarze Linie stellt die Ergebnisse des Gasphasenversuchs da, welche bei gleichen Prozessbedingungen ermittelt wurden.

Wie Abbildung 63 werden bei der CO₂-Hydrierung in TPA und TEA die geringsten Methanolausbeuten erreicht. Bessere Ausbeuten werden bei Verwendung von alkoholhaltigen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen erzielt. Bei 170 °C wurde die höchste Ausbeute an Methanol im Lösungsmittelgemisch von TPA/1-Hexanol erzielt. Bei Erhöhung der Temperatur auf 185 °C steigt die Methanolausbeute in den Versuchen mit den alkoholhaltigen flüssigen Phasen auf über das doppelte an. Bei der CO₂-Hydrierung in 1-Hexanol erhöht sich die Methanolausbeute von ca. 1,6 % bei 170 °C auf 8,15 % bei 185 °C. Im Dreiphasenprozess mit 1-Hexanol bei 185 °C und 200 °C wird die größte Methanolausbeute erzielt. Durch CO₂-Hydrierung im Lösungsmittelgemisch TPA/1-Hexanol werden bei 185 °C 5,2 % Methanolausbeute erreicht und liegt damit 0,5 % über der Methanolausbeute, welche in DEEA bei

4 Ergebnisse und Diskussion

gleicher Temperatur erreicht wurde. Die Methanolausbeute der CO₂-Hydrierung in Aminen steigt deutlich durch die Erhöhung der Temperatur von 185 °C auf 200 °C an. Für die CO₂-Hydrierung im kontinuierlichen Dreiphasenprozess ist daher die Verwendung von 1-Hexanol oder des TPA/1-Hexanol Gemisches besser geeignet als von Aminen. Die im Dreiphasenprozess erreichten Methanolausbeuten liegen insgesamt unterhalb der Methanolausbeuten, welche mit der CO₂-Hydrierung im Gasphasenprozess erzielt werden. Wie bereits für den Batchversuch lässt sich auch für die Versuche bei kontinuierlicher Prozessführung eine TOF ermittelt werden (siehe Gleichung 4.7).

$$TOF = \frac{x_{MeOH} \cdot V \cdot \rho_{MeOH, Gas, 25\text{ °C}}}{M_{MeOH} \cdot m_{Kat}} \quad (4.7)$$

x_{MeOH} ...Stoffmengenanteil des Methanols in Gasphase

V ...Gesamtvolumenstrom der Edukte (300 ml/min)

$\rho_{MeOH, Gas, 25\text{ °C}}$...Dichte des gasförmigen Methanols bei 25 °C (0,22 mg/ml)

M_{MeOH} ...molare Masse des Methanols (32,04 g/mol)

m_{Kat} ...Masse des reduzierten Katalysators (5 g)

Die TOF dient als Maß für die Effizienz des Katalysators. Bei allen Versuchen im KontReak wurden 5 g des gleichen Kupferkatalysators eingesetzt. Die im kontinuierlichen Prozess mit variierenden Lösungsmitteln und Temperaturen ermittelte TOF (siehe Tabelle 20) gibt somit Aufschluss über den Einfluss der Prozessparameter auf die Effizienz des Katalysators.

Tabelle 20: Ermittelte TOF der Versuche bei 90 bar im KontReak in Abhängigkeit der eingesetzten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur.

Flüssigphase	TOF in mmol·kg ⁻¹ ·h ⁻¹		
	170 °C	185 °C	200 °
TEA	41556	44574	168655
TPA	18247	26539	94248
1-Hexanol	82442	414580	427727
TPA/1-Hexanol	89668	264332	305848
DEEA	52475	231032	342045
Gasphase	131920	458160	754441

4 Ergebnisse und Diskussion

Durch Vergleich mit den ermittelten TOFs des Gasphasenprozesses zeigt sich, dass die Effizienz des Katalysators für die Methanolsynthese im Dreiphasensystem geringer ist.

Neben der Methanolausbeute ist auch die Methanol- und die Kohlenstoffmonoxidselektivität für die Bewertung der Prozesse notwendig. Entsprechend sind in Abbildung 64 die Selektivität für Methanol bzw. CO bei CO₂-Hydrierung in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

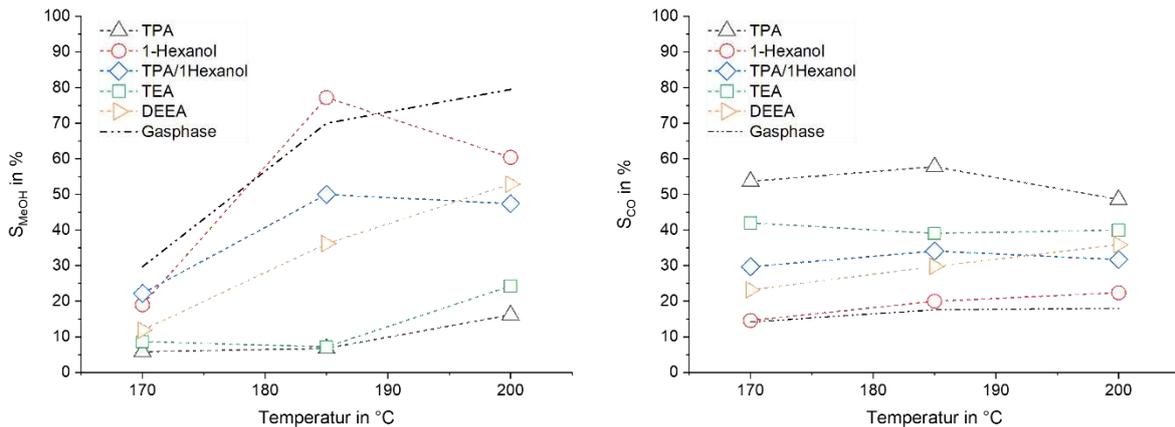


Abbildung 64: Selektivität (links) für Methanol und (rechts) für Kohlenstoffmonoxid bei CO₂-Hydrierung im Dreiphasenprozess mit Kupferkatalysator und verschiedenen Lösungsmitteln und Temperaturen bei 90 bar und einem 300 ml/min Eduktgasgemisch sowie 20 µl/min Lösungsmittel. Die Verbindung der Messpunkte dient ausschließlich zum hervorheben des Trends. Als Referenz wurde der Verlauf der Ergebnisse des Gasphasenprozesses als Gerade dargestellt.

Die Methanolselektivität der CO₂-Hydrierung in 1-Hexanol ist bei 185 °C mit 77 % besonders hoch und übertrifft hier die im Gasphasenprozess erzielte Methanolselektivität. Im TPA/1-Hexanol Gemisch weist im Vergleich mit den Ergebnissen der Versuche in anderen Lösungsmitteln bei 170 °C eine hohe Methanolselektivität auf und zeigt bei zunehmender Temperatur einen mit 1-Hexanol vergleichbaren Trend. Die Methanolselektivität die im kontinuierlichen Prozess mit 1-Hexanol und mit TPA/1-Hexanol auftraten steigen von 170 °C zu 185 °C an. Wohingegen eine deutliche Minderung der Methanolselektivität von 185 °C zu 200 °C zu erkennen ist. Die Methanolselektivität im kontinuierlichen Prozess mit DEEA steigt hingegen von 11,9 % bei 170 °C auf 52,9 % bei 200 °C an. Die ermittelte Methanolselektivität bei der CO₂-Hydrierung in TEA steigt von 170 °C auf 185 °C und erreicht damit das Level der ermittelten Methanolselektivität bei CO₂-Hydrierung in 1-Hexanol und TPA/1-Hexanol.

Die Ergebnisse der CO₂-Hydrierung im kontinuierlichen Dreiphasenprozess legen nahe, dass Alkohole und Amin-Alkohol Gemische für Prozesse mit milden Temperaturen < 200 °C besser geeignet sind als reine Amine. DEEA als Aminoalkohol liefert noch deutlich bessere Methanolausbeuten und Methanolselektivitäten im kontinuierlichen Dreiphasenprozess bei milden Temperaturen als TEA und TPA. Jedoch scheint sich die Erhöhung der

Prozesstemperatur allgemein positiv auf die CO₂-Hydrierung in den Aminen (DEEA, TEA und TPA) auszuwirken.

Die ermittelte CO-Selektivität bei der CO₂-Hydrierung ist in Dreiphasenprozessen mit TEA und TPA am höchsten. Im Vergleich aller Dreiphasensysteme zeigt sich für die CO₂-Hydrierung in 1-Hexanol die geringste CO-Selektivität, welche sogar mit der Methanolsekktivität der CO₂-Hydrierung im Gasphasenprozess bei 170 °C vergleichbar ist.

4.5.4 Vergleich Batchprozess und kontinuierlicher Prozess

Im Rahmen der Dissertation von Stefan Frölich fand der Vergleich des kommerziellen Kupferkatalysators von Alfa Aesar mit dem selbstsynthetisierten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators statt [36]. Dabei wurde festgestellt, dass die Katalysatoren im Batchversuch vergleichbare katalytische Ergebnisse liefern. Mit dieser Erkenntnis ist es möglich die Ergebnisse der CO₂-Hydrierung im Batchprozess in Multiplexreaktoren mit einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator bei 170 °C und 100 bar, den Ergebnissen der CO₂-Hydrierung im kontinuierlichen Prozess im Rieselbettreaktor mit dem kommerziellen Katalysator bei 170 °C und 90 bar gegenüberzustellen. Neben dem Druckunterschied muss hier auch die Zusammensetzung des Eduktgases berücksichtigt werden. In den Multiplexreaktoren resultierte ein CO₂:H₂ Verhältnis von 1:5. Im kontinuierlichen Prozess setzte sich das Eduktgasgemisch hingegen aus Wasserstoff, Argon und Kohlenstoffdioxid im Verhältnis 6:2:2 zusammen. Der positive Einfluss eines hohen Wasserstoffanteils im Eduktgasgemisch auf die Methanolausbeute wurde bereits in Kapitel 2.1.2 dargelegt. Dennoch wurden für den kontinuierlichen Prozess in den gleichen Lösungsmitteln und bei gleicher Temperatur höhere TOF erhalten (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21: TOF des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators im Batchprozess bei 170 °C, 100 bar und 15 min Reaktionszeit und des industriellen Kupferkatalysators (Alfa Aesar) im kontinuierlichen Prozess bei 170 °C und 90 bar im Dreiphasensystem mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	TOF in mmol·kg ⁻¹ ·h ⁻¹	TOF in mmol·kg ⁻¹ ·h ⁻¹
	Batchprozess (15 min)	im kontinuierlichen Prozess
TEA	5621	41556
TPA	4201	18247
1-Hexanol	5740	82442
TPA/1-Hexanol	5000	89668

4 Ergebnisse und Diskussion

Die im Vergleich hohen TOFs sind somit auf die Prozessführung zurückzuführen. Im Batchreaktor befindet sich der Katalysator suspendiert im Lösungsmittel. Um an der Katalysatoroberfläche zu Methanol umgesetzt zu werden, müssen die Eduktgase sich zunächst in das Lösungsmittel einlösen und von da zur aktiven Katalysatoroberfläche in den Poren des Katalysators gelangen. Es wurde bereits gezeigt, dass eine entsprechende Limitierung des Stofftransportes bei innerer und äußerer Diffusion bestehen ^[36].

Beim kontinuierlichen Prozess kommt ein Rieselbettreaktor mit vorgelagerter Fritte zum Einsatz. Somit soll die Sättigung des Lösungsmittels mit CO₂ und H₂ vor Kontakt mit dem Katalysator ermöglicht werden. Der relativ geringe Volumenstrom des Lösungsmittels von 20 µl/min ermöglicht die Ausbildung einer Lösungsmittelschicht über dem Katalysator, sodass anzunehmen ist, dass die Stofftransportlimitierung durch äußere Diffusion. Durch die Benetzung des Katalysatorbettes mit dem Lösungsmittel bleibt die Limitierung des Stofftransportes in die Poren bestehen.

In den Multiplexautoklaven zeigte sich bereits innerhalb einer Stunde die Abnahme der Methanolproduktionsrate. Wohingegen die Methanolausbeute im kontinuierlichen Prozess zunächst in den ersten drei Stunden stabilisierte. Es war möglich zur Ermittlung aller Messpunkte der Vorversuche in TPA den selben Katalysator zu verwenden. Dafür war lediglich das Spülen mit einem Wasserstoff-Argon Gemisch über Nacht notwendig, um Produktrückstände aus den vorangegangenen Versuchen zu entfernen. Eine mögliche Ursache dafür ist die Entfernung von Methanol, Wasser sowie Neben- und Zersetzungsprodukten von der Katalysatoroberfläche mit dem Eduktgasstrom, wodurch die Desaktivierung des Katalysators verringert wird. Durch die lange Aktivität und Stabilität des Katalysators ist es möglich im kontinuierlichen Prozess Messungen über mehrere Tage durchzuführen. Der längste im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messzeitraum betrug 14 Stunden.

Ein nicht zu vernachlässigender Vorteil der Batchversuche sind die geringen Mengen an Katalysator, CO₂ und H₂. Da sich jedoch zeigte, dass sich die Effizienz des Katalysators im Batchversuch nicht direkt auf die Effizienz des Katalysators im kontinuierlichen Prozess übertragen lässt (siehe TOF für TEA in Tabelle 21) ist das testen variierender Dreiphasensysteme notwendig, um ein optimales System zu entdecken. Parallel können dabei Untersuchungen zur Bestimmung der Prozessparameter (Druck, Temperatur, Volumenstrom des Eduktgasgemisches und der Lösungsmittel) durchgeführt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die CO₂-Hydrierung im Dreiphasensystem ermöglicht die Methanolsynthese bei milden und stabilen Prozesstemperaturen. Daraus ergeben sich Vorteile im Hinblick auf die Stabilität und die Aktivität des Katalysators. Daher ist die Methanolsynthese im Dreiphasensystem sehr vielversprechend für die Realisierung von Konzepten zur chemischen Energiespeicherung und von CCU. Es liegen bereits umfangreiche Studien zur Methanolsynthese in unterschiedlichen Lösungsmitteln (inerte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amine und Alkohol-Amin Gemische) vor. Während sich frühere Arbeiten auf die Nutzung von Synthesegas konzentrierten, befassen sich aktuelle Untersuchungen mit der Verwendung von CO₂. Die Experimente zur Methanolsynthese in Dreiphasensystemen wurden bisher vorwiegend in Batchversuchen, in Semibatchversuchen und nur vereinzelt in kontinuierlichen Pilotanlagen bei Drücken von max. 60 bar durchgeführt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Arbeiten zur CO₂-Hydrierung in Dreiphasensystemen orientierten sich an den Vorarbeiten von Dr. Christian Reller und Dr. Stefan Frölich am Institut für Physikalische Chemie der TU Bergakademie Freiberg.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der CO₂-Hydrierung im Dreiphasensystemen. Hierbei fanden umfangreiche Untersuchungen von neuen heterogenen Feststoffkatalysatoren und verschiedenen Lösungsmitteln im Batchprozess und im kontinuierlichen Prozess statt. Im Rahmen der Untersuchung neuer Feststoffkatalysatoren für die CO₂-Hydrierung zu Methanol in TEA wurden sieben Kupferkatalysatoren und acht Silberkatalysatoren synthetisiert und charakterisiert. Mittels Co-Fällung wurden jeweils ein Cu/ZnO/Al₂O₃-, ein Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn, ein Cu/ZnO/MgO- und ein Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysator synthetisiert. Die verschiedenen Trägersysteme wirkten sich auf die Phaseneigenschaften des Präkursors und später auf die Morphologie sowie die Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren aus. Die höchste Konzentration an Methanol wurde in TEA mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator erzielt. Die Charakterisierung zeigte für diesen Katalysator eine große Oberfläche mit einer homogenen Verteilung von Cu und ZnO. Im Batchversuch mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Katalysator in TEA wurde eine geringere Methanolkonzentration erreicht, wobei sich eine Stabilisierung der TOF abzeichnete. Da für diesen Katalysator die größte Oberfläche ermittelt wurde, ist anzunehmen, dass die geringere Aktivität auf die geringe Menge an Kupfer an der Oberfläche des Katalysators zurückzuführen ist. Im Batchversuch mit Cu/ZnO/MgO in TEA wurde eine geringe Konzentration an Methanol erhalten, welche auf Grund der geringen Katalysatoroberfläche mit dem hohen Gehalt an Kupfer an der Oberfläche des Katalysators zusammenhängt. Für den Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysator wurde eine geringe Oberfläche und auf dieser ein geringer Kupfergehalt ermittelt, was erklärt warum diese Verbindung für die CO₂-Hydrierung zu Methanol in TEA keine Aktivität zeigte.

Zudem wurde der Einfluss der Präparation auf die Eigenschaften von Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren untersucht. Mit abweichender Präparationsmethode wurde der Cu/ZnO/Al₂O₃_NaHCO₃-Katalysator synthetisiert. Das Pulverdiffraktogramm des Präkursors wies auf eine mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Präkursor (Standardsynthesemethode) vergleichbare Phasenzusammensetzung hin. Die Untersuchung der Phasenumwandlung unter Calciniierungs- und Reduktionsbedingungen unterschied sich jedoch deutlich von der des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators. Trotz geringer Oberfläche und einem auffällig hohen Gehalt an Aluminium an der Katalysatoroberfläche besaß dieser Katalysator im Batchversuch mit TEA eine ähnliche katalytische Aktivität wie der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator. Die Verlängerung der Alterungszeit nach Co-Fällung basierend auf der Standardsynthesemethode führte zur Bildung großer Kristallite und zur Erhöhung der Reduktionstemperatur. Zudem zeigte bereits der calcinierte Katalysator eine geringe Oberfläche, welche sich bei der Reduktion wahrscheinlich auf Grund von Sinterungseffekten weiter verringerte. Aus einem hydrotalcitähnlichen Präkursor wurde ein hydrotalcitbasierter Kupferkatalysator hergestellt. Dieser Katalysator zeigte keine katalytische Aktivität für die Methanolsynthese in TEA was mit seinem geringen Kupfergehalt an der Katalysatoroberfläche im Zusammenhang steht.

Im Zuge von Versuchen zur Immobilisierung von Kupferkatalysator auf verschiedenen Trägern gelang die Fällung von Katalysator in die Poren von 1/8“ Al₂O₃-Kugeln und die Beschichtung von Objektträgern und Glaskugeln mit der Kupferverbindung. Die Masse an immobilisiertem Katalysator waren für die geplante Anwendung zur CO₂-Hydrierung im Dreiphasensystem jedoch zu gering.

Die Silberkatalysatoren zeigten sich im Batchversuch in TEA bei 170 °C und 100 bar nicht katalytisch aktiv für die CO₂-Hydrierung. Neben dem geringen Silbergehalt an der Katalysatoroberfläche, dessen Verbesserung durch Optimierung der Katalysatorsynthese möglich wäre, ist dies auf die geringe H₂-Affinität des Katalysators bei Temperaturen kleiner 200 °C zurückzuführen.

Im Batchprozess fanden Experimente zur katalytischen Aktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators für die CO₂-Hydrierung in unterschiedlichen Lösungsmitteln statt. Neben den bekannten tertiären Aminen TEA und TPA wurde hier auch das aromatische Amin 2-Methylpyridin sowie ein Alkohol (1-Hexanol) und ein Amin-Alkohol Gemisch (TPA/1-Hexanol) eingesetzt. Dabei fiel 1-Hexanol durch seine Reinheit und die Bildung weniger Nebenprodukte auf. Sowohl in 1-Hexanol als auch in TPA/1-Hexanol wurden mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator erstaunlich gute Methanolkonzentrationen erzielt. Die Gaschromatografische Analyse zeigte für die tertiären Amine einige Zersetzungs- bzw. Nebenprodukte, deren Aufklärung jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit stand. Die Verwendung aromatischer Amine ist auf Grund der eintretenden Hydrierung hier von 2-Methylpyridin zu 2-Methylpiperidin nicht empfehlenswert und liefert die geringsten Methanolkonzentrationen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Entwicklung eines effektiven Verfahrens zur CO₂-Hydrierung im kontinuierlichen Dreiphasenprozess bei hohem Druck wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Anlage im Labormaßstab entwickelt und in Betrieb genommen. Sie ermöglicht die Reduktion des Katalysators im Reaktor sowie die Untersuchung der CO₂-Hydrierung im Gasphasen- und Dreiphasenprozess bei Drücken bis zu 90 bar. Der Produktgasstrom wird mittels online-Gaschromatografie analysiert. Es fanden Vorversuche in Gasphase und im Dreiphasensystem mit TPA statt, um die optimalen Versuchsparameter zu ermitteln. Basierend auf der Thermodynamik ergaben sich bei 90 bar bessere Methanolausbeuten als bei 60 bar. Zudem zeigte sich, dass mit einem Volumenstrom von 300 ml/min Eduktgasgemisch statt 200 ml/min eine bessere Methanolsekivität im Dreiphasenprozess erzielt wird. Was auf die Reduzierung der Katalysatordeaktivierung zurückzuführen ist.

Die Untersuchung im kontinuierlichen Prozess bei einem Volumenstrom von 300 ml/min des Eduktgasgemisches und 20 µl/min Lösungsmittel, bei 90 bar und Temperaturen von 170 °C, 185 °C und 200 °C mit einem kommerziellen Kupferkatalysator ergaben gute Methanolausbeuten bei Verwendung von 1-Hexanol und TPA/1-Hexanol. Die Methanolausbeuten der Amine (TEA, DEEA und TPA) nehmen mit Erhöhung der Temperatur von 185 °C auf 200 °C stark zu. Im kontinuierlichen Dreiphasenprozess bei 90 bar und 185 °C mit 20 µl/min 1-Hexanol wurde eine höhere Methanolsekivität erreicht, als bei gleichen Bedingungen im Gasphasenprozess. Abgesehen von dieser Beobachtung zeigte sich der Gasphasenprozess im Hinblick auf die Methanolausbeute und die Methanolsekivität geeigneter als der Dreiphasenprozess. Im Vergleich der TOF der Batchprozesse mit denen des kontinuierlichen Prozesses wurde der Einfluss der Prozessführung auf die Aktivität und die Stabilität des Katalysators deutlich. Das begründet die Notwendigkeit von kontinuierlichen Anlagen für die Untersuchung komplexer Systeme.

Die Arbeit lieferte umfassende Erkenntnisse zur CO₂-Hydrierung im Dreiphasensystem sowohl im Batch als auch im kontinuierlichen Prozess. Neben den drei Phasen des Systems wirkt sich auch die Prozessführung auf die Effizienz der Methanolsynthese aus. Die Komplexität der Parameter und Wechselwirkungen ist immens, sodass eine empirische Optimierung des Prozesses und des Katalysators hier erfolgsversprechend erscheint.

Bei Verknüpfung der in dieser Arbeit generierten Ergebnisse mit den Erkenntnissen der Literaturrecherche wird die Realisierbarkeit der CO₂-Hydrierung im Dreiphasensystem deutlich. Es zeigt sich aber auch, dass weder Amine noch Alkohole die Eigenschaften besitzen, um ein integriertes Verfahren von CO₂-Gewinnung und Methanolsynthese zu ermöglichen. Ein geeignetes Lösungsmittel ist ein gutes Absorptionsmittel für CO₂, bildet im Prozess wenig Neben- und Zersetzungsprodukte und lässt sich ohne hohen Energieaufwand im Rektifikationsschritt von Methanol und Wasser trennen. Im Fokus aktueller Untersuchungen

5 Zusammenfassung und Ausblick

stehen daher CO₂ bindende organische Flüssigkeiten. Diese setzen sich aus einer organischen starken Base, einem Alkanol und einem Amin zusammen. Dies ermöglicht eine gute Absorption des CO₂ und theoretisch dessen Hydrierung über Formiat- und Ameisensäureethylester zu Methanol.

Literatur

- [1] G. D. Oreggioni, F. Monforti Ferraio, M. Crippa, M. Muntean, E. Schaaf, D. Guizzardi, E. Solazzo, M. Duerr, M. Perry, E. Vignati, *Glob Environ Change* **2021**, *70*, 102350.
- [2] W. Zappa, M. Junginger, M. van den Broek, *Appl. Energy* **2019**, *233-234*, 1027.
- [3] B. P. Heard, B. W. Brook, T. Wigley, C. Bradshaw, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *76*, 1122.
- [4] J. Mohtasham, *Energy Procedia* **2015**, *74*, 1289.
- [5] A. Schaadt, O. Salem, *Power-to-Liquids: Sustainable Production of Chemicals, Energy Carriers and Fuels*, Freiburg, Deutschland.
- [6] R. Schlögl, C. Abanades, M. Aresta, A. Azapagic, E. A. Blekkan, T. Cantat, G. Centi, N. Duic, A. El Khamlichi, G. Hutchings et al., *SAPEA Evidence Review Report* **2018**, *1*.
- [7] M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke, *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [8] M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernández, M.-C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett et al., *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 130.
- [9] F. Nestler, M. Krüger, J. Full, M. J. Hadrich, R. J. White, A. Schaadt, *Chem Ing Tech* **2018**, *90*, 1409.
- [10] J. Schittkowski, H. Ruland, D. Laudenschleger, K. Girod, K. Kähler, S. Kaluza, M. Muhler, R. Schlögl, *Chem Ing Tech* **2018**, *90*, 1419.
- [11] M. Sadlowski, M. van Beek, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92*, 1416.
- [12] A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7995.
- [13] M. Bowker, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4238.
- [14] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, S. Fendt, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 3207.
- [15] M. J. Bos, S. Kersten, D. Brilman, *Appl. Energy* **2020**, *264*, 1.
- [16] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134*.
- [17] K. Räuchle, L. Plass, H.-J. Wernicke, M. Bertau, *Energy Technology* **2016**, *4*, 193.
- [18] J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296.
- [19] C. Jung, P. Seifert, F. Mehlhose, C. Hahn, D. Schröder, C. Wolfersdorf, S. Kureti, B. Meyer, *Chem Ing Tech* **2020**, *92*, 100.
- [20] A. K. Agarwal, H. Valera, M. Pexa, J. Čedík, *Methanol. A Sustainable Transport Fuel for SI Engines*, Springer, Singapore, **2021**.

- [21] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487.
- [22] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 104.
- [23] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975.
- [24] J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434.
- [25] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Goepfert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12881.
- [26] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, J. B. Joshi, *Chem Eng Res Des* **2014**, *92*, 2557.
- [27] T. Kandemir, F. Girgsdies, T. C. Hansen, K.-D. Liss, I. Kasatkin, E. L. Kunkes, G. Wowsnick, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5271.
- [28] M. Saito, M. Takeuchi, T. Fujitani, J. Toyir, S. Luo, J. Wu, H. Mabuse, K. Ushikoshi, K. Mori, T. Watanabe, *Applied Organom Chemis* **2000**, *14*, 763.
- [29] Y. Slotboom, M. J. Bos, J. Pieper, V. Vrieswijk, B. Likozar, S. Kersten, D. Brillman, *Chem Eng J* **2020**, *389*, 124181.
- [30] E. C. Heydorn, V. E. Stein, P. J. Tijm, B. T. Street, R. M. Kornosky in *Presented at the Gasification Technology Council Meeting in San Francisco on October*, p. 7.
- [31] *Recent research advances on the LPMeOH process*, Pittsburgh, **1988**.
- [32] A. Cybulski, *Catal. Rev.* **1994**, *36*, 557.
- [33] N. Tsubaki, M. Ito, K. Fujimoto, *J Catal* **2001**, *197*, 224.
- [34] R. Yang, X. Yu, Y. Zhang, W. Li, N. Tsubaki, *Fuel* **2008**, *87*, 443.
- [35] C. Reller, M. Pöge, A. Lißner, F. O. R. L. Mertens, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 14799.
- [36] S. Frölich, *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, **2021**.
- [37] F. Hemmann, S. Frölich, A. Lißner, F. O. R. L. Mertens, *Energy Fuels* **2018**, *32*, 6200.
- [38] J. Schipek, M. Kühn, H. Tauchnitz, F. Mertens, *gwf Gas + Energie* **2021**, *2021*, 42.
- [39] J. Kothandaraman, R. A. Dagle, V. L. Dagle, S. D. Davidson, E. D. Walter, S. D. Burton, D. W. Hoyt, D. J. Heldebrant, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 5098.
- [40] J. Kothandaraman, D. J. Heldebrant, *Green Chem.* **2020**, *22*, 828.
- [41] X. Zhang, L. Zhong, Q. Guo, H. Fan, H. Zheng, K. Xie, *Fuel* **2010**, *89*, 1348.
- [42] E. C. Heydorn, B. W. Diamond, R. D. Lilly, *Commercial-scale Demonstration of the Liquid Phase Methanol (LPMeOH) Process*, **1999**.
- [43] N. Tsubaki, M. Ito, K. Fujimoto, *J Catal* **2001**, *197*, 224.
- [44] F. Chen, W. Gao, K. Wang, C. Wang, X. Wu, N. Liu, X. Guo, Y. He, P. Zhang, G. Yang et al., *Fuel* **2022**, *315*, 123272.
- [45] N. Khunathorncharoenwong, P. Charoensuppanimit, S. Assabumrungrat, P. Kim-Lohsoontorn, *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46*, 24591.
- [46] D. H. Bolton, *Chemie Ing. Techn.* **1969**, *41*, 129.

Literatur

- [47] R. Gaikwad, H. Reymond, N. Phongprueksathat, P. Rudolf von Rohr, A. Urakawa, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 2763.
- [48] G. Bozzano, F. Manenti, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *56*, 71.
- [49] M. Takagawa, *J Catal* **1987**, *107*, 161.
- [50] C. Seidel, A. Jörke, B. Vollbrecht, A. Seidel-Morgenstern, A. Kienle, *Che. Eng. Sci.* **2018**, *175*, 130.
- [51] G. H. Graaf, E. J. Stamhuis, A. Beenackers, *Che. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 3185.
- [52] H. Ma, W. Ying, D. Fang, *J Coal Sci Eng China* **2009**, *15*, 98.
- [53] K. Bussche, G. F. Froment, *J Catal* **1996**, *161*, 1.
- [54] P. Villa, P. Forzatti, G. Buzzi-Ferraris, G. Garone, I. Pasquon, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1985**, *24*, 12.
- [55] G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl Catal* **1987**, *30*, 333.
- [56] G. Centi, E. A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1711.
- [57] O. Tursunov, L. Kustov, A. Kustov, *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles* **2017**, *72*, 30.
- [58] A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9804.
- [59] R. Gaikwad, A. Bansode, A. Urakawa, *J Catal* **2016**, *343*, 127.
- [60] J. G. van Bennekom, R. H. Venderbosch, J. Winkelman, E. Wilbers, D. Assink, K. Lemmens, H. J. Heeres, *Che. Eng. Sci.* **2013**, *87*, 204.
- [61] A. Bansode, A. Urakawa, *J Catal* **2014**, *309*, 66.
- [62] M. Saito, *Catal Surv Japan* **1998**, 175.
- [63] T. Matsushita, Haganuma, Tsukasa, Fujita, Daisuke, US 2013/0237618 A1, **2013**.
- [64] A. M. Suhlenberger, F. R. Jonson, O. Ingolfson, K.-C. Tran, US 2007/0244208 A1, **2007**.
- [65] W. Reschetilowski, *Handbuch Chemische Reaktoren*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2020**.
- [66] G. Pass, C. Holzhauser, A. Akgerman, R. Anthony, *AIChE J.* **1990**, 1054.
- [67] P. Liu, Z. Cheng, *MSCE* **2015**, *03*, 27.
- [68] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catal Lett* **2003**, *86*, 77.
- [69] S. Lee, A. Sardesai, *Top Catal* **2005**, *32*, 197.
- [70] *Reaction Mechanisms in Liquid-Phase Methanol Synthesis*, Akron, **1990**.
- [71] A. Sawant, M. K. Ko, V. Parameswaran, S. Lee, C. J. Kulik, *Fuel Sci Technol Int* **1987**, *5*, 77.
- [72] M. Marchionna, M. Lami, F. Ancilotti, 0 375 071, **1990**.
- [73] S. Ohyama, *Appl Catal A:-Gen* **1999**, *180*, 217.

- [74] S. Ohyama, E. S. Lee, K. Aika, *J. Mol. Catal., A Chem.* **1999**, *138*, 305.
- [75] S. Ohyama, *Top Catal* **2003**, *22*, 337.
- [76] R. Yang, Y. Zhang, N. Tsubaki, *Catal Commun* **2005**, *6*, 275.
- [77] J. A. Christiansen, US1302011.
- [78] N. Tsubaki, J. Zeng, Y. Yoneyama, K. Fujimoto, *Catal Commun* **2001**, *2*, 213.
- [79] J.-Q. Zeng, N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Fuel* **2002**, *81*, 125.
- [80] B. Xu, R. Yang, F. Meng, P. Reubroycharoen, T. Vitidsant, Y. Zhang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Catal Surv Asia* **2009**, *13*, 147.
- [81] L. Fan, Y. Sakaiya, K. Fujimoto, *Appl Catal A -Gen* **1999**, *180*, L11-L13.
- [82] J. Zeng, K. Fujimoto, N. Tsubaki, *Energy Fuels* **2002**, *16*, 83.
- [83] N. Tsubaki, Y. Yoneyama, K. Fujimoto in *Science and Technology in Catalysis*, pp. 287–290.
- [84] Y. Zhang, R. Yang, N. Tsubaki, *Catal. Today* **2008**, *132*, 93.
- [85] H. Nieminen, A. Laari, T. Koironen, *Processes* **2019**, *7*, 405.
- [86] C.-H. Yu, C.-H. Huang, C.-S. Tan, *Aerosol Air Qual. Res.* **2012**, *12*, 745.
- [87] D. Bonenfant, M. Mimeault, R. Hausler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3179.
- [88] A. Hedayati, F. Feyzi, *J. Mol. Liq.* **2020**, *306*, 112938.
- [89] Yatin Arora, Ashwin Koul, and Melissa Tanaka, *CO2 Capture and Conversion to Methanol with EEMPA*.
- [90] W. J. Lee, A. Bordoloi, J. Patel, T. Bhatelia, *Catal. Today* **2020**, *343*, 183.
- [91] L. Angelo, K. Kobl, L. M. M. Tejada, Y. Zimmermann, K. Parkhomenko, A.-C. Roger, *C R Chim* **2015**, *18*, 250.
- [92] M. Behrens, A. Furche, I. Kasatkin, A. Trunschke, W. Busser, M. Muhler, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 816.
- [93] I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7324.
- [94] M. Behrens, R. Schlögl, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 2683.
- [95] M. Behrens, *Journal of Catalysis* **2009**, *267*, 24.
- [96] S. Kuld, M. Thorhauge, H. Falsig, C. F. Elkjær, S. Helveg, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Science* **2016**, *352*, 969.
- [97] P. Amann, B. Klötzer, D. Degerman, N. Köpfle, T. Götsch, P. Lömker, C. Rameshan, K. Ploner, D. Bikaljevic, H.-Y. Wang et al., *Science* **2022**, *376*, 603.
- [98] N. J. Divins, D. Kordus, J. Timoshenko, I. Sinev, I. Zegkinoglou, A. Bergmann, S. W. Chee, S. Widrinna, O. Karslioglu, H. Mistry et al., *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1435.
- [99] J.-D. Grunwaldt, A. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, B. Clausen, *J Catal* **2000**, *194*, 452.
- [100] K. Klier, *Adv. Catal.* **1982**, *31*, 243.

- [101] J. C. Frost, *Nat.* **1988**, 577.
- [102] S. Kattel, P. J. Ramírez, J. G. Chen, J. A. Rodriguez, P. Liu, *Science* **2017**, 355, 1296.
- [103] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2003**, 9, 2039.
- [104] Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani, J. Nakamura, *Catal Lett* **2001**, 73, 27.
- [105] H. Ruland, H. Song, D. Laudenschleger, S. Stürmer, S. Schmidt, J. He, K. Kähler, M. Muhler, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2020**, 12, 3216.
- [106] T. Inui, T. Takeguchi, *Catal. Today* **1991**, 10, 95.
- [107] M. B. Fichtl, D. Schlereth, N. Jacobsen, I. Kasatkin, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl, O. Hinrichsen, *Appl Catal A -Gen* **2015**, 502, 262.
- [108] J. T. Sun, I. S. Metcalfe, M. Sahibzada, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 3868.
- [109] J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl Catal A -Gen* **2001**, 218, 235.
- [110] M. Behrens, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, 55, 14906.
- [111] M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl Catal A -Gen* **1996**, 138, 311.
- [112] D. L. Trimm, *Pure Appl. Chem* **1978**, 1147.
- [113] Köppel, René A., Stöcker, Carsten, A. Baiker, *J Catal* **1998**, 515.
- [114] C.E. Hofstadt, M. Schneider, O. Bock, K. Kochloefl in *Preparation of Catalysts*, pp. 709–721.
- [115] A. Baiker, M. Kilo, M. Maciejewski, S. Menzi, A. Wokaun in *New Frontiers in Catalysis*, pp. 1257–1272.
- [116] C. Baltès, S. Vukojevic, F. Schuth, *J Catal* **2008**, 258, 334.
- [117] C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, F. Trifiro, A. Vaccari, *J Catal* **1984**, 85, 260.
- [118] F. Trifirò, A. Vaccari, G. Piero, *Studies Surf Sci Catal* **1988**, 571.
- [119] A. V. Tarasov, F. Seitz, R. Schlögl, E. Frei, *ACS Catal.* **2019**, 9, 5537.
- [120] T. Fujitani, I. Nakamura, *BCSJ* **2002**, 75, 1393.
- [121] M. Poutsma, *J Catal* **1978**, 52, 157.
- [122] P. Mériaudeau, K. Albano, C. Naccahe, *J. Chem. Soc.* **1987**, 2113.
- [123] Y. Hartadi, D. Widmann, R. J. Behm, *ChemSusChem* **2015**, 8, 456.
- [124] H. Sakurai, M. Haruta, *Appl Catal A -Gen* **1995**, 93.
- [125] H. Sakurai, M. Haruta, *Catal. Today* **1996**, 361.
- [126] R. Grabowski, J. Słoczyński, M. Śliwa, D. Mucha, R. P. Socha, M. Lachowska, J. Skrzypek, *ACS Catal.* **2011**, 1, 266.
- [127] S. Sugawa, K. Sayama, K. Okabe, H. Arakawa, *Energy Convers. Manag.* **1995**, 36, 665.
- [128] X. Tang, T. Noriatsu, H. Xie, Y. Han, Y. Tan, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2014**, 42, 704.

- [129] F. Chen, P. Zhang, L. Xiao, J. Liang, B. Zhang, H. Zhao, R. Kosol, Q. Ma, J. Chen, X. Peng et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 8191.
- [130] R. Yang, Y. Zhang, Y. Iwama, N. Tsubaki, *Appl Catal* **2005**, *288*, 126.
- [131] F. Chen, W. Gao, B. Zhang, H. Zhao, L. Xiao, Y. Araki, X. Yong, W. Zhang, T. Zhao, Z. Guo et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2021**, *64*, 245.
- [132] X. Zhai, J. Shamoto, H. Xie, Y. Tan, Y. Han, N. Tsubaki, *Fuel* **2008**, *87*, 430.
- [133] M. K. Schröter, *Dissertation*, Ruhr-Universität, Bochum, **2007**.
- [134] B. Feng, M. Du, T. J. Dennis, K. Anthony, M. J. Perumal, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 213.
- [135] M. Behrens, I. Kasatkin, S. Kühl, G. Weinberg, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 386.
- [136] G. K. Boreskov in *Preparation of Catalysts*, pp. 223–250.
- [137] F. Studt, M. Behrens, E. L. Kunkes, N. Thomas, S. Zander, A. Tarasov, J. Schumann, E. Frei, J. B. Varley, F. Abild-Pedersen et al., *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1105.
- [138] T. Lunkenbein, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl, M. G. Willinger, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4627.
- [139] S. Zander, E. L. Kunkes, M. E. Schuster, J. Schumann, G. Weinberg, D. Teschner, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6536.
- [140] Stefan Zander (geb. Kißner), Technische Universität Berlin, Berlin, **2012**.
- [141] M. Behrens, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1347.
- [142] J. Schumann, T. Lunkenbein, A. Tarasov, N. Thomas, R. Schlögl, M. Behrens, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2889.
- [143] S. Fujita, S. Moribe, Y. Kanamori, N. Takezawa, *React Kinet Catal Lett* **2000**, *70*, 11.
- [144] S. Fujita, S. Moribe, Y. Kanamori, M. Kakudate, N. Takezawa, *Appl Catal A -Gen* **2001**, *207*, 121.
- [145] D. M. Walter, *Diplomarbeit*, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **2021**.
- [146] Antti Roine, *HSC Chemistry*, Outokumpu Research Oy.
- [147] S. Kaluza, M. Behrens, N. Schiefenhövel, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlögl, M. Muhler, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 189.
- [148] Y. Zhang, Q. Sun, J. Deng, D. Wu, S. Chen, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *158*, 105.
- [149] S. Kühl, A. Tarasov, S. Zander, I. Kasatkin, M. Behrens, *Chemistry* **2014**, *20*, 3782.
- [150] S. Kühl, M. Friedrich, M. Armbrüster, M. Behrens, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9632.
- [151] D. Allam, S. Cheknoun, S. Hocine, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **2019**, *14*, 604.
- [152] S. Gusi, F. Trifirò, A. Vaccari, G. Del Piero, *Journal of Catalysis* **1985**, *94*, 120.
- [153] A. S. Díaz-Marta, C. R. Tubío, C. Carbajales, C. Fernández, L. Escalante, E. Sotelo, F. Guitián, V. L. Barrio, A. Gil, A. Coelho, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 392.
- [154] C. Wen, A. Yin, W.-L. Dai, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *160-161*, 730.

Literatur

[155]G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catalysis Reviews* **1999**, *41*, 319.

[156]Raphael Jonker, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Duisburg-Essen, **2017**.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zusammenfassende Darstellung des Temperatur- und Druckbereichs der Experimente, welche zur Anpassung der kinetischen Modelle von Graaf et al. ^[50] , Vanden Bussche und Froment ^[52] , Seidel et al. ^[49] , Ma et al. ^[51] , Villa et al. ^[53] und Slotboom et al. ^[28] herangezogen wurden (nach ^[28])... 6	6
Abbildung 2: Schematische Darstellung der CO Hydrierung zu Methanol mit Kohlenstoffatom von CO ₂ am Kupferkatalysator (nach ^[15]). Durch Aktivierung des CO ₂ (a) zum Carboxylat (b), welches anschließend zum Oxalat (c) dimerisiert wird unter Abspaltung eines Carbonats (*) CO gebildet. Dieses wird durch Hydrierung schließlich zu Methanol umgesetzt. 7	7
Abbildung 3: Schematische Darstellung der CO ₂ -Hydrierung am Kupferkatalysator. Nach Aktivierung des CO ₂ liegt ein Carboxylat (a) an der Kupferoberfläche vor. Dies wird anschließend zu Formiat (b) hydriert. Beginnend mit der Hydrierung am Kohlenstoff (c, d) bzw. am Sauerstoff (g,h,i) wird das Formiat bei Anwesenheit von Wasserstoff schrittweise zu Methoxy (g) umgesetzt, welches anschließend zu Methanol reagiert. (nach ^[15]) 8	8
Abbildung 4: Verlauf des CO ₂ -Umsatzes und der Methanolsekivität im thermodynamischen Gleichgewicht bei Temperaturen von 150 – 350 °C und Drücken von (rot) 10 bar (blau) 30 bar (grün) 100 bar (orange) 200 bar. Das anfängliche H ₂ :CO ₂ Verhältnis beträgt links 1:3 und rechts 1:10 (nach ^[56])..... 9	9
Abbildung 5: Übersicht der untersuchten Dreiphasensysteme und der dafür eingesetzten Flüssigphasen. 11	11
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Semibatch Durchlaufreaktors für die kontinuierlichen Versuche zur Niedertemperaturmethanolsynthese von Tsubaki und Mitarbeitern (nach ^[76]). 15	15
Abbildung 7: Vereinfachtes Anlagenkonzept von COOMet nach ^[37] 17	17
Abbildung 8: Schematische Darstellung der integrierten CO ₂ -Abtrennung und Umsetzung nach ^[38] . . 19	19
Abbildung 9: Darstellung des Einflusses von chemischer Zusammensetzung und Synthesemethode auf die Katalysatoreigenschaften und der daraus resultierenden Leistungsfähigkeit des Katalysators. 23	23
Abbildung 10: Schritte der Synthese eines aktiven Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ Katalysators..... 24	24
Abbildung 11: Multiplexreaktorsystem im Heizmantel mit sechs Einzelautoklaven verbunden über eine Spinne zur Gasbeaufschlagung (Foto: Michael Piller). 37	37
Abbildung 12: Schematische Darstellung der kontinuierlichen Anlage mit Festbett-/Rieselbettreaktor. 39	39

Tabellenverzeichnis

Abbildung 13: Detailansichten des Reaktors und der Massedurchflussregler. (a) Darstellung des Reaktors als Schnittbild (1) Drucksensor (2) Gaszuleitung (3) Berstscheibe (4) Flüssigkeitszuleitung (5) Fritte zum Verteilen des Lösungsmittels (6) isotherme Zone mit Katalysatorschüttung (7) Fritte (8) Thermoelement (b) Foto des Reaktorkopfes (c) Massedurchflussregler der Gase. (Fotos und Abbildung: Michael Piller).....	40
Abbildung 14: Aufbau des KontReak. (1) Lösungsmittelpumpe (2) Hähne für die Gaszuleitung zu den Massedurchflussregler (3) Reaktor (4) Hähne zur Steuerung des Gasstroms über Reaktor oder Bypass bzw. zur Probenahme zum Gaschromatograph oder zur Abluft (5) Hähne zum Zuschalten zweier Abscheider (6) Vordruckregler und (7) Barometer zum Einstellen des Druckes im Reaktor.....	41
Abbildung 15: Präkursoren der kupferbasierten Katalysatoren gefällt mit Na ₂ CO ₃ -Lösung a) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ b) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn c) Cu/ZnO/MgO d) Cu/ZnO/MgO/Mn.	46
Abbildung 16: Pulverdiffraktogramme der Präkursoren des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -, des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn-, des Cu/ZnO/MgO- und des Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysators mit Referenzen der Malachit-Phase (blau, ICSD: 260813), der Zinkmalachit-Phase (orange, ICSD: 4655) der Aurichalcit-Phase (türkis, ICSD: 75323), Hydrotalcit-Phase (rot, ICSD:155052) und der Hydrozinkit-Phase (weinrot, ICSD: 16583).	47
Abbildung 17: TG-DSC-FTIR Messungen der Calcinierung unter Argonstrom am Beispiel des Cu/ZnO/MgO-Katalysators.	48
Abbildung 18: Pulverdiffraktogramm der calcinierten Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -, des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn-, des Cu/ZnO/MgO- und des Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysatoren mit Referenzen von CuO (orange, ICSD: 69757) ZnO (grün, ICSD: 57450) und Malachit (blau, ICSD: 260813).	50
Abbildung 19: TG-DSC-FTIR Messungen der Reduktion eines Kupferkatalysators unter Wasserstoff-Argonstrom am Beispiel des Cu/ZnO/MgO-Katalysators.....	51
Abbildung 20: Pulverdiffraktogramm der reduzierten Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -, des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn-, des Cu/ZnO/MgO- und des Cu/ZnO/MgO/Mn-Katalysatoren mit Referenzreflexen von Kupfer (rosa), Zinkoxid (grün) und der zur Präparation eingesetzten Folie (braun).....	52
Abbildung 21: Oberflächen nach BET der selbstsynthetisierten calcinierten und reduzierten kupferbasierten Katalysatoren und des Standardkupferkatalysators von Alfa Aesar.	57
Abbildung 22: REM-Aufnahmen in 5000-facher Vergrößerung der Kupferkatalysatoren mit verschiedenen Promotoren a) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ b) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn c) Cu/ZnO/MgO und d) Cu/ZnO/MgO/Mn.....	58
Abbildung 23: EDX-Mapping von (a) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ , (b) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn, (c) Cu/ZnO/MgO und (d) Cu/ZnO/MgO/Mn.	59

Tabellenverzeichnis

Abbildung 24: Konzentration an synthetisiertem Methanol in mmol/l in TEA durch CO ₂ -Hydrierung bei 170 °C und 100 bar.	60
Abbildung 25: Pulverdiffraktogramme der Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren hergestellt mittels Standardsynthese (Standard), nach Trifirò et al. 1988 ^[115] (NaHCO ₃) , mit 24 Stunden Alterungszeit (24 h) und nach Behrens et al. 2010 ^[132] (LDH) mit Referenzreflexen von Malachit (blau, ICSD: 260813), Zinkmalachit (lila, ICSD: 4655), Aurichalcit (türkis, ICSD: 75323) und Zn-Al-Hydrotalcit (rot, ICSD:155052).....	64
Abbildung 26: Pulverdiffraktogramme der calcinierten Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren hergestellt mittels Standardsynthese (Standard), nach Trifirò et al. 1988 ^[115] (NaHCO ₃) , mit 24 Stunden Alterungszeit (24 h) und nach Behrens et al. 2010 ^[132] (LDH) mit Referenzreflexen von CuO (orange, ICSD: 69757) und ZnO (grün, ICSD: 57450).	65
Abbildung 27: TG-DSC-FTIR Messungen der Präkursoren mit variierender Synthese links) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH und rechts) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃ unter Argonstrom.....	66
Abbildung 28: TG-DSC-FTIR Messung der Calcinierung von Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _24h unter Argonstrom. .	68
Abbildung 29: Pulverdiffraktogramme der reduzierten Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren hergestellt mittels Standardsynthese (Standard), nach Trifirò et al. 1988 ^[115] (NaHCO ₃) , mit 24 Stunden Alterungszeit (24 h) und nach Behrens et al. 2010 ^[132] (LDH) mit Referenzreflexen von CuO (orange, ICSD: 69757), Cu (rosa,ICSD: 7954), ZnO (grün, ICSD:57450) und des Trägers mit Folie (weinrot).	69
Abbildung 30: TG-DSC-FTIR Messungen links) von Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH und rechts) von Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃ unter reduktiven Bedingungen in einem Wasserstoff-Argonstrom.	70
Abbildung 31: TG-DSC-FTIR Messung von Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _24h unter reduktiven Bedingungen unter Wasserstoff-Argonstrom.....	70
Abbildung 32: Auftragung der Oberflächen nach BET der calcinierten und reduzierten Kupferkatalysatoren Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (Standardsynthese, Referenz), Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH (Synthese nach Behrens et al. ^[132]), Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _24h (Standardsynthese und 24 Stunden Alterungszeit) und Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃ (Synthese nach Trifirò et al. ^[115]).....	74
Abbildung 33: REM Aufnahmen der reduzierten Kupferkatalysatoren a) bei 5000-facher Vergrößerung der Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysator und bei 10000-facher Vergrößerung die Katalysatoren mit variierter Synthese b) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _24h mit Standardsynthese und 24 h Alterungszeit b) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃ mit Co-Fällung nach Trifirò et al. ^[115] und c) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _LDH miti Co-Fällung nach Behrens et al. ^[132]	75
Abbildung 34: Erzielte Methanolkonzentration in den Batchversuchen mit Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysator (rot) und Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃ -Katalysator (blau) in TEA zunehmender Reaktionszeit.	76

Tabellenverzeichnis

Abbildung 35: Präkursor immobilisiert auf a) Aluminiumoxidkugeln und b) auf SiO ₂ -Pellets mit 1) der Präparation von hydrotalcitbasierten Katalysatoren nach Behrens ^[132] 2) unbehandelt und 3) der Präparation nach Trifiro ^[115]	80
Abbildung 36: Al ₂ O ₃ -Kugeln (HiDur™, 1/8") 1) unbehandelt 2) mit immobilisiertem Präkursor mit NaHCO ₃ als Fällungsmittel 3) mit calciniertem immobilisiertem Katalysator 4) mit immobilisiertem Katalysator nach der Messung im KontReak.	82
Abbildung 37: Glaskugeln a) vorbehandelt mit HCl und b) mit H ₂ SO ₄ 1) ohne immobilisiertem Katalysator 2) mit immobilisiertem Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃ -Präkursor 3) mit calciniertem immobilisiertem Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃ und c) ein Objektträger ohne Vorbehandlung mit immobilisiertem Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ _NaHCO ₃ -Präkursor.....	83
Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Präkursors auf einem unbehandeltem Objektträger a) 1000-fache Vergrößerung b) 2000-fache Vergrößerung c) 5000-fache Vergrößerung und d) 10000-fache Vergrößerung.	86
Abbildung 39: Rasterelektronenmikroskopaufnahme bei 5000-facher Vergrößerung a) des unbehandelten Objektträgers, als Referenz und b) des reduzierten immobilisierten Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysators.....	86
Abbildung 40: Rasterelektronenmikroskopaufnahme bei 5000-facher Vergrößerung des immobilisierten Präkursors (a und c) bzw. reduzierten Katalysators (b und d) auf einem Objektträger, welcher zuvor für 24 h mit HCl (a und b) bzw. mit H ₂ SO ₄ behandelt wurden.....	87
Abbildung 41: Pulverdiffraktogramme der Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Präkursoren, Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren calciniert und Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren reduziert, gefällt mit Na ₂ CO ₃ bzw. NaOH. Mit den Referenzreflexen von Ag ₂ CO ₃ (blau, ICSD:281040), ZnO (türkis, ICSD: 57450), Ag ₂ O (braun, ICSD: 281041), Ag (orange, ICSD: 41690) und des Metalltellers mit Folie (grün).	90
Abbildung 42: REM Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung der reduzierten Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren a) mit Na ₂ CO ₃ und b) mit NaOH als Fällungsmittel.....	92
Abbildung 43: REM Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung der reduzierten Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn-Katalysatoren a) mit Na ₂ CO ₃ und b) mit NaOH als Fällungsmittel.....	92
Abbildung 44: REM Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung der reduzierten Ag/ZnO/MgO-Katalysatoren a) mit Na ₂ CO ₃ und b) mit NaOH als Fällungsmittel.....	93
Abbildung 45: REM Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung der reduzierten Ag/ZnO/MgO/Mn-Katalysatoren a) mit Na ₂ CO ₃ und b) mit NaOH als Fällungsmittel.....	93
Abbildung 46: Aufnahmen mit 5000-facher Vergrößerung des reduzierten Ag/ZnO/MgO_Na ₂ CO ₃ -Katalysators a) mittels Rasterkraftmikroskop b) mittels Rasterkraftmikroskop und EDX Mapping.....	94

Tabellenverzeichnis

Abbildung 47: Größe der Oberflächen in m^2/g der reduzierten Silberkatalysatoren.	94
Abbildung 48: Methanolkonzentration in mmol/l im Experiment mit den Silberkatalysatoren, deren Präkursoren mit Na_2CO_3 gefällt wurden (links) und deren Präkursoren mit NaOH gefällt wurden (rechts). Die rote Gerade entspricht der Methanolkonzentration von TEA vor dem Experiment.	95
Abbildung 49: Gaschromatogramme von 2-Methylpyridin (a) vor dem Versuch sowie jeweils nach 1 h bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ und 100 bar (b) mit $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und Argon (c) ohne Katalysator mit $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (5:1) (d) mit $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (5:1).	98
Abbildung 50: Massenspektrum der neu gebildeten Spezies bei 2-Methylpyridin_MeOHSyn, welche dem 2-Methylpiperidin zugeordnet werden kann.	98
Abbildung 51: Druckkurve aufgenommen während des Batchversuches mit 2-Methylpyridin und $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ bei $170\text{ }^\circ\text{C}$. Nach Erreichen der $170\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der Multiplexautoklav zunächst mit CO_2 (1) und danach mit H_2 (2) beaufschlagt.	99
Abbildung 52: Gaschromatogramme von TPA (a) vor dem Versuch sowie jeweils nach 1 h bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ und 100 bar (b) mit $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und Argon (c) ohne Katalysator mit $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (5:1) (d) mit $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (5:1).	100
Abbildung 53: Gaschromatogramme von 1-Hexanol (a) vor dem Versuch sowie jeweils nach 1 h bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ und 100 bar (b) mit $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und Argon (c) ohne Katalysator mit $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (5:1) (d) mit $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (5:1).	101
Abbildung 54: Massenspektrum des Nebenproduktes von 1-Hexanol_MeOHSyn, welches Hexansäurehexylester zugeordnet werden kann.	102
Abbildung 55: Gaschromatogramme von TPA/1-Hexanol (a) vor dem Versuch sowie jeweils nach 60 min bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ und 100 bar (b) mit $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und Argon (c) ohne Katalysator mit $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (5:1)(d) mit $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und $\text{CO}_2:\text{H}_2$ (5:1).	103
Abbildung 56: Methanolkonzentration in mmol/l über die Zeit bei Einsatz verschiedener Lösungsmittel in den Multiplexreaktoren zusammen mit dem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator.	104
Abbildung 57: Methanolausbeute des $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators (Alfa Aesar) bei Prozesstemperaturen zwischen 120 und $200\text{ }^\circ\text{C}$ und links) bei 60 bar sowie rechts) bei 90 bar der Vorversuche mit Kupferkatalysator (Alfa Aesar) bei 200 ml/min (schwarz) und 300 ml/min (rot) Eduktgasgemisch. ...	107
Abbildung 58: Methanelselektivität des $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators (Alfa Aesar) bei Prozesstemperaturen von 120 bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ und links) bei 60 bar sowie rechts) bei 90 bar der Vorversuche mit Kupferkatalysator (Alfa Aesar) bei 200 ml/min (schwarz) und 300 ml/min (rot) Eduktgasgemisch.	108

Tabellenverzeichnis

Abbildung 59: Summe der Methanol- und Kohlenstoffmonooxidselektivität der Gasphasenversuche (links) bei 60 bar und rechts) bei 90 bar für 120 bis 200 °C und Volumenströmen von 200 ml/min und 300 ml/min.	109
Abbildung 60: Methanolausbeute des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysators (Alfa Aesar) der Vorversuche in TPA bei Prozesstemperaturen von 120 bis 200 °C.....	110
Abbildung 61: Methanolsekivität des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysators (Alfa Aesar) der Vorversuche in TPA.....	111
Abbildung 62: Summe der Methanol- und Kohlenstoffmonooxidselektivität der CO ₂ -Hydrierung in TPA (links) bei 60 bar und rechts) bei 90 bar für 120 bis 200 °C und Volumenströmen von 200 ml/min und 300 ml/min.	112
Abbildung 63: Grafische Darstellung der Methanolausbeute bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, welche durch CO ₂ -Hydrierung im Dreiphasensystem mit verschiedenen Lösungsmitteln und kontinuierlicher Prozessführung bei 300 ml/min Eduktgasstrom und 90 bar erzielt wird. Die schwarze Linie stellt die Ergebnisse des Gasphasenversuchs da, welche bei gleichen Prozessbedingungen ermittelt wurden.	113
Abbildung 64: Selektivität (links) für Methanol und (rechts) für Kohlenstoffmonoxid bei CO ₂ -Hydrierung im Dreiphasenprozess mit Kupferkatalysator und verschiedenen Lösungsmitteln und Temperaturen bei 90 bar und einem 300 ml/min Eduktgasgemisch sowie 20 µl/min Lösungsmittel. Die Verbindung der Messpunkte dient ausschließlich zum hervorheben des Trends. Als Referenz wurde der Verlauf der Ergebnisse des Gasphasenprozesses als Gerade dargestellt.	115
Abbildung 65: TG-DSC-FTIR Messungen der Calcinierung (links) und der Reduktion (rechts) des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Systems	140
Abbildung 66: TG-DSC-FTIR Messungen der Calcinierung (links) und der Reduktion (rechts) des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn-Systems	141
Abbildung 67: TG-DSC-FTIR Messungen der Calcinierung (links) und der Reduktion (rechts) des Cu/ZnO/MgO-Systems	141
Abbildung 68: TG-DSC-FTIR Messungen bei direkter Reduktion des Cu/ZnO/MgO/Mn-Systems	141
Abbildung 69: TG-DSC-FTIR (links) Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ NaOH unter Argonstrom rechts) calciniertes Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ NaOH unter Wasserstoff-Argonstrom.	142
Abbildung 70: TG-DSC-FTIR Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ Na ₂ CO ₃ unter Wasserstoff-Argonstrom.	142
Abbildung 71: TG-DSC-FTIR (links) Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn NaOH unter Argonstrom rechts) calciniertes Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn NaOH unter Wasserstoff-Argonstrom.	143

Tabellenverzeichnis

Abbildung 72: Abbildung 73: TG-DSC-FTIR Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn Na ₂ CO ₃ unter Wasserstoff-Argonstrom.	143
Abbildung 74: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/MgO_NaOH unter Argonstrom rechts) calciniertes Ag/ZnO/MgO_NaOH unter Wasserstoff-Argonstrom.....	144
Abbildung 75: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/MgO_Na ₂ CO ₃ unter Argonstrom rechts) calciniertes Ag/ZnO/MgO_Na ₂ CO ₃ unter Wasserstoff-Argonstrom.	144
Abbildung 76: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/MgO/Mn_NaOH unter Wasserstoff-Argonstrom.	145
Abbildung 77: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/MgO/Mn Na ₂ CO ₃ unter Wasserstoff-Argonstrom.....	145
Abbildung 78: Pulverdiffraktogramme der Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn-Präkursoren, Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren calciniert und Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren reduziert, gefällt mit Na ₂ CO ₃ bzw. NaOH. Mit den Referenzreflexen von Ag ₂ CO ₃ (blau, ICSD:281040), ZnO (türkis, ICSD: 57450), Ag ₂ O (braun, ICSD: 281041), Ag (orange, ICSD: 41690) und des Metalltellers mit Folie (grün).	147
Abbildung 79: Pulverdiffraktogramme der Ag/ZnO/MgO-Präkursoren, Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren calciniert und Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren reduziert, gefällt mit Na ₂ CO ₃ bzw. NaOH. Mit den Referenzreflexen von Ag ₂ CO ₃ (blau, ICSD:281040), ZnO (türkis, ICSD: 57450), Ag ₂ O (braun, ICSD: 281041), Ag (orange, ICSD: 41690) und des Metalltellers mit Folie (grün).	148
Abbildung 80: Pulverdiffraktogramme der Ag/ZnO/MgO/Mn-Präkursoren, Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren calciniert und Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren reduziert, gefällt mit Na ₂ CO ₃ bzw. NaOH. Mit den Referenzreflexen von Ag ₂ CO ₃ (blau, ICSD:281040), ZnO (türkis, ICSD: 57450), Ag ₂ O (braun, ICSD: 281041), Ag (orange, ICSD: 41690) und des Metalltellers mit Folie (grün).	149
Abbildung 81: Aluminiumoxidträger links) mit hydrotalcitähnlichem Präkursor Mitte) unbehandelt und rechts) mit Präkursor gefällt mit der Methode nach Trifrió ohne vorherige Sättigung in der Metallsäzlösung.	150
Abbildung 82: Kalibrierung für die Konzentration von H ₂ in mol%, $c = 6,55 \cdot 10^{-5} \cdot a$	152
Abbildung 83: Kalibrierung für die Konzentration von Ar in mol%, $c = 1,17535 \cdot 10^{-6} \cdot a$	153
Abbildung 84: Kalibrierung für die Konzentration von CO ₂ in mol%, $c = 3,342 \cdot 10^{-6} \cdot a$	153
Abbildung 85: Kalibrierung für die Konzentration von Methanol in mol%, $c = 1,86822 \cdot 10^{-7} \cdot a$	154
Abbildung 86: Kalibrierung für die Konzentration von CO in mol%, $c = 9,82328 \cdot 10^{-7} \cdot a$	154
Abbildung 87: Kalibrierung für die Konzentration von H ₂ O in mol%, $c = 2,36198 \cdot 10^{-7} \cdot a$	155

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Methoden und Trägermaterialien zur Immobilisierung von kupferbasierten Katalysatoren.....	31
Tabelle 2: Zuordnung der eingesetzten Aufschlussmittel zu den aufzuschließenden Proben	34
Tabelle 3: Übersicht der Prozessparameter der für die Gasphasensynthese gefahrenen Messreihen.	43
Tabelle 4: Molare Zusammensetzung der kupferbasierten Katalysatoren, ermittelt durch Analysen mittels ICP-OES, EDX und XPS.....	54
Tabelle 5: Verhältnisse der Elemente in den Katalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der ICP-OES-Analyse.	55
Tabelle 6: Verhältnisse der Elemente an der Katalysatoroberfläche resultierend aus den Ergebnissen der XPS Messung.....	55
Tabelle 7: Verhältnisse der Elemente an der Katalysatoroberfläche resultierend aus den Ergebnissen der EDX Messung.	56
Tabelle 8: TOF der Katalysatoren mit variierenden Trägersystemen für die Methanolsynthese aus H ₂ und CO ₂ (5:1) in TEA bei 170 °C, 100 bar.	61
Tabelle 9: Molare Zusammensetzung der kupferbasierten Katalysatoren unterschiedlicher Synthesewege, ermittelt durch Analysen mittels ICP-OES, EDX und XPS.	71
Tabelle 10: Verhältnisse der Elemente der Katalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der ICP-OES-Analyse.	72
Tabelle 11: Verhältnisse der Elemente in den Katalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der XP-Spektroskopie.....	72
Tabelle 12: Verhältnisse der Elemente in den Katalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie.	73
Tabelle 13: Molare Zusammensetzung des, auf dem Al ₂ O ₃ -Träger immobilisierten Präkursors mit den Referenzwerte der nicht-immobilisierten Katalysatoren.....	81
Tabelle 14: Ergebnisse der EDX Messungen der Objektträger (OT) und Glaskugeln (GK).....	84
Tabelle 15: Mittels EDX Messungen ermittelte Cu:Si:Al Verhältnisse auf den verschiedenen Trägern.	85

Tabellenverzeichnis

Tabelle 16: Verhältnisse der Elemente in den Silberkatalysatoren resultierend aus den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie.	91
Tabelle 17: Kurzbezeichnung der Proben bzw. der Versuche.	96
Tabelle 18: Siedepunkte der untersuchten Chemikalien (Quelle: GESTIS-Stoffdatenbank).	97
Tabelle 19: Zusammenfassung aller TOFs bei Verwendung verschiedener Flüssigphasen zusammen mit dem Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysator in Multiplexreaktoren.	104
Tabelle 20: Ermittelte TOF der Versuche bei 90 bar im KontReak in Abhängigkeit der eingesetzten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur.	114
Tabelle 21: TOF des Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysators im Batchprozess bei 170 °C, 100 bar und 15 min Reaktionszeit und des industriellen Kupferkatalysators (Alfa Aesar) im kontinuierlichen Prozess bei 170 °C und 90 bar im Dreiphasensystem mit verschiedenen Lösungsmitteln.	116
Tabelle 22:	146
Tabelle 23: Zusammenfassung aller im Vorversuch zur CO ₂ -Hydrierung im kontinuierlichen Gasphasenprozess ermittelten Umsätze an CO ₂ in %.	150
Tabelle 24: Zusammenfassung aller im Vorversuch zur CO ₂ -Hydrierung in TPA im kontinuierlichen Prozess ermittelten Umsätze an CO ₂ in %.	151
Tabelle 25: Zusammenfassung der erzielten Umsätze an CO ₂ in % bei der CO ₂ -Hydrierung im Dreiphasenprozess mit variierenden Lösungsmitteln und bei 170 °C, 185 °C und 200 °C.	151

8 Anhang

8.1 Chemikalien und Gase

Tabelle A 1: Übersicht der eingesetzten Chemikalien

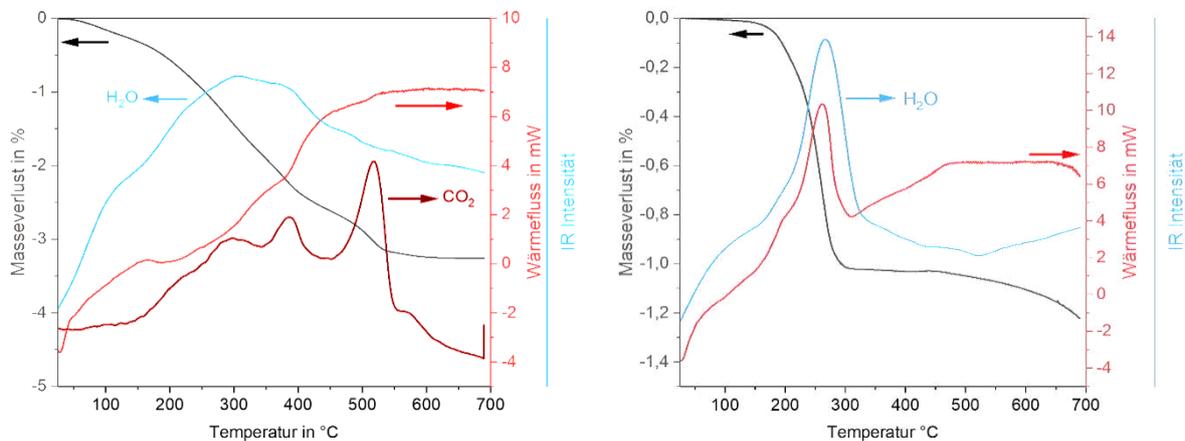
Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Aluminiumnitrat-Nonahydrat	Carl Roth	98 %
Diethylethanolamin	Thermo Scientific™	99 %
1-Hexanol	Honeywell	98 %
Kupfer(II)nitrat-Trihydrat	Carl Roth	≥98 %
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	Carl Roth	98 %
Mangan(II)nitrat-Tetrahydrat	Carl Roth	≥ 98 %
2-Methylpyridin	abcr	98 %
Natriumcarbonat	Carl Roth	≥ 99 %
Natriumhydrogencarbonat	Carl Roth	≥ 99,5 %
Natriumhydroxid, Perlform	Carl Roth	≥ 99%, Perlform
Triethylamin	Carl Roth	99,5 %
Tri-n-propylamin	abcr	98 %
Zink(II)nitrat-Tetrahydrat	Merck	98,5 %
Kupferkatalysatorpellets	Alfa Aesar	-
Aluminiumoxidträger HiDur®, 1/8"	RVT	-
Glaskugeln, 2mm	Glaswarenfabrik Karl Hecht GmbH & Co KG	
SiO ₂ -Pellets	Alfa Aesar	-

Tabelle A 2: Übersicht der eingesetzten Gase

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit
Argon	Nippon Gases	5 N
Kohlenstoffmonoxid	AirLiquide	4.7 N
Kohlenstoffdioxid	Nippon Gases	4.5 N
Wasserstoff	Nippon Gases	5 N
Gasgemisch (H ₂ /Ar/CO ₂)	Nippon Gases	
Stickstoff	Nippon Gases	5 N

8.2 Ergänzende Daten zur Untersuchung von Kupferkatalysatoren

Kupferkatalysatoren

Abbildung 65: TG-DSC-FTIR Messungen der Calcinierung (links) und der Reduktion (rechts) des Cu/ZnO/Al₂O₃-Systems

Anhang

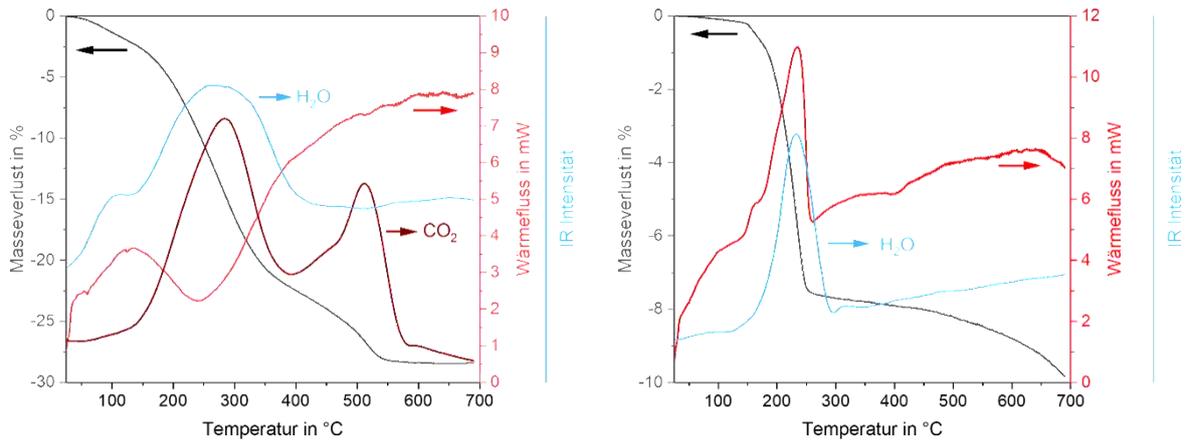


Abbildung 66: TG-DSC-FTIR Messungen der Calcinierung (links) und der Reduktion (rechts) des Cu/ZnO/Al₂O₃/Mn-Systems

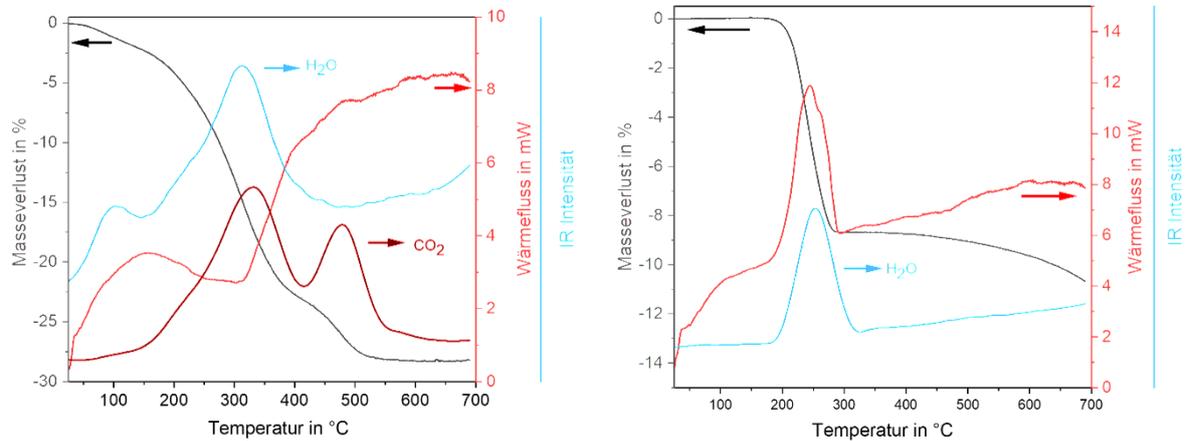


Abbildung 67: TG-DSC-FTIR Messungen der Calcinierung (links) und der Reduktion (rechts) des Cu/ZnO/MgO-Systems

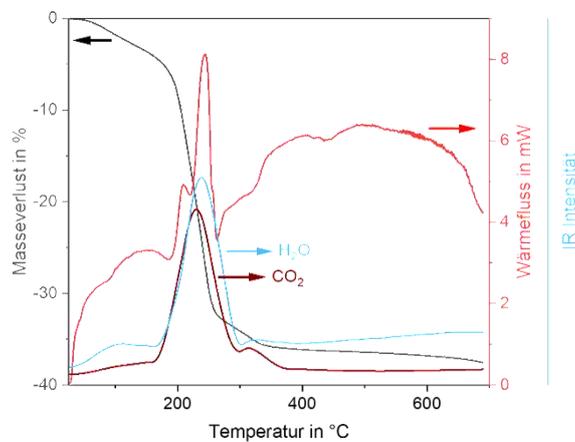


Abbildung 68: TG-DSC-FTIR Messungen bei direkter Reduktion des Cu/ZnO/MgO/Mn-Systems

8.3 Ergänzende Daten Silberkatalysatoren

8.3.1 TG-DSC Messungen

Ag/ZnO/Al₂O₃

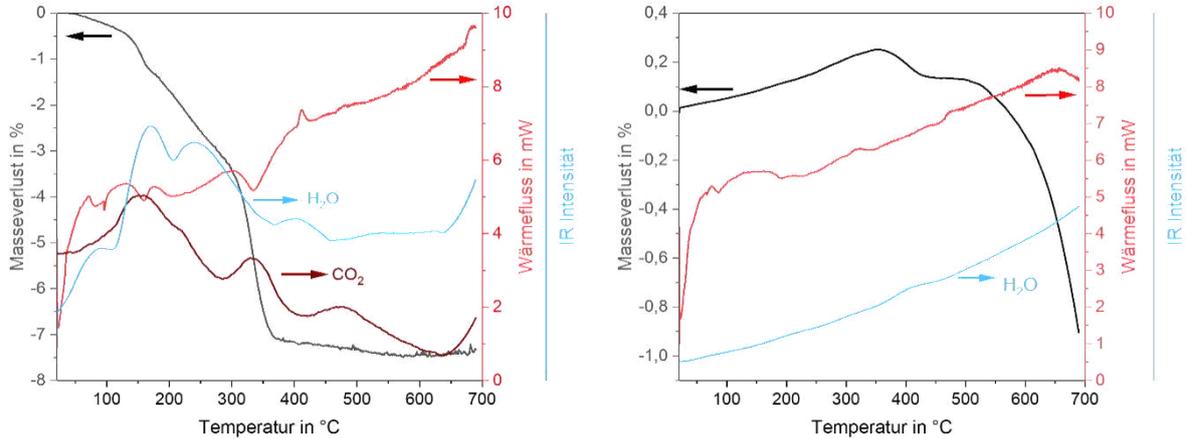


Abbildung 69: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/Al₂O₃ NaOH unter Argonstrom rechts) calciniertes Ag/ZnO/Al₂O₃ NaOH unter Wasserstoff-Argonstrom.

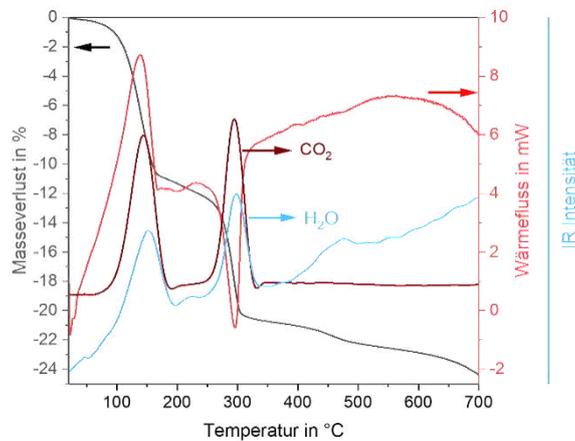


Abbildung 70: TG-DSC-FTIR Ag/ZnO/Al₂O₃ Na₂CO₃ unter Wasserstoff-Argonstrom.

Ag/ZnO/Al₂O₃/Mn

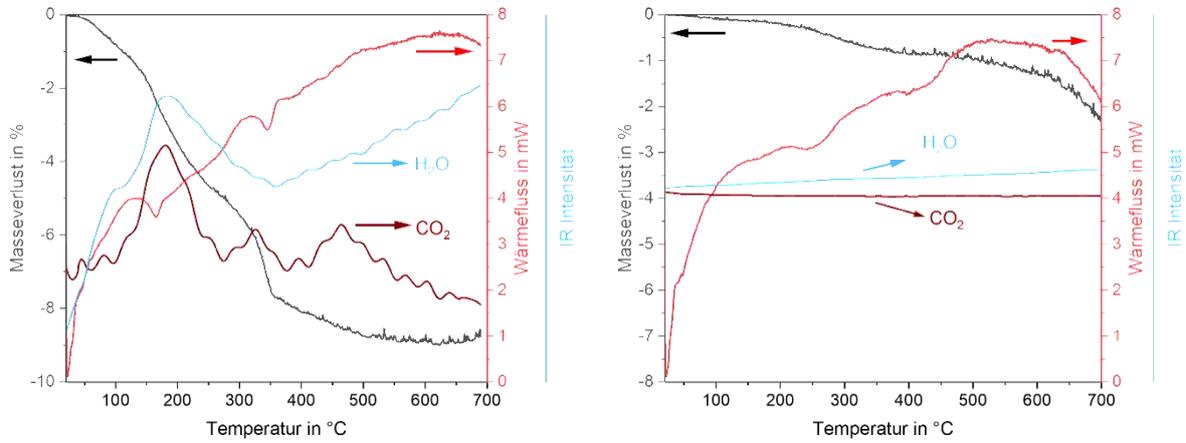


Abbildung 71: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/Al₂O₃/Mn NaOH unter Argonstrom rechts) calciniertes Ag/ZnO/Al₂O₃/Mn NaOH unter Wasserstoff-Argonstrom.

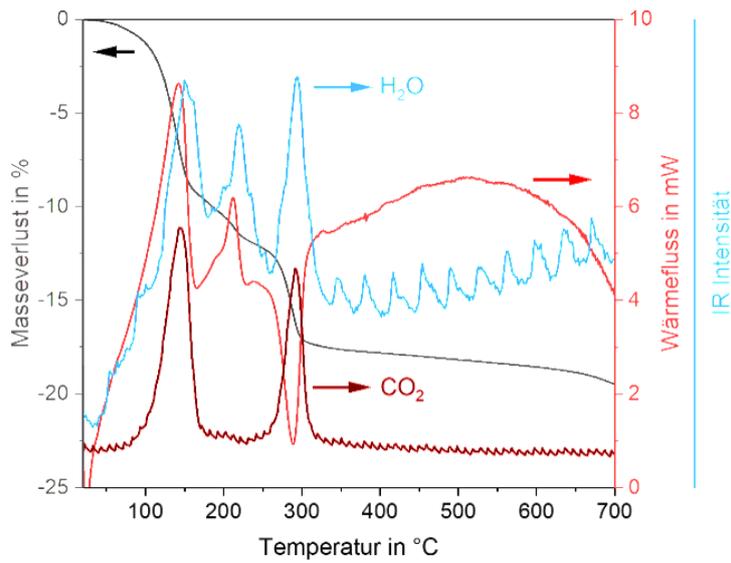


Abbildung 72: Abbildung 73: TG-DSC-FTIR Ag/ZnO/Al₂O₃/Mn Na₂CO₃ unter Wasserstoff-Argonstrom.

Ag/ZnO/MgO

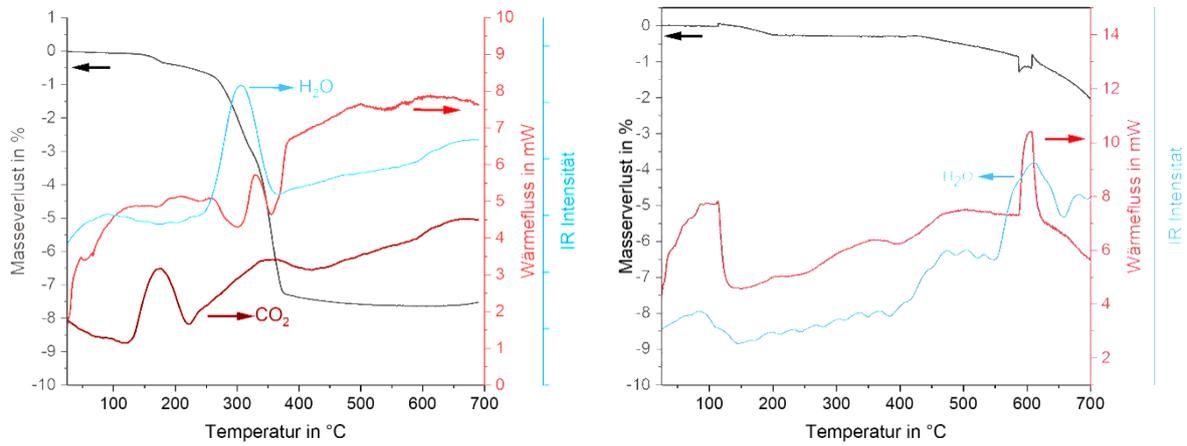


Abbildung 74: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/MgO_NaOH unter Argonstrom rechts) calciniertes Ag/ZnO/MgO_NaOH unter Wasserstoff-Argonstrom.

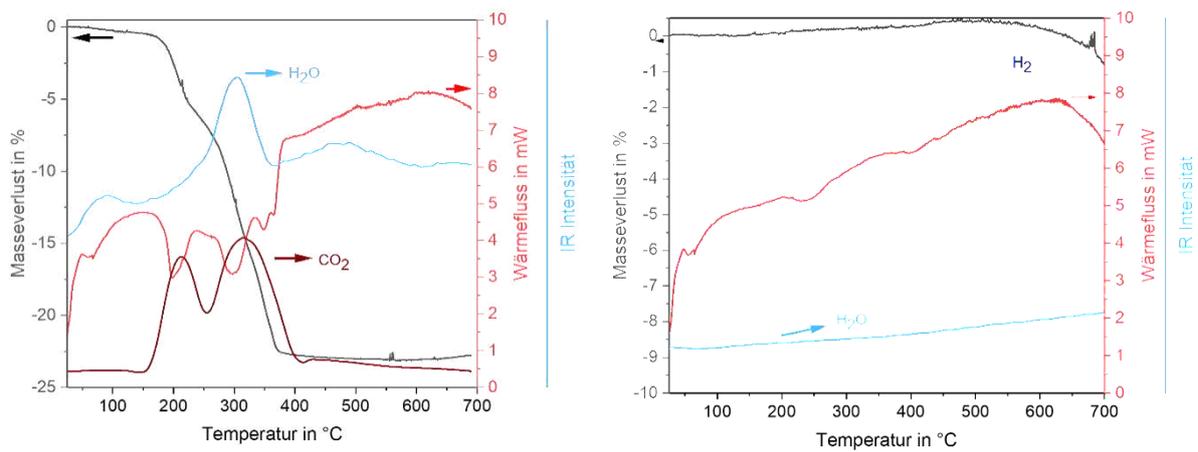


Abbildung 75: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/MgO_Na₂CO₃ unter Argonstrom rechts) calciniertes Ag/ZnO/MgO_Na₂CO₃ unter Wasserstoff-Argonstrom.

Ag/ZnO/MgO/Mn

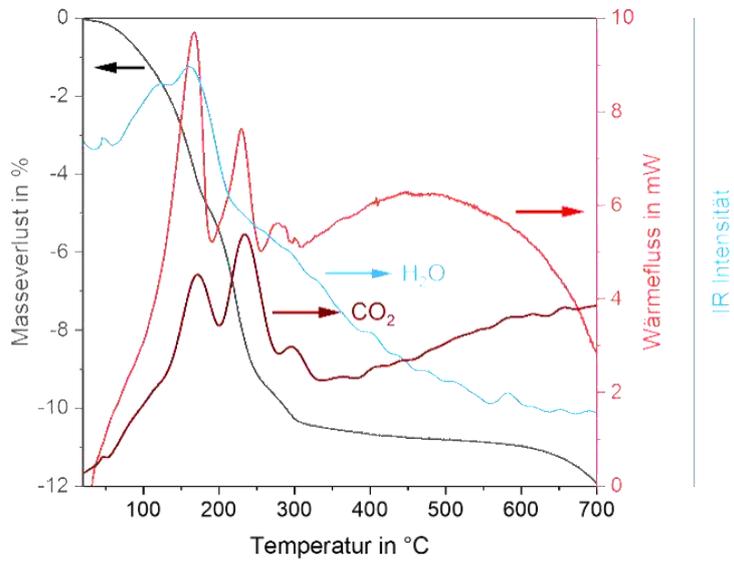


Abbildung 76: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/MgO/Mn_{NaOH} unter Wasserstoff-Argonstrom.

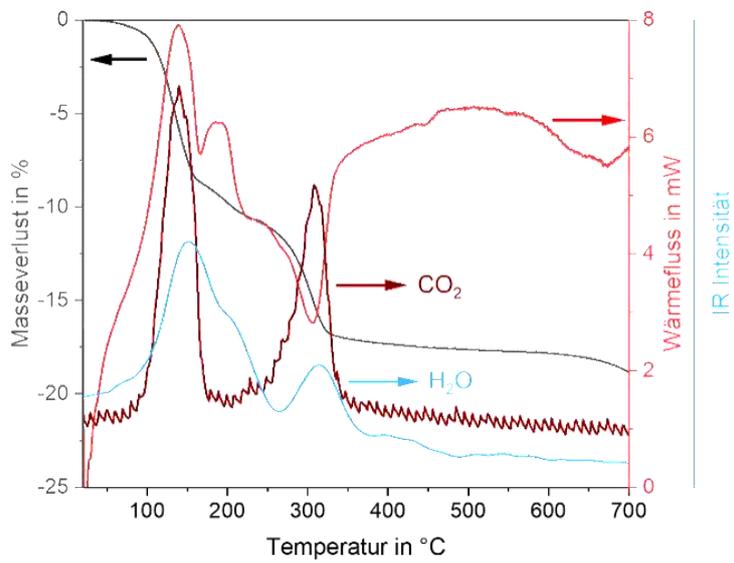


Abbildung 77: TG-DSC-FTIR links) Ag/ZnO/MgO/Mn_{Na₂CO₃} unter Wasserstoff-Argonstrom

8.3.2 Untersuchung der Zusammensetzung

Tabelle 22:

Katalysator		Ag	Zn	Al	Mg	Mn	
Ag/ZnO/Al ₂ O ₃	Ziel	60	30	10			
	NaOH	ICP-OES	60	31,1	8,9		
		EDX	49,5	37,1	13,3		
	Na ₂ CO ₃	ICP-OES	48,9	37,8	13,3		
		EDX	53,7	34,0	12,3		
	Ag/ZnO/Al ₂ O ₃ /Mn	Ziel	54	27		9	10
NaOH		ICP-OES	49,6	28,0	8,8		13,6
		EDX	51,9	29,0	9,3		9,8
Na ₂ CO ₃		ICP-OES	51,3	31,2	9,0		8,5
		EDX	39,5	39,4	12,0		9,1
Ag/ZnO/Mg		Ziel	60	30		10	
	NaOH	ICP-OES	57,9	31,8		10,2	
		EDX	62,1	23,6		14,3	
	Na ₂ CO ₃	ICP-OES	59,8	35,8		4,4	
		EDX	50,1	38,0		11,9	
	Ag/ZnO/MgO/Mn	Ziel	54	27		9	10
NaOH		ICP-OES	49,3	28,2		9,2	8,7
		EDX	40,9	34,3		14,5	10,3
Na ₂ CO ₃		ICP-OES	54,0	33,0	-	3,6	9,4
		EDX	47,4	36,0		5,9	10,7

8.3.3 XRD

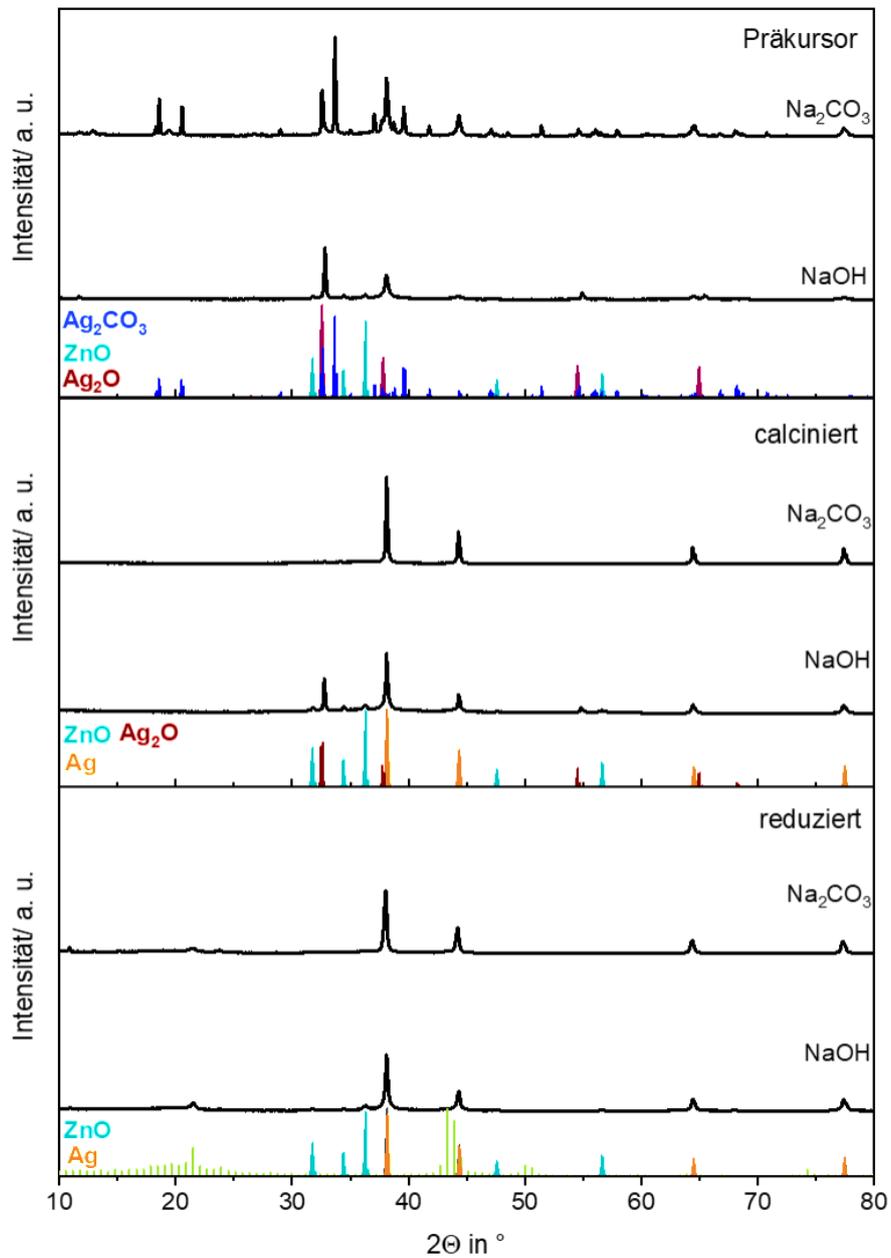


Abbildung 78: Pulverdiffraktogramme der Ag/ZnO/Al₂O₃/Mn-Präkursoren, Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren calciniert und Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren reduziert, gefällt mit Na₂CO₃ bzw. NaOH. Mit den Referenzreflexen von Ag₂CO₃ (blau, ICSD:281040), ZnO (türkis, ICSD: 57450), Ag₂O (braun, ICSD: 281041), Ag (orange, ICSD: 41690) und des Metalltellers mit Folie (grün).

Anhang

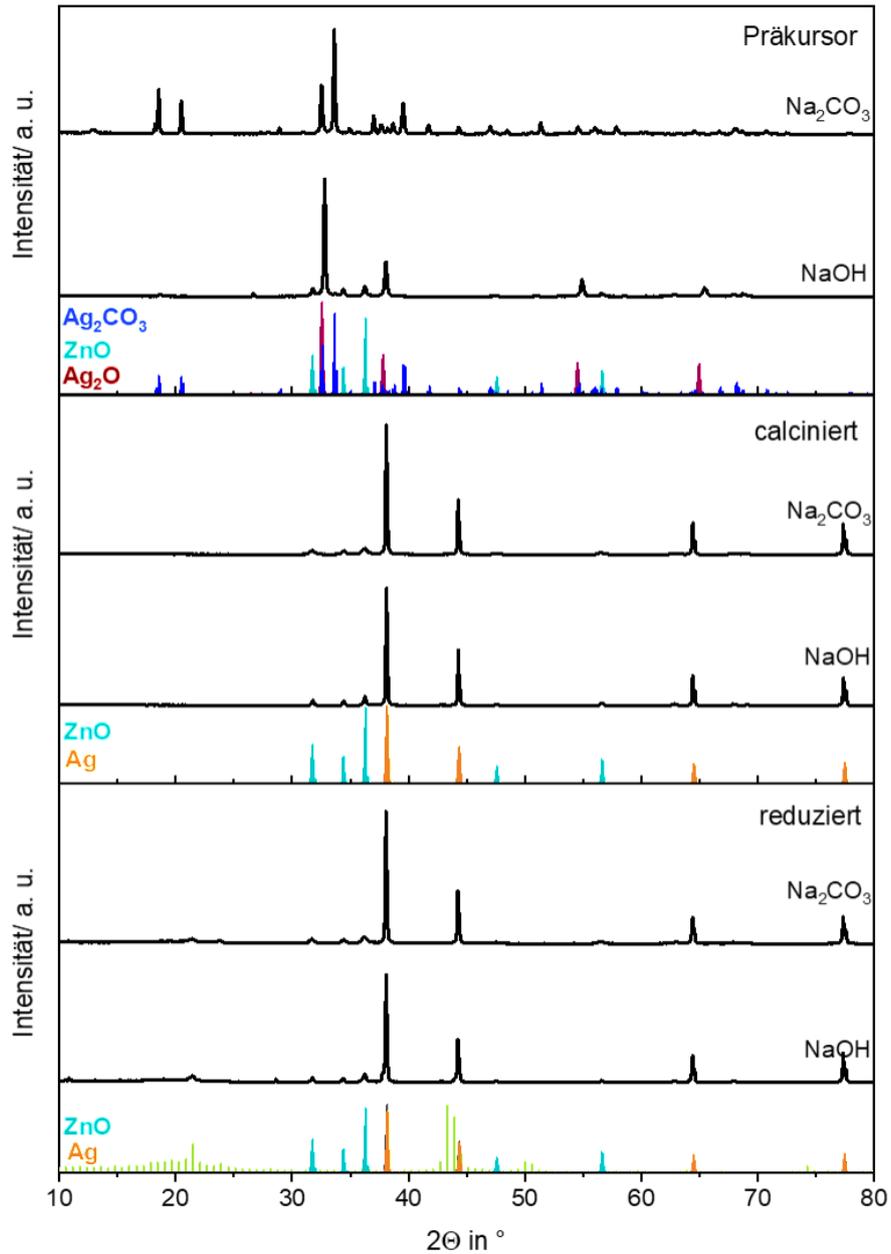


Abbildung 79: Pulverdiffraktogramme der Ag/ZnO/MgO-Präkursoren, Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren calciniert und Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren reduziert, gefällt mit Na₂CO₃ bzw. NaOH. Mit den Referenzreflexen von Ag₂CO₃ (blau, ICSD:281040), ZnO (türkis, ICSD: 57450), Ag₂O (braun, ICSD: 281041), Ag (orange, ICSD: 41690) und des Metalltellers mit Folie (grün).

Anhang

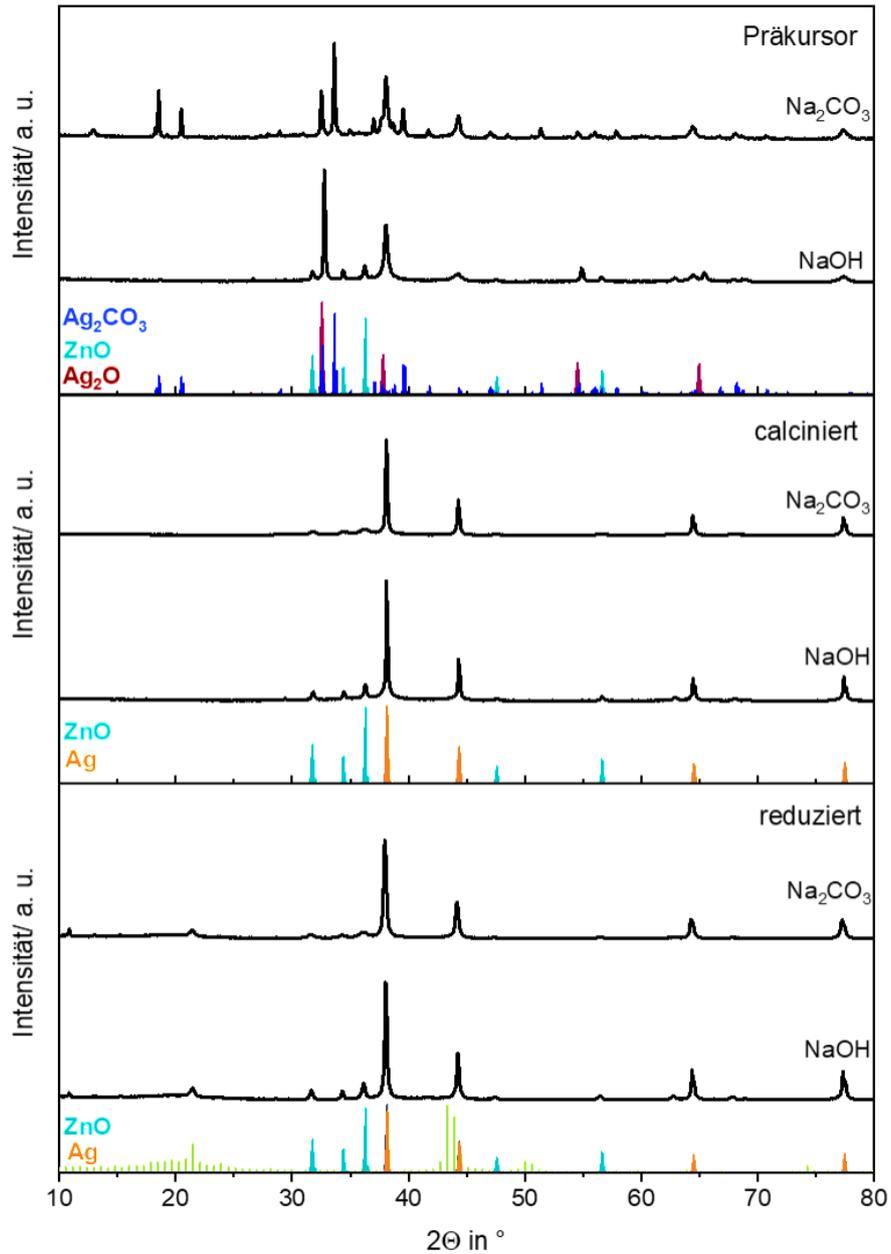


Abbildung 80: Pulverdiffraktogramme der Ag/ZnO/MgO/Mn-Präkursoren, Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren calciniert und Ag/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren reduziert, gefällt mit Na₂CO₃ bzw. NaOH. Mit den Referenzreflexen von Ag₂CO₃ (blau, ICSD:281040), ZnO (türkis, ICSD: 57450), Ag₂O (braun, ICSD: 281041), Ag (orange, ICSD: 41690) und des Metalltellers mit Folie (grün).

8.4 Ergänzende Daten Immobilisierung

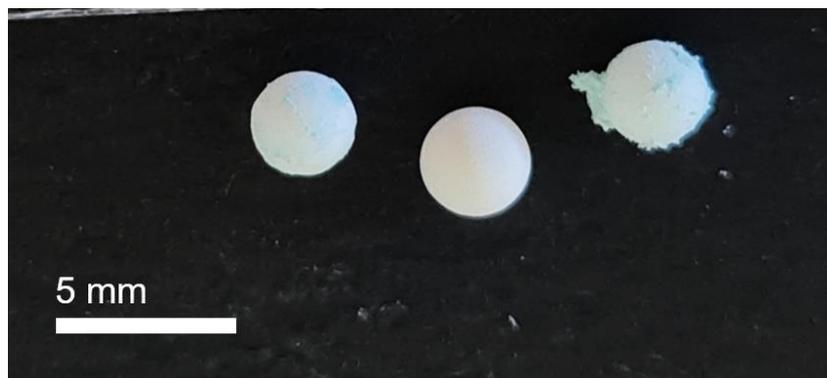


Abbildung 81: Aluminiumoxidträger links) mit hydrotalcitähnlichem Präkursor Mitte) unbehandelt und rechts) mit Präkursor gefällt mit der Methode nach Trifrió ohne vorherige Sättigung in der Metallsäzlösung.

8.5 CO₂-Umsätze der Versuche im KontReak

8.5.1 Gasphasenprozess

Tabelle 23: Zusammenfassung aller im Vorversuch zur CO₂-Hydrierung im kontinuierlichen Gasphasenprozess ermittelten Umsätze an CO₂ in %.

Temperatur in °C	Volumenstrom in ml/min	CO ₂ -Umsatz in % bei	
		60 bar	90 bar
120	200	1,4	0,6
	300	1,1	1,0
170	200	6,8	10,7
	300	5,2	8,5
185	200	10,4	17,1
	300	7,5	13,6
200	200	14,1	21,1
	300	11,0	18,0

8.5.2 In TPA

Tabelle 24: Zusammenfassung aller im Vorversuch zur CO₂-Hydrierung in TPA im kontinuierlichen Prozess ermittelten Umsätze an CO₂ in %.

Temperatur in °C	Volumenstrom in ml/min	CO ₂ -Umsatz in % bei	
		60 bar	90 bar
170	200	-	7,14
	300	4,7	6,1
185	200	-	10,0
	300	6,3	7,8
200	200	-	13,8
	300	8,5	11,2

8.5.3 Variierende Lösungsmittel bei 90 bar, 300 ml/min und 20 µl/min

Tabelle 25: Zusammenfassung der erzielten Umsätze an CO₂ in % bei der CO₂-Hydrierung im Dreiphasenprozess mit variierenden Lösungsmitteln und bei 170 °C, 185 °C und 200 °C.

Lösungsmittel	CO ₂ -Umsatz in % bei		
	170 °C	185 °C	200 °C
TEA	9,2	12,4	13,7
TPA	6,1	7,8	11,2
1-Hexanol	8,4	10,6	13,8
TPA/1-Hexanol	8,0	10,3	13,11
DEEA	9,1	13,0	13,3

8.6 Kalibrierungen des Gaschromatografen

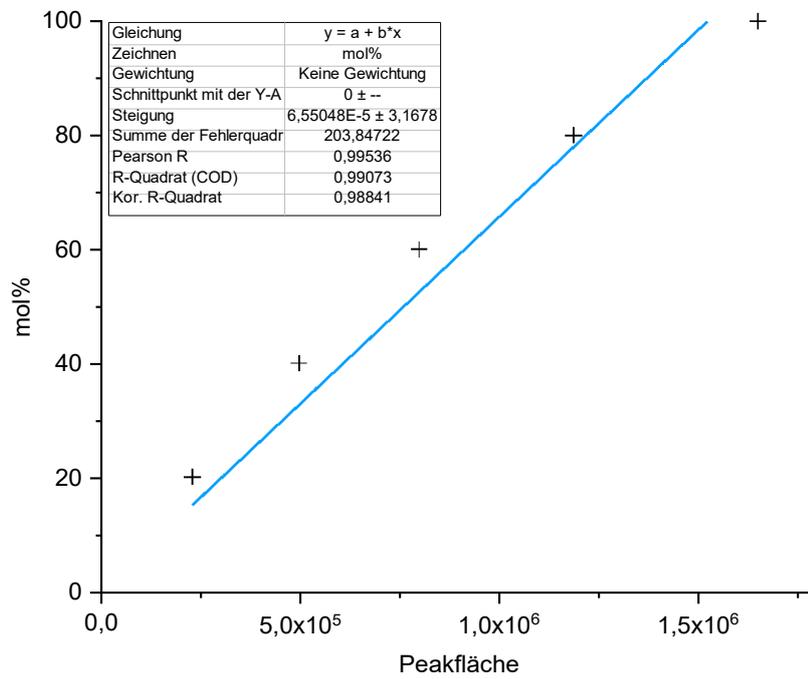


Abbildung 82: Kalibrierung für die Konzentration von H₂ in mol%, $c = 6,55 \cdot 10^{-5} \cdot a$

Anhang

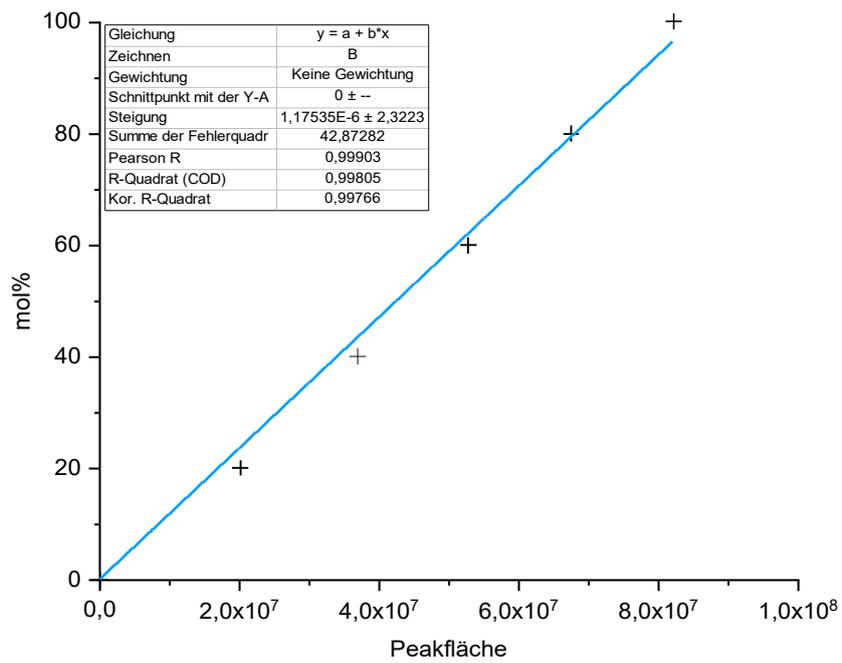


Abbildung 83: Kalibrierung für die Konzentration von Ar in mol%, $c = 1,17535 \cdot 10^{-6} \cdot a$

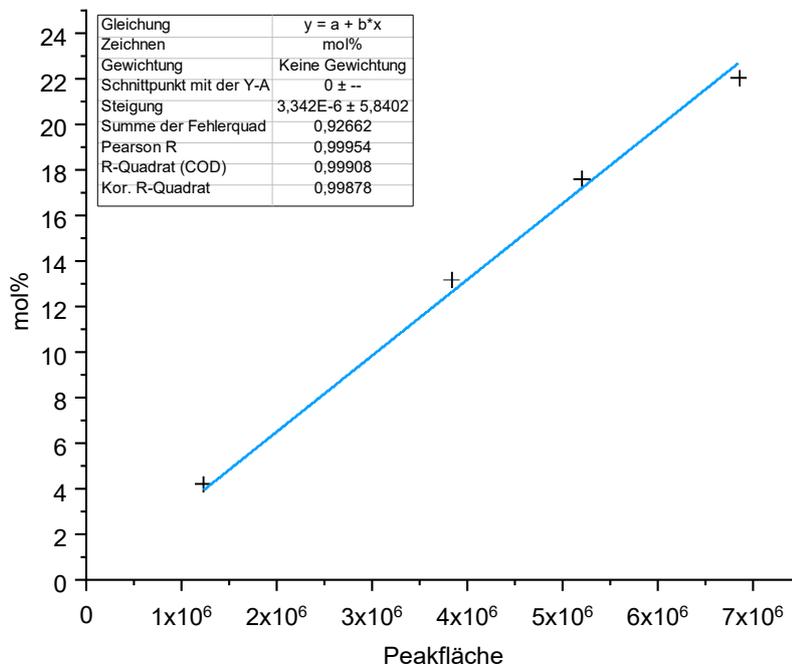


Abbildung 84: Kalibrierung für die Konzentration von CO₂ in mol%, $c = 3,342 \cdot 10^{-6} \cdot a$

Anhang

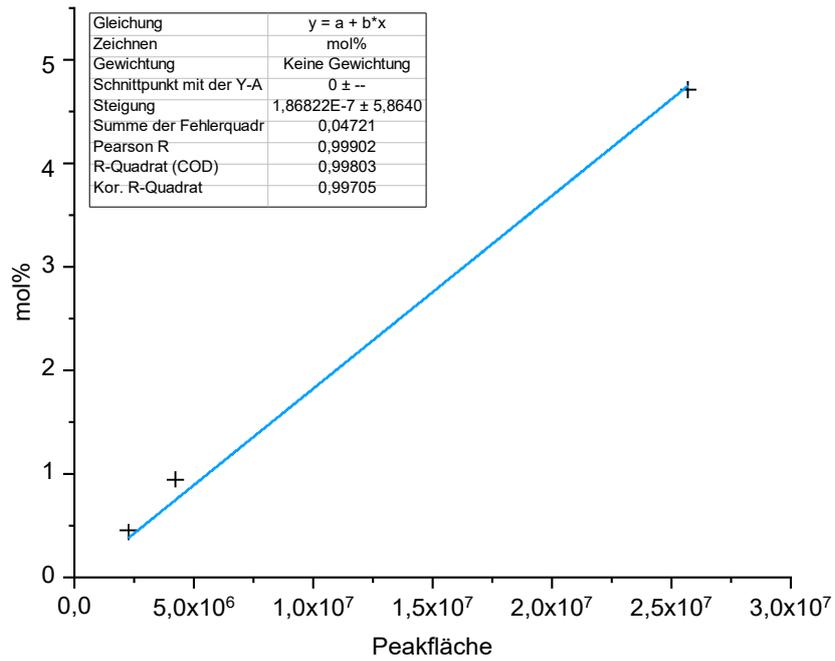


Abbildung 85: Kalibrierung für die Konzentration von Methanol in mol%, $c = 1,86822 \cdot 10^{-7} \cdot a$

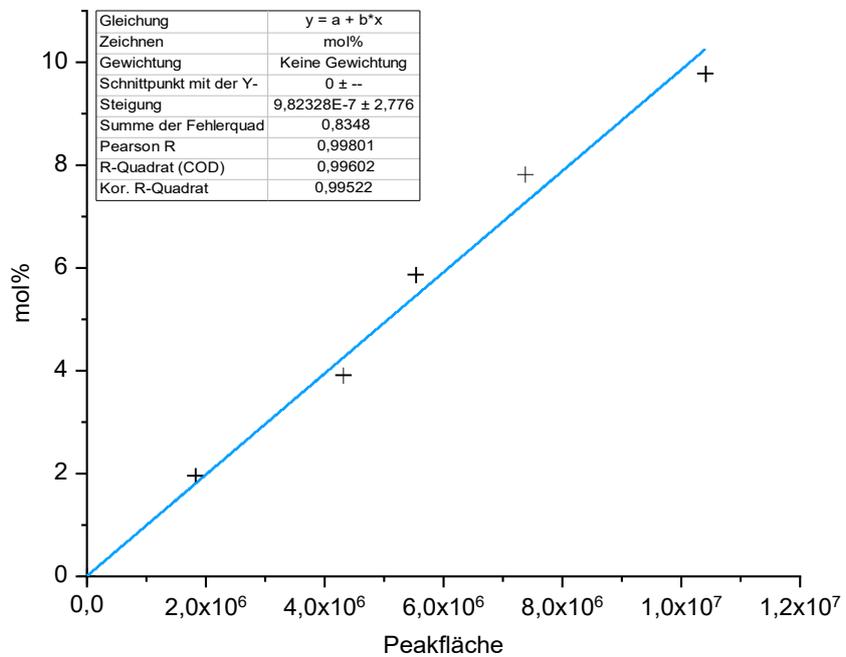


Abbildung 86: Kalibrierung für die Konzentration von CO in mol%, $c = 9,82328 \cdot 10^{-7} \cdot a$

Anhang

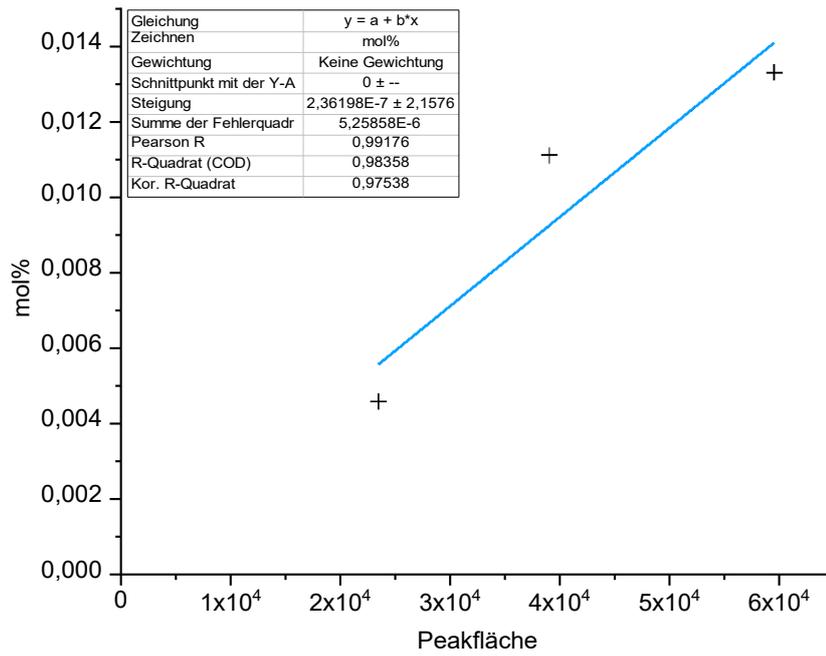


Abbildung 87: Kalibrierung für die Konzentration von H₂O in mol%, $c = 2,36198 \cdot 10^{-7} \cdot a$