



DE85770128

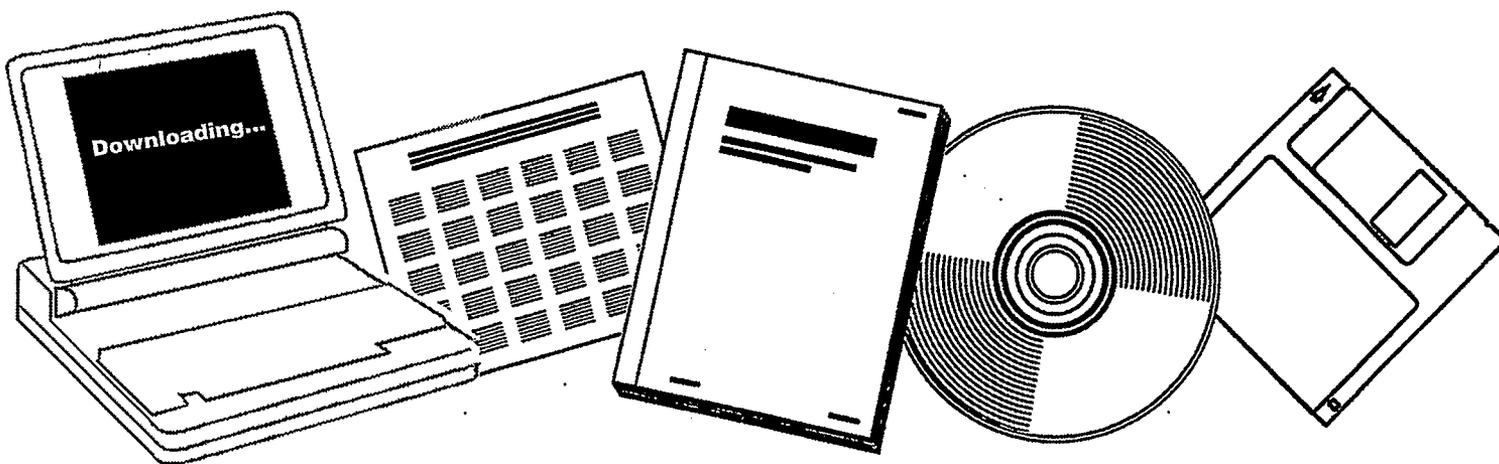
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

PRODUCTION AND PROPERTIES OF NICKEL CARRIER CATALYSTS

KARLSRUHE UNIV. (GERMANY, F.R.).
FAKULTAET FUER CHEMIEINGENIEURWESEN

21 JAN 1984



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

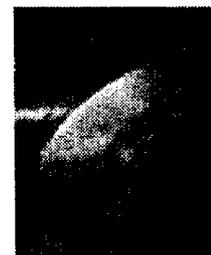
One Source. One Search. One Solution.

NTIS



Providing Permanent, Easy Access to U.S. Government Information

National Technical Information Service is the nation's largest repository and disseminator of government-initiated scientific, technical, engineering, and related business information. The NTIS collection includes almost 3,000,000 information products in a variety of formats: electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.



Search the NTIS Database from 1990 forward

NTIS has upgraded its bibliographic database system and has made all entries since 1990 searchable on www.ntis.gov. You now have access to information on more than 600,000 government research information products from this web site.

Link to Full Text Documents at Government Web Sites

Because many Government agencies have their most recent reports available on their own web site, we have added links directly to these reports. When available, you will see a link on the right side of the bibliographic screen.

Download Publications (1997 - Present)

NTIS can now provides the full text of reports as downloadable PDF files. This means that when an agency stops maintaining a report on the web, NTIS will offer a downloadable version. There is a nominal fee for each download for most publications.

For more information visit our website:

www.ntis.gov



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

NP--5770128

DE85 770128

HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN
VON
NICKELTRÄGERKATALYSATOREN

MASTER

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
von der Fakultät für Chemieingenieurwesen
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.Ing. Rudolf Kirch

aus

Landau/Pfalz

Tag des Kolloquiums: 21. Januar 1984

Referent: Prof.Dr.rer.nat. L. Riekert

Koreferent: Prof.Dr.rer.nat. K. Hedden

NOTICE
PORTIONS OF THIS REPORT ARE ILLEGIBLE.
It has been reproduced from the best
available copy to permit the broadest
possible availability.

	<u>Seite</u>
5. KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN DER KONTAKTE	63
5.1 Bilanzräume heterogen katalysierter Reaktionen	63
5.2 Die Hydrierung von CO ₂ und CO	67
5.2.1 Literaturübersicht	68
5.2.1.1 Mechanismus und Kinetik der CO ₂ - und CO-Hydrierung	68
5.2.1.2 Desaktivierung und unerwünschte Nebenreaktionen	70
5.2.2 Wahl der Reaktionsbedingungen	72
5.2.3 Meßmethode	73
5.3 Ergebnisse	80
5.3.1 Einfluß des Vorläufers	80
5.3.2 Einfluß des Trägers	83
5.3.3 Einfluß der Endtemperatur der Reduktion	87
5.3.4 Vergleich von Imprägnier-, Fällungs- und Vollkatalysatoren	92
5.4 Diskussion der Ergebnisse	95
6. ZUSAMMENFASSUNG	105
7. LITERATURVERZEICHNIS	108
8. ANHANG	117
8.1 Beschreibung der Apparatur und Meßmethoden	117
8.1.1 Volumetrische Apparatur	117
8.1.1.1 Bestimmung der N ₂ -sorptionskapazität	119
8.1.1.2 Bestimmung der chemisorbierten Wasserstoffmenge bei Sättigung	120
8.1.2 Meßmethoden für Porenradienverteilung, Dichte, Porosität und Druckfestigkeit	122
8.1.3 Bestimmung der Beladung mit Nickel	123
8.1.4 Thermogravimetrische Apparatur	123
8.1.5 Apparatur zur temperaturprogrammierten Reduktion (TPR)	124
8.1.6 Anlage zur Hydrierung von CO ₂ und CO	125
8.2 Mathematische Herleitung der Gleichungen zur Bestimmung von intrinsischen und kornspezifischen Katalysatorgrößen	128
8.3 Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten	138
8.4 Liste der verwendeten Symbole	140
8.5 Meßdaten	144

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1980 bis 1982 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) im Rahmen des Forschungsvorhabens AIF 4535.

Herrn Prof. Dr. L. Riekert möchte ich für die Stellung des Themas, die wohlwollende Förderung und kritische Durchsicht der Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. K. Hedden danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Ing. M. Kotter bin ich für die anregenden und hilfreichen Gespräche dankbar; gleichfalls allen Mitarbeitern und Kollegen, die in irgend einer Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ing. Fritz Weyland für die freundschaftliche Zusammenarbeit und für die gemeinsame Zeit in Karlsruhe.

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG	1
2. PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	4
3. HERSTELLUNG VON NICKELTRÄGERKATALYSATOREN	7
3.1 Literaturübersicht	7
3.1.1 Träger und Verfahren zum Einbringen der aktiven Komponente	7
3.1.2 Reduktion der Nickelvorläufer	10
3.1.3 Katalytische Eigenschaften von fein verteiltem Nickel auf Trägern	13
3.2 Präparation der Katalysatoren	16
3.2.1 Herstellung und Eigenschaften der Träger	17
3.2.2 Einbringen der Nickelvorläufer in die poröse Trägerstruktur	22
3.2.3 Thermische Zersetzung der Nickelsalze zu NiO	24
3.2.4 Reduktion der Nickelvorläufer zum Metall	27
3.3 Versuchsplan	29
4. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER KONTAKTE	30
4.1 Reduktionsverhalten von Nickeloxid auf Trägern	30
4.1.1 Bestimmung eines Reduktionsgrads	30
4.1.2 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)	32
4.2 Bestimmung der freien Nickeloberfläche	36
4.2.1 Meßgrößen und -vorschriften zur Bestimmung der freien Oberfläche, Dispersion und Kristallitgröße des Nickels	36
4.2.2 Voraussetzungen der Beobachtung der Entwicklung freier Nickeloberflächen	39
4.2.3 Ergebnisse	42
4.2.3.1 Einfluß der Temperatur und Dauer der Reduktion	42
4.2.3.2 Einfluß des Katalysatorvorläufers	45
4.2.3.3 Einfluß des Trägers	47
4.2.3.4 Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit bei der Reduktion	49
4.2.3.5 Vergleich von Tränk-, Fällungs- und Vollkatalysatoren	50
4.2.4 Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse	52
4.3 Diskussion der Ergebnisse	54

1. EINLEITUNG

Die Gestaltung chemischer Verfahren hängt häufig von den dabei verwendeten Katalysatoren ab. Aktivität und Selektivität der Katalysatoren bestimmen die der Reaktion vor- und nachgeschalteten Verfahrensstufen und damit den erforderlichen Rohstoff- und Energieaufwand.

Da die funktionalen Katalysatoreigenschaften von der chemischen Zusammensetzung und Struktur der Kontakte abhängen, diese aber in direktem Zusammenhang mit den physikalischen und chemischen Vorgängen bei der Herstellung stehen, werden die Kosten und Qualität der Katalysatoren durch die Verfahrensvariablen des Herstellungsprozesses bestimmt.

Ohne Kenntnis der Zusammenhänge, wie Verteilung und Dispersion der aktiven Komponente sowie Porenmorphologie der Kontakte durch Herstellungsmethoden beeinflussbar werden, ist in jedem Einzelfall erforderlich, einen Katalysator empirisch zu entwickeln oder zu verbessern. Anderenfalls wird es dagegen möglich sein, Katalysatoren entsprechend ihrem Verwendungszweck aufgrund erkennbarer physikalischer Zusammenhänge gezielt zu präparieren.

Eine Möglichkeit poröse Katalysatoren herzustellen, in deren Porenraum das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der aktiven Komponente möglichst groß wird, ist die Verformung der katalytisch wirksamen Komponente oder deren Vorstufe zu Formkörpern. Eine andere Methode beruht auf der Kompaktierung des getrockneten Pulvers einer durch Fällung hergestellten Aktivkomponentenverbindung /1,2/. Aus beiden Verfahren resultieren Katalysatoren, deren Bruchfestigkeit und innerer geometrischer Aufbau nur in begrenztem Ausmaß, zum Beispiel durch Zusätze von Oxiden oder Veränderung der Kompaktierbedingungen beeinflussbar werden.

Die Forderung nach hoher Stabilität der porösen Struktur mit großer Abriebfestigkeit ist besonders in Wirbelschichtreaktoren wichtig, wo aufgrund der Betriebsweise der Wärme- und Stofftransport zum Kontakt begünstigt ist, der Katalysator jedoch mechanisch stark beansprucht wird. Häufig sind auch in Festbettreaktoren Festigkeiten erforderlich, die mit Voll- oder Fällungskatalysatoren nicht zu erreichen sind. Ein weiterer Nachteil solcher Kontakte ist die begrenzte Möglichkeit der Beeinflussung von Porenmorphologie und lokaler Dispersion der aktiven Phase oder der Anreicherung der katalytisch wirksamen Substanz in inneren oder äußeren Schichten der porösen Struktur. Nach dem heutigen Stand des Wissens bestimmen gerade diese Eigenschaften die Selektivität der Katalysatoren /3/.

Bei Trägerkatalysatoren ist es möglich, das Herstellungsverfahren so zu gestalten, daß die aktive Komponente in unterschiedlicher Verteilung innerhalb der porösen, mechanisch stabilen Trägerstruktur vorliegen kann. Dazu wird i. a. durch die Methode der Tauchimprägnierung oder Fällung im Porenraum der sogenannte Katalysatorvorläufer zunächst in einen keramischen Träger eingebracht, im nachfolgenden Verfahrensschritt getrocknet und schließlich durch eine chemische Reaktion in die Aktivkomponente übergeführt /4/.

Bei zahlreichen technischen Verfahren zur katalytischen Übertragung von Wasserstoff werden Katalysatoren verwendet, die in einem keramischen Träger dispergiertes Nickel enthalten. Beispiele für den Einsatz solcher Kontakte sind das Dampfreformieren von Erdgas oder Naphtha und die Methanisierung von CO und CO₂ bei der Herstellung von Synthesegas oder Erdgas-Tauschgas (SNG). Die Wirksamkeit und Qualität der dort eingesetzten Kontakte werden durch die Morphologie des Porensystems, dessen

mechanische Stabilität sowie die Verteilung des Metalls darin bestimmt. Es ist daher erforderlich bei der Herstellung den Verfahrensweg so zu wählen, daß in einem hinreichend bruchfesten Träger die wirksame Nickeloberfläche bei gegebener Nickelmenge möglichst hoch wird, diese unter Betriebsbedingungen aber auch erhalten bleibt und für die umzusetzenden Stoffe gut zugänglich ist.

Die vorliegende Arbeit wird versuchen, einen Beitrag zur Optimierung des Verfahrens zur Herstellung solcher Trägerkatalysatoren mit Nickel als aktiver Komponente zu leisten. Sie wird die Auswirkungen der Parameter des Herstellungsverfahrens auf die physikalischen und katalytischen Eigenschaften der Kontakte untersuchen und daraus Hinweise ableiten, wie das Herstellungsverfahren einzurichten ist, um eine möglichst hohe katalytische Aktivität für Wasserstoffübertragungsreaktionen (Hydrierungen) zu erzielen.

2. PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Das Problem bei der Herstellung technisch interessanter Nickelträgerkatalysatoren gliedert sich in zwei Teile. Erstens in das Herstellen mechanisch stabiler Formkörper mit gut zugänglicher Porenstruktur. Zweitens in das Einbringen einer Nickelverbindung in den Porenraum des Trägers, die dort während des Trocknens auskristallisiert und aus der direkt oder nach der thermischen Zersetzung in Nickeloxid das Metall durch Reduktion mit Wasserstoff gebildet wird.

Zur Herstellung der Träger eignen sich Extrusions- oder Aufbaugranulationsverfahren, bei denen pulverförmige, anorganische Stoffe mit sublimierbaren Zusätzen vermischt und durch Lösungen von Feststoffbrückenbildnersalzen verbunden werden. Es entstehen dabei feuchte Formkörper, deren Struktur durch die Einsatzstoffe sowie die Variablen des Extrudier- oder Pelletisierschritts und der thermischen Nachbehandlung beeinflusst werden können. Die Morphologie poröser Träger ist bei solchen Verfahren in weiten Grenzen steuerbar /5,6,7/.

Zum Einbringen der aktiven Komponente in die Poren des vorgeformten Trägers wird i. a. der Träger mit der Lösung eines Nickelsalzes getränkt und danach das Lösungsmittel durch Trocknen aus der porösen Struktur entfernt. Der Nickelvorläufer verbleibt dabei im Trägerporenraum und wird, eventuell nach Zersetzung zum Oxid in einem vorgeschalteten Kalzinierungsschritt, mit Wasserstoff zum Nickel reduziert.

Beim Imprägnier- und Trocknungsvorgang finden innerhalb des dreidimensionalen Trägerporennetzwerks unterschiedliche sich gegenseitig beeinflussende Adsorptions- und Diffusionsvorgänge sowie Strömungen unter Einwirkung von Kapillarkräften statt. Daraus resultiert häufig eine un-

gleichmäßige räumliche Verteilung des Nickelvorläufers und des im Reduktionsschritt gebildeten Metalls. Da der Verteilungs- und Dispersionsgrad des Nickels die katalytischen Eigenschaften des Metallkontakts bestimmen, ist es nützlich zu wissen, in welchem Ausmaß die kontrollierbaren Variablen des Herstellungsverfahrens die Ausbildung von fein verteiltem Nickel beeinflussen. Dabei sind neben der chemischen Zusammensetzung und porösen Struktur des Trägers auch die chemische Natur des Nickelvorläufers, die Methode wie dieser in den Trägerporenraum eingebracht wird sowie die Bedingungen, wie dieser zum Oxid zersetzt bzw. zum Metall reduziert wird, in Grenzen variierbar. Schließlich ist von Interesse, zu wissen, ob die entstandene Nickeloberfläche in verschiedenen Trägern unterschiedliches Verhalten zeigt, d. h., inwieweit die Bedingungen der Reduktion des Vorläufers nicht nur die Metalldispersion im Kontakt sondern auch die von Stofftransportwiderständen unbeeinflussten katalytischen Eigenschaften der resultierenden Nickelkristallite bestimmen.

Zur Klärung dieser Fragen wurde eine Vielzahl von Nickelträgerkatalysatoren hergestellt und die Metalloberflächen in diesen Katalysatoren durch Chemisorption von Wasserstoff bestimmt.

Zur Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften wurde die Kinetik der Hydrierung von CO_2 und CO an diesen Kontakten untersucht. Die Hydrierung von CO_2 läßt sich durch ein Reaktionsschema beschreiben, bei dem CO als Zwischenprodukt auftritt /8/.

Man kann dabei also sowohl eine Aktivität als auch eine Selektivität des Kontaktkorns bzw. der Aktivkomponente beobachten. Sofern die Reaktionsgeschwindigkeiten aller Teilreaktionen stets der Nickeloberfläche proportional sind, sonst aber von der Struktur nicht abhängen, wird das deduktive Vorgehen bei der Katalysatorherstellung einfach.

aktiven Komponente ließe sich dann der Einfluß der Morphologie des Kontakts auf die makrokinetische Aktivität und Selektivität vorhersagen. Dem deduktiven Vorgehen sind allerdings Grenzen gesetzt, wenn die aktive Komponente bei einem Verfahrensschritt in ihrer chemischen Natur beeinflusst wird, d.h. wenn das Herstellungsverfahren die katalytischen Eigenschaften der Nickelkristallite bestimmt. Das empirische Herausfinden der für die jeweilige chemische Umsetzung günstigsten Herstellungsfolge ist dann unumgänglich.

Die vorliegende Arbeit hat daher zum Ziel folgende Fragen zu klären:

1. Durch welche Verfahrensparameter wird die Kinetik der Reduktion von Nickeloxid auf Trägern und damit die Entstehung und Ausbildung der für Wasserstoff zugänglichen Nickeloberfläche bestimmt?
2. Welche Metalloberflächen können mit unterschiedlichen keramischen Trägern und Nickelvorläufern durch unterschiedliche reduzierende Behandlung erzielt werden?
3. Können die Variablen des Herstellungsverfahrens die von Stofftransportwiderständen unabhängigen katalytischen Eigenschaften der resultierenden Nickelkristallite verändern?
4. Wie ist das Herstellungsverfahren eines Nickelträgerkatalysators einzurichten, um eine möglichst hohe katalytische Aktivität bei der Hydrierung von CO_2 bzw. CO zu Methan oder von CO_2 zu CO und H_2O zu erzielen?

3. HERSTELLUNG VON NICKELTRÄGERKATALYSATOREN

3.1 Literaturübersicht

Zur Herstellung eines Trägerkatalysators mit Nickel als aktiver Komponente wird ein poröser Al_2O_3 - oder SiO_2 -Träger mit einer Nickelsalzlösung getränkt, die überschüssige Lösung abgeschüttet, abdekantiert oder abfiltriert und im nachfolgenden Trocknungsschritt das Lösungsmittel aus der porösen Struktur entfernt. Der im Porenraum zurückbleibende sogenannte Katalysatorvorläufer wird dann entweder direkt oder nach der thermischen Zersetzung des Salzes zu Nickeloxid durch Reduktion mit Wasserstoff zum metallischen Nickel umgewandelt.

Es ist zu erwarten, daß die Bedingungen aller Schritte des Herstellungsverfahrens den Dispersions- und Verteilungsgrad des Nickels, d.h. die pro Volumeneinheit des Metalls bzw. Kontakts entstandene Nickeloberfläche und deren katalytische Wirksamkeit beeinflussen können.

In der Literatur sind zahlreiche Beobachtungen beschrieben, die jede für sich jeweils nur einen Teilaspekt der Präparation und deren Auswirkung beschreiben. Bei der Herstellung eines Nickelträgerkatalysators ist notwendigerweise die Gesamtheit aller Verfahrensschritte in Betracht zu ziehen.

3.1.1 Träger und Verfahren zum Einbringen der aktiven Komponente

Poröse Träger werden hauptsächlich durch Pelletieren /9,10/ oder durch Strangpressen /11/ hergestellt. Für den Zusammenhalt der pulverförmigen Primärteilchen sind Flüssigkeitsbrücken verantwortlich, die sich nach der Trocknung in Feststoffbrücken, bei hohen Temperaturen in Oxidbrücken des verwendeten Materials umwandeln. Durch Variation der chemischen Natur und Teilchengrößenverteilung des eingesetzten Feststoffs sowie durch sublimierbare Zusätze wird

es möglich, die Porosität, die Form und Größenverteilung der Poren sowie die Art und Weise ihrer Verknüpfung also die sogenannte Porenmorphologie des Porenraums zu beeinflussen. Bei der thermischen Nachbehandlung unterliegen die Formkörper unter Umständen einer Phasenumwandlung, über deren Kinetik wenig bekannt ist und die mit der Veränderung des ursprünglichen geometrischen Aufbaus der Trägerstruktur gekoppelt ist /5,6/.

Die Herstellung oder Auswahl des keramischen Trägers kann in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung sein. Einerseits bestimmt die Porenmorphologie die mögliche geometrische Struktur der aktiven Komponente und deren Zugänglichkeit /12/. Andererseits kann die chemische Zusammensetzung des Trägermaterials die Natur und katalytischen Eigenschaften der darauf fein verteilten Aktivkomponente verändern. Bei der CO-Hydrierung wurde unter sonst gleichen Bedingungen für Nickel auf TiO_2 gegenüber Nickel auf anderen keramischen Trägern eine signifikant unterschiedliche Hydrieraktivität und Produktverteilung beobachtet /13,14/.

Bei der Herstellung von Tränkkatalysatoren kann die Festkörperoberfläche des Trägers mit der Imprägnierlösung in Wechselwirkung treten. Dies ist stets dann zu erwarten, wenn die Trägeroberfläche gegenüber der Lösung geladen ist. Die Anreicherung des Katalysatorvorläufers in den Randschichten des porösen Trägers ist immer dann möglich, wenn das gelöste Vorläufersalz an den Porenwänden des Trägers durch Adsorption gebunden oder durch Ionenaustausch lokalisiert wird /15,16/. Erst durch länger dauernden Kontakt mit der Tränklösung wird bei Trägern mit hoher innerer Oberfläche eine räumlich gleichmäßige Beladung des porösen Korns bei gleichzeitiger Anreicherung des adsorbierten Ions gegenüber der überstehenden Lösung erreicht /17/.

Bei Trägern die das gelöste Nickelsalz nur zum Teil oder überhaupt nicht immobilisieren, kann die aktive Komponente

bzw. ihr Vorläufer während der Trocknung in Richtung der äußeren Kornoberfläche transportiert werden und dort auskristallisieren /18,19,20,21/. Das Entstehen einer ungleichmäßigen Verteilung des Katalysatorvorläufers kann in diesem Fall durch eine hohe Trocknungsgeschwindigkeit oder durch eine erhöhte Viskosität der Tränklösung weitgehend verhindert werden /22,23,24/.

Das im Trocknungsschritt in den Trägerporen auskristallisierte Nickelsalz, häufig Nickelnitrat, läßt sich durch Kalzination in Luft oder Inertgas bei Temperaturen oberhalb 550 K zu Nickeloxid zersetzen. Es ist zu erwarten, daß danach der resultierende zweite Vorläufer des Nickels in einer weitaus feineren und gleichmäßigeren Verteilung vorliegt wie das ursprüngliche Nickelsalz /24/. Es ist außerdem möglich, daß sich beim Kalzinierungsschritt zwischen Vorläufer und nicht inertem Trägermaterialien aus Al_2O_3 oder SiO_2 ternäre Oxide (z.B. $NiAl_2O_4$, $NiSiO_3$) bilden, die im Reduktionsschritt nicht oder schwerer zu reduzieren sind als das Nickelsalz oder das Nickeloxid /25,26,27/. Das Ausmaß der Bildung dieser ternären Oxide und damit der Grad der Reduktionshemmung hängt von den Bedingungen der Herstellung der Katalysatorvorstufe ab und wird bei inertem Trägern (z.B. $\alpha-Al_2O_3$) nicht beobachtet /28,29/.

Je nach dem verwendeten Trägermaterial liegt das Nickeloxid in der zweiten Vorstufe des Katalysators entweder im Porenraum fein verteilt vor oder es ist in Form eines ternären Oxids mit dem Festkörper verbunden.

Außer durch Tauchimprägnierung können Katalysatorvorläufer in fein verteilter Form in der porösen Struktur eines keramischen Trägers dadurch dargestellt werden, daß der Vorläufer als Hydroxid oder in einer anderen Verbindungsform im Trägerporenraum ausgefällt wird. So kann durch Veränderung des pH-Werts aus einer in den Poren des Trägers vor-

Aus einer Lösung von Nickelnitrat und Harnstoff kann durch Hydrolyse bei etwa 360 K annähernd monodisperses $\text{Ni}(\text{OH})_2$ homogen ausgefällt werden, aus dem nach der Reduktion sehr kleine, einheitliche und sinterungsbeständige Nickelkristallite entstehen /31,32/. Aus einer in den Poren von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägern befindlichen ammoniakalischen Nickelnitratlösung läßt sich durch Einleiten von CO_2 in die überstehende Lösung bei etwa 350 K eine Nickelverbindung ausfällen, aus der nach der Reduktion Metallkristallite resultieren, die hohe thermische Stabilität zeigen /33/. Diese i.a. als 'deposition precipitation' bezeichnete Methode zum Einbringen des Katalysatorvorläufers ist jedoch verfahrenstechnisch weitaus aufwendiger als die einfachen Tränkverfahren, was bei der Beurteilung solcher Kontakte als Kriterium herangezogen werden sollte.

3.1.2 Reduktion der Nickelvorläufer zum Metall

Die Reduktion von auf keramischen Trägern verteiltem Nickel im Wasserstoffstrom ist bei Normaldruck gegenüber der Reduktion von reinem Nickeloxid gehemmt /27,34/. Die Reduzierbarkeit, d.h. der Beginn und das Fortschreiten der Umwandlung zum Metall wird vom Herstellungsverfahren der Vorstufe und durch die Zusammensetzung des Trägermaterials beeinflusst; sie ist bei Trägern aus SiO_2 besser als bei Al_2O_3 /35,36,37/. Auf beiden Materialien setzt die Nickeloxidreduktion zwischen 500 und 550 K ein /25,26/, wobei nach etwa 30 Minuten ein nahezu konstant bleibender Reduktionsgrad erreicht wird, der mit der Temperatur zunimmt /38,39/. Zur vollständigen Reduktion des auf solchen Trägern verteilten freien Nickeloxids sind im Wasserstoffstrom unabhängig vom verwendeten Material Temperaturen über 750 K, für die Metallbildung aus den im Kalzinierungsschritt mit nicht inerten Festkörperoberflächen entstandenen ternären Oxide teilweise sogar Temperaturen über 900 K erforderlich /25,27,29,39/.

Die Kinetik der Reduktion von Nickeloxid auf Trägern wird in ähnlicher Weise durch die Bildung von Keimen metallischen Nickels kontrolliert wie dies bereits von Dalmon /40/ für reines Nickeloxid diskutiert wurde. Danach nimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit von metallischem Nickel in Oxidkristallen mit der Größe der Kristallite und insbesondere mit der Temperatur zu. Im Temperaturbereich 475 bis 675 K wurde ein Ansteigen der Keimbildungswahrscheinlichkeit bis zu drei Größenordnungen beobachtet /39,41/.

Es ist möglich die Keimbildungswahrscheinlichkeit von metallischem Nickel durch Additive zu erhöhen. Zusätze von Platin, Palladium oder Kupfer wirken sich günstig auf die Reduzierbarkeit von Nickeloxid aus. Zusätze von Silber oder Gold haben dagegen keinen Einfluß /42,43/. Alkali-metallzusätze (Li, Na, K) können sich günstig aber auch schädlich auf die Reduzierbarkeit und resultierende Dispersion der aktiven Phase auswirken /37/.

Um einen möglichst hohen Verteilungs- und Dispersionsgrad des Nickels, d.h. zahlreiche kleine Nickelkristallite pro Volumeneinheit des Kontakts zu erhalten, muß der Wasserdampfpartialdruck während der Reduktion durch eine hohe Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs möglichst gering gehalten werden /44,45,46/.

Die Direktreduktion des in den Poren des Trägers auskristallisierten Nickelsalzes mit Wasserstoff führt zu kleineren Metallkristallverbänden und damit höheren Nickeldispersionen, als die Reduktion von Nickeloxid, das durch einen Kalzinierungsschritt aus dem ersten Vorläufer entstanden ist. Diese Beobachtung wurde bei Verwendung von Trägern aus SiO_2 und Al_2O_3 gemacht /25,45,47/.

Werden die Katalysatorvorstufen bei zu hohen Temperaturen reduziert, sintern die gebildeten Nickelkristallite unter Verminderung der frei zugänglichen Nickeloberfläche zu-

sowie den darauf erzielten Kristallitgrößen ab und kann bereits bei 650 K möglicherweise aber auch erst bei Temperaturen oberhalb von 750 K beginnen /25,48/. Das Ausmaß der Verminderung an Nickeloberfläche wird mehr durch die Temperatur als durch die Dauer der Sinterung beeinflusst /49/. Die resultierenden Nickelkristallite sind kleiner und deren Tendenz bei hohen Temperaturen zusammenzusintern ist geringer ausgeprägt, wenn der Nickelvorläufer statt durch Tränkung durch Ausfällung im Trägerporenraum eingebracht wurde /33,50/.

Die mittleren Kristallitgrößen des Nickels nehmen sowohl auf SiO_2 als auch auf Al_2O_3 unter sonst gleichen Bedingungen mit der Beladung des Trägers mit Nickel zu /44,45/. Diese Zunahme ist dem Nickelgehalt jedoch nicht proportional, d.h. die pro Volumeneinheit des Katalysators erreichbare Nickeloberfläche steigt mit der Metallbeladung an. Bei etwa 10 Gew.% wird auf SiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine maximale Dispersion des Nickels erreicht /28,45/. Bei 25 Gew.% wird eine obere Grenze der Nickeloberfläche erreicht /29,45/.

3.1.3 Katalytische Eigenschaften von fein verteiltem Nickel auf Trägern

Die katalytische Aktivität eines Kontakts, der in einem porösen keramischen Träger fein verteiltes Nickel als aktive Komponente enthält, wird oft aber nicht notwendigerweise allein durch die pro Volumeneinheit vorhandene Metalloberfläche bestimmt /52/. Es ist möglich, daß für eine bestimmte katalytische Umsetzung nicht alle Oberflächenbausteine der aktiven Phase Reaktionsorte darstellen, sondern nur kristallographisch fehlgeordnete Bereiche, wie Kanten, Stufen, Fehlstellen oder Ecken /51/. Denkbar ist auch, daß die katalytische Wirksamkeit von der kristallographischen Orientierung der Metalloberfläche abhängt, wenn sich bestimmte Reaktanten infolge der sterischen Anord-

nung ihrer Atome im Molekül in besonderer Weise an durch ihre Topographie ausgezeichneten Oberflächenbereichen der aktiven Komponente anordnen können /52,53/.

Ein weiterer Einfluß der Kristallstruktur auf die flächenspezifische katalytische Aktivität kann sich bei Nickel durch den sogenannten 'Hedvall-Effekt' ergeben /55/. Die Umwandlung des ferromagnetischen in den paramagnetischen metallischen Zustand ist bei Nickel mit der Veränderung der katalytischen Eigenschaften verbunden und findet bei der Curie-Temperatur statt. Die Curie-Temperatur ist ihrerseits von der Kristallitgröße des Nickels abhängig, liegt zwischen 510 und 640 K und ist umso tiefer, je größer die Dispersion des Nickels ist /55,56/.

Die auf die Einheit der aktiven Oberfläche bezogene katalytische Wirksamkeit eines Metall-Trägerkontakts ist allgemein von der chemischen Reaktion abhängig, die durch die metallische Phase katalysiert werden soll. Die bisher erwähnten Einflüsse sind daher jeweils reaktionsspezifisch /51,53/.

Nach einer Klassifizierung von Boudart /57/ lassen sich struktur-sensitive Reaktionen ('demanding reactions') und struktur-insensitive Reaktionen ('facile reactions') unterscheiden.

Ist die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit von Strukturdefekten oder Kristallitgrößenverteilungen unabhängig, also unter sonst gleichen Bedingungen proportional zur freien Oberfläche der aktiven Komponente, so liegt eine struktur-insensitive Reaktion vor. Hängt die flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit jedoch auch von den Kristallitgrößen und deren Verteilung, von Strukturdefekten oder einer koordinativ günstigen Umgebung ab, so handelt es sich nach Boudart um eine struktur-sensitive Reaktion. Diese strukturellen Eigenschaften der aktiven Komponente

Eine struktur-sensitive Reaktion liegt vor, wenn sich bei Parallelreaktionen die Selektivität unter sonst gleichen Bedingungen mit der Dispersion der Aktivkomponente im Kontakt verändert. Sind flächenspezifische Aktivität und Selektivität von der Dispersion unter gleichen Reaktionsbedingungen unabhängig, handelt es sich um eine struktur-insensitive chemische Umsetzung /57/.

Struktur-sensitive Reaktionen an auf Träger dispergiertem Nickel sind der Austausch von Deuterium durch Wasserstoff in Benzol /47/, die Hydrogenolyse von Äthan /58/ oder die Hydrierung von CO /59,60/.

Für die Hydrierung von Benzol /25,47,52,61/, Isopren /63/ und Cyclopropan /62/ an auf Trägern dispergiertem Nickel wurden dagegen Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet, die auf die Nickeloberfläche bezogen nahezu von der Kristallitgröße und damit von der Metalldispersion unabhängig waren. Gemäß der Klassifizierung von Boudart /57/ sind diese Hydrierreaktionen struktur-insensitiv.

Aus der Literatur ergeben sich also zahlreiche Gesichtspunkte, die bei der Herstellung von Trägerkatalysatoren mit Nickel als aktiver Komponente zu berücksichtigen sind. Aus der Fülle der Informationen geht jedoch nicht eindeutig hervor, welches Präparationsverfahren für eine bestimmte katalytische Umsetzung das günstigste ist.

Insgesamt können folgende Variable des Herstellungsprozesses den Verteilungs- und Dispersionsgrad des Nickels in porösen Systemen, dessen Struktur und Umgebung, die Orientierung der resultierenden Nickeloberfläche sowie deren katalytische Wirksamkeit unter sonst gleichen Bedingungen beeinflussen:

1. die chemische Natur und Phasenzusammensetzung des Trägermaterials
2. die Porenmorphologie des Trägers, d.h. die Porosität und der innere geometrische Aufbau des Porensystems.

insbesondere die Größe, Form sowie Verteilung der Poren und Art und Weise ihrer Verknüpfung

3. die chemische Natur des Katalysatorvorläufers
4. die physikalische und chemische Eigenschaft der Tränklösung bzw. des gelösten Nickelkomplexes, aus dem der Nickelvorläufer im Porenraum des Trägers ausgefällt wird
5. die Bedingungen des Imprägnier- bzw. Fällungsvorgangs
6. die Trocknungsbedingungen
7. die Beladung des Trägers mit der aktiven Komponente
8. die Bedingungen der Reduktion, insbesondere der Wasserdampfpartialdruck, die Strömungsverhältnisse, die Atmosphäre sowie Dauer und Temperatur dieses Verfahrensschritts.

Wegen der Fülle der Einflußgrößen ist der zur Untersuchung des Zusammenwirkens aller Variablen des Herstellungsverfahrens erforderliche experimentelle Aufwand im Rahmen einer zeitlich begrenzten Untersuchung nicht zu verwirklichen. Man kann jedoch versuchen, die Auswirkungen der einzelnen Einflüsse bei der Präparation hinsichtlich ihrer wechselseitigen Beeinflussung wenigstens qualitativ zu erfassen und somit Hinweise erarbeiten, die dem Betreiber einer Anlage ermöglichen, zu entscheiden, was bei der Entwicklung eines technischen Trägerkatalysators mit Nickel als aktiver Komponente beachtet werden muß.

3.2 Präparation der Katalysatoren

Die porösen Nickelkontakte wurden nach dem Muster einer Matrix präpariert. Dazu wurden zunächst nur die chemische Zusammensetzung bzw. Porenstruktur der Träger, später auch die chemische Natur des Vorläufers der aktiven Komponente und die Art und Weise wie dieser in den Trägerporenraum eingebracht wurde variiert. Die so unterschiedlich hergestellten Katalysatorvorstufen wurden dann durch Reduktion in Wasserstoffstrom in die aktiven Kontakte überführt, wobei auch die Bedingungen der Reduktion verschieden gewählt wurden.

3.2.1 Herstellung und Eigenschaften der Träger

In der technischen Praxis werden meist poröses Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid als Träger verwendet, ferner auch Siliciumcarbid, Magnesium- und Titanoxid sowie künstliche und natürliche Aluminiumsilikate (Zeolithe). Da die SiO_2 - und Al_2O_3 -materialien eine dominierende Rolle beim Einsatz von Trägerkatalysatoren spielen, beschränkt sich diese Untersuchung darauf.

Die Rohmaterialien der SiO_2 -Träger bestehen üblicherweise aus Quarz oder Kieselglas, die der Al_2O_3 -Träger aus Böhmit, Gibbsit, Hydrargillit, Nordstrandit, Pseudo-Böhmit, Bayerit oder Diaspor /64/. Die Rohstoffe müssen zerkleinert, aufbereitet und durch Extrusions-, Aufbauagglomerations- bzw. Druckverpressungsverfahren als poröse Körper geformt werden. Die Ausgangsstoffe sowie die Variablen des Herstellungsprozesses und der thermischen Nachbehandlung bestimmen dabei die chemische Zusammensetzung des Feststoffs und Struktur des Trägers.

Abbildung 3.1 zeigt die Zersetzungsfolge der Aluminiumhydroxide, entnommen aus Satterfield /2/. Danach werden die Phasenumwandlungen der Aluminiumhydroxide bzw. Aluminiumoxide von der Temperatur, bei Bayerit und Gibbsit

auch durch den Druck, die Atmosphäre und Partikelgröße bestimmt. Bei endlicher Dauer der Kalzinierung können Produkte entstehen, die mehrere Phasen des Aluminiumoxids nebeneinander enthalten. Die Angaben der Hersteller kommerzieller Produkte sind in dieser Hinsicht bisweilen nicht eindeutig. Häufig bestehen Al_2O_3 -Träger aus γ -, δ - oder θ -Phasen des Al_2O_3 , die eine hohe innere Oberfläche aufweisen und sich bei technischen Einsatzbedingungen nicht weiter umwandeln.

Zersetzungsfolge von Aluminiumhydroxiden

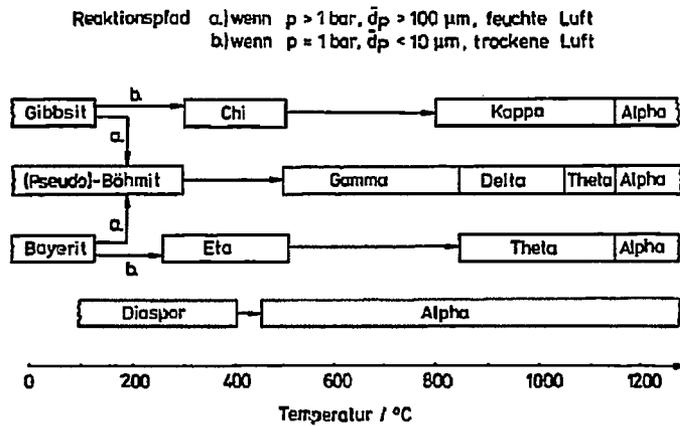


Abb. 3.1 Zersetzungsfolge der Aluminiumhydroxide (aus Satterfield /2/)

Technisches Al_2O_3 enthält oft noch zahlreiche OH-Gruppen und Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozeß, die als Brönsted- oder Lewissäuren katalytisch wirksam sind und

die den Anteil von unerwünschten Nebenprodukten erhöhen. Solche nicht inerte Trägermaterialien können mit der metallischen Phase reagieren, schwer zu reduzierende Metallspinelle (z.B. NiAl_2O_4) bilden und den wirksamen Anteil der eingebrachten Aktivkomponente erniedrigen.

Wie Aluminiumoxid ist auch Siliciumdioxid bei der thermischen Nachbehandlung Phasenumwandlungen unterworfen /65/. Diese bei Normaldruck teilweise irreversiblen, teilweise auch reversiblen Phasenübergänge lassen keine eindeutigen Aussagen über die Zusammensetzung der Festkörperoberfläche nach der Temperaturbehandlung zu. Außerdem neigt SiO_2 bei Temperaturen oberhalb 1170 K zur Verglasung, was der Beeinflussung der Porenstruktur eines SiO_2 -Trägers enge Grenzen setzt /6/.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 5 Träger zur Präparation der Katalysatoren verwendet. Bei den Trägern mit der Bezeichnung T1 und T2 handelte es sich um kommerzielle Produkte der Fa. Rhone Poulenc, Paris (Typ: SCS-9, Spheralite, 2-4 mm / Typ: SCS-79, Spheralite, 2-4 mm). Zur Herstellung der Träger T3 und T4 wurden Strangpresslinge aus Pseudo-Böhmit, zur Herstellung von Träger T5 Extrudate aus Aerosil kalziniert. Die Tabelle 3.1 zeigt die Einzelheiten der Herstellung dieser Träger.

Der Zusatz von Melamin (Triaminotriazin) zur extrudierten Masse und dessen spätere Verdampfung im Kalzinierungsschritt führt zu einem erhöhten Anteil an Makroporen im porösen Träger und zu einer besseren Porenzugänglichkeit /66/.

Bezeichnung des Trägers	Ausgangsmaterial	Zusätze	Bindemittel	Trocknung	Thermische Nachbehandlung
T 3	Pseudo-Böhmit (Fa. Guilini/ Ludwigshf./Rh.)	-	0,1 m Al(NO ₃) ₃	24 h bei Raumtemp. in ruh. Luft	2 h bei 500°C und 2 h bei 1500°C
T 4	Pseudo-Böhmit (Fa. Guilini/ Ludwigshf./Rh.)	30 Gew.-% Melamin	0,1 m Al(NO ₃) ₃	24 h bei Raumtemp. in ruh. Luft	2 h bei 500°C und 2 h bei 1300°C
T 5	Aerosil MOX.V (Fa. Degussa/ Frankfurt/Main)	-	H ₂ O	24 h bei Raumtemp. in ruh. Luft	2 h bei 500°C und 2 h bei 1150°C

Tab. 3.1 Übersicht der Einzelheiten der Herstellung der Träger

In Tabelle 3.2 sind die Eigenschaften der verwendeten Träger zusammengestellt. Die Daten wurden mit den im Anhang (Kapitel B.1) beschriebenen Meßmethoden ermittelt.

Die durch Quecksilberporosimetrie bestimmten Porenradienverteilungen sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

Bez.d.Trägers	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5
Trägermaterial	($\alpha + \theta + \delta$) -Al ₂ O ₃	($\gamma + \delta$) -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	($\alpha + \theta + \delta$) -Al ₂ O ₃	SiO ₂
Trägergeometrie	Kugel	Kugel	Zylinder	Zylinder	Zylinder
Abmessungen / cm	d = 0,25	d = 0,25	d = 0,30 l = 1,0	d = 0,30 l = 1,5	d = 0,35 l = 1,0
SBET / m ² g ⁻¹	11,0	89,0	0,5	3,8	19,5
Porosität ϵ	0,62	0,63	0,37	0,63	0,44
Porenvolumen V _p / cm ³ g ⁻¹	0,52	0,64	0,15	0,49	0,43
Festigkeit F _D / N	100	55	> 600	190	375
Häufigster Porenradius r̄ / nm	45	10	600	40/2000	30

Tab. 3.2 Eigenschaften der verwendeten Träger

Die in diesen Trägern vorliegenden Phasen wurden in dieser Untersuchung nicht bestimmt. Aufgrund des Herstellungsverfahrens ist jedoch zu vermuten, daß der Träger T3 nahezu aus reinem α -Al₂O₃ besteht während der Träger T4 möglicher-

weise auch nicht inerte Anteile der δ - oder θ -Phase enthält. Für die kommerziellen Träger T1 und T2 macht der Hersteller keine Angaben. Aufgrund der Einsatzrohstoffe und der inneren Oberfläche könnten beim Träger T1 α -, θ - und δ - Al_2O_3 -phasen, beim Träger T2 γ - und δ - Al_2O_3 -phasen nebeneinander vorliegen. (Die im Kapitel 4.2 beschriebenen Versuche zur temperaturprogrammierten Reduktion von Nickeloxid auf diesen Trägern zeigen, daß T1 tatsächlich drei, T2 dagegen zwei unterschiedliche Phasen des Al_2O_3 enthält).

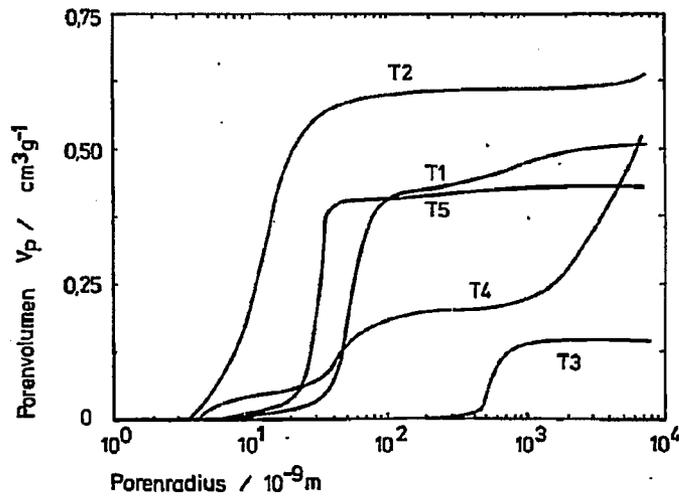


Abb. 3.2 Porenradienverteilungen der verwendeten Träger (aus Quecksilberporosimetrie)

Im Träger T4 sollte die gleiche Phasenzusammensetzung des Festkörpers wie beim Träger T1, jedoch eine andere Porenradienverteilung erzielt werden. Dadurch konnten die Auswirkungen der Porenstruktur des Trägers auf die Ausbildung und die katalytischen Eigenschaften des fein verteilten Nickels untersucht werden.

Die Porenradienverteilung von Träger T5 entspricht der von Träger T1, so daß durch den Vergleich von mit diesen Trägern hergestellten Katalysatoren der Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Trägeroberfläche auf die Entwicklung und katalytische Wirksamkeit der Nickeloberfläche deutlich wird.

Die kommerziellen Produkte T1 und T2 wurden hauptsächlich dazu verwendet, verschiedene Nickelvorläufer auf unterschiedliche Weise in die poröse Struktur einzubringen, um den Einfluß der chemischen Natur des Vorläufers auf die sich ausbildende Metalloberfläche und deren katalytisches Verhalten zu erfassen.

3.2.2 Einbringen der Vorläufer in die poröse Trägerstruktur

Bei der Herstellung von Tränkkatalysatoren ist eine hohe Löslichkeit des Vorläufersalzes in Wasser oder in einem anderen Lösungsmittel wichtig, denn nur mit hochkonzentrierten Tränklösungen lassen sich hohe Beladungen mit aktiver Komponente und damit hohe Nickeloberflächen erzielen.

Von den anorganischen Nickelsalzen sind außer Nitrat nur Chlorid und Sulfat gut in Wasser löslich. Im Gegensatz zu Schwefel aus Sulfaten und zu den Halogenen verunreinigen oder vergiften die bei der Reduktion von Nickelnitrat entstehenden Stickoxide die sich ausbildenden Metallkristallite nicht. Auch die aus Nickelsalzen organischer Säuren in Ammoniak entstehenden Metallaminokomplexe zersetzen sich beim Erhitzen vollständig.

Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf die Vorläufersalze Nitrat und Formiat.

Es wurden die folgenden Imprägnierlösungen verwendet:

a.) 2 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser

b.) 2 mol $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ + 14,7 mol NH_3 in 1 l Wasser

Die Träger wurden jeweils 20 Stunden in der überstehenden Tränklösung belassen, danach die Lösung abdekantiert, anhaftende Flüssigkeitsreste entfernt und die feuchten Pellets 30 Minuten in der Luftwirbelschicht von 373 K getrocknet. Auf diese Weise wurden die Vorläufer $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ in die poröse Struktur des Trägers gebracht.

Zur Ausfällung eines Nickelvorläufers im Porenraum von Al_2O_3 -Trägern wurde das von Schaper et.al./33/ angegebene Verfahren, entsprechend der dort angegebenen Vorschrift angewandt.

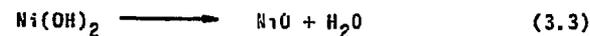
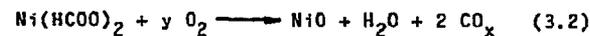
Dazu wird eine mit HNO_3 angesäuerte 3,5 molare, wässrige Nickelnitratlösung mit der gleichen Flüssigkeitsmenge einer konzentrierten Ammoniaklösung (14,7 molar) versetzt und unter starkem Rühren solange 2 molare NaOH -Lösung zudosiert bis sich der pH-Wert auf 10,5 eingestellt hat. Es bildet sich dabei ein Nickelaminkomplex, in dessen Lösung die Träger zunächst für 30 Minuten eingebracht und danach unter Einleiten von CO_2 auf 363 K hochgeheizt werden. Beim Erwärmen wird in den Trägerporen eine Nickelverbindung ausgefällt, bei der es sich je nach der chemischen Zusammensetzung des Trägermaterials um Nickelhydroxid oder um Nickelaluminiumhydroxycarbonat bzw. ein basisches Nickelnitrat handeln könnte. Während der Fällung ist ein Absinken des pH-Werts in der Lösung in 2-3 Stunden auf Werte zwischen 7 und 8 zu beobachten. Danach kann der Fällungsschritt beendet und die überschüssige Flüssigkeit abdekantiert werden.

Der nach dieser Vorschrift in die Träger T1 und T2 eingebrachte Nickelvorläufer wurde mit heißem Wasser gewaschen und bei 353 K in Trockenschrank in 14 h getrocknet.

Die so hergestellten Katalysatorvorstufen sollten es ermöglichen, Tränkkontakte mit auf gleichen Trägern durch 'deposition precipitation' dargestellten Katalysatoren zu vergleichen.

3.2.3 Thermische Zersetzung der Nickelsalze zu Nickeloxid

Häufig werden die den Vorläufer enthaltenen Träger nach der Trocknung einem Verfahrensschritt unterworfen, bei dem in Gegenwart von Luft oder Stickstoff das thermisch instabile Nickelsalz durch Erhitzen in Nickeloxid übergeführt wird. Nach den in Gleichungen 3.1, 3.2 und 3.3 können sich die Vorläufer Nitrat, Formiat und Hydroxid zum Nickeloxid umwandeln.



Die Bedingungen der Kalzination des Vorläufersalzes und dessen Teilchengrößenverteilung sowie der verwendete Träger bestimmen den Dispersions- und Verteilungsgrad des Metalloxyds und beeinflussen dadurch die sich bei der späteren Reduktion ausbildende freie Nickeloberfläche.

In welchem Ausmaß die vollständige Zersetzung von Nickelnitrat zu Nickeloxid auf einem Träger gehemmt ist, wurde auf dem Träger T1 untersucht.

Dazu wurde in einer thermogravimetrischen Apparatur (Details des Versuchsaufbaus in Kapitel 8.1.4) jeweils ein Korn der Katalysatorvorstufe in strömendem Helium bei 473 K solange ausgeheizt und so von Verunreinigungen bzw. restlichem Kristallwasser befreit bis keine Gewichtsabnahme mehr zu beobachten war. Danach wurde das Pellet mit Luft überströmt, bei einer ausgewählten Temperatur zwischen 490 und 750 K der Gewichtsverlust in 90 Minuten registriert sowie anschließend für 15 Minuten auf 900 K hochgeheizt. Aufgrund der Beobachtung, daß bei 900 K die Vorgänge in kurzer Zeit (<10 Minuten) abgeschlossen sind, wurde die Massenänderung der Probe für die vollständige Zersetzung des Nitrats in Oxid bestimmt.

$$(\Delta m)_{\infty} = (\Delta m)_{T, 90 \text{ min}} + (\Delta m)_{900 \text{ K}, 15 \text{ min}} \quad (3.4)$$

Für verschiedene Temperaturen im angegebenen Bereich wurden so an unterschiedlichen Kontaktkörnern der relative Umsatz $(\Delta m) / (\Delta m)_{\infty}$ nach 90 Minuten gemessen und ein Zersetzungsgrad Z in Abhängigkeit von der gewählten Zersetzungstemperatur bestimmt.

Der Zersetzungsgrad Z ergibt sich damit zu:

$$Z(T) = \frac{(\Delta m)_{T, 90 \text{ min}}}{(\Delta m)_{T, 90 \text{ min}} + (\Delta m)_{900 \text{ K}, 15 \text{ min}}} \quad (3.5)$$

In analoger Weise wurde $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p.a. (Merck, Nr. 6721) untersucht. Dazu wurde das Salz in 3 Tagen bei 453 K im Trockenschrank getrocknet und als Probe tablettiert.

In Abbildung 3.3 sind die Werte für Z bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

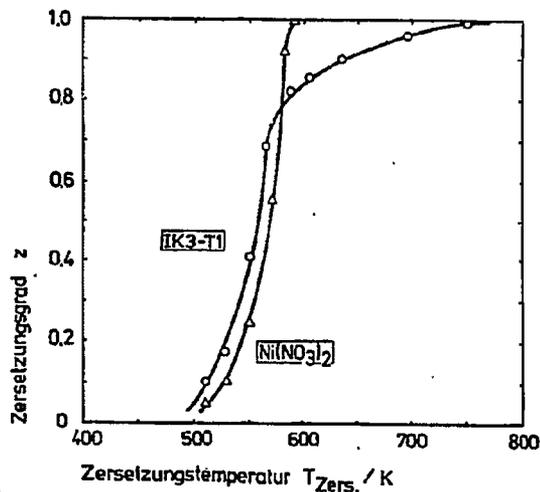
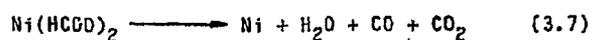
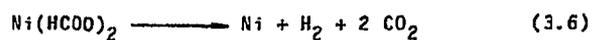


Abb. 3.3 Zersetzungsgrad für verschiedene Temperaturen in 90 Minuten ($p_{Luft} = 1$ bar)

Während sich getrocknetes und tablettierte Nickelnitrat bereits bei 590 K vollständig in Oxid umgewandelt hat, ist die Zersetzung von Nickelnitrat auf Al_2O_3 (Bezeichnung IK3-T1) demgegenüber gehemmt. Die vollständige Zersetzung in 90 Minuten wird erst bei Temperaturen um 750 K beobachtet. Nach Hinweisen in der Literatur /67,68/ ist zu erwarten, daß die Entwässerung des Nickelhydroxids zu Nickeloxid bzw. die Zersetzung des Formiats bei tieferen Temperaturen beginnt und abgeschlossen ist wie die von Nickelnitrat. Außerdem wurde beobachtet, daß bei der Zersetzung von Nickelformiat im Vakuum oder in Inertgas metallisches Nickel entsteht /69/. Danach finden die Zersetzungsreaktionen (Gleichungen 3.6 und 3.7) bei Tempe-

raturen zwischen 453 und 473 K statt und konkurrieren in oxidierender Umgebung mit der Reaktion zum Nickeloxid.



Thermogravimetrische Untersuchungen mit Nickelformiat wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

3.2.4 Reduktion des Nickelvorläufers zum Metall

Im letzten Schritt der Herstellungsfolge von Nickelkatalysatoren wird durch Reduktion mit Wasserstoff aus einer Verbindung des zweiwertigen Nickels metallisches Nickel gebildet. Dabei wird entweder das zur Imprägnierung verwendete Nickelsalz zu Nickel reduziert oder das intermediär gebildete Nickeloxid.

Zur Darstellung dispersen metallischen Nickels auf porösen Trägern wurden die in Tabelle 3.2 aufgelisteten Kombinationen der verschiedenen Träger mit Verbindungen des zweiwertigen Nickels verwendet.

Bezeichnung	Träger	Trägermaterial	$S_{\text{Ni}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Aufbringen v. Ni durch	Trocknung	Thermische Nachbehandlung	Vorläufer vor der Reduktion	Gew. % Ni
IK1-T1	T1	Al ₂ O ₃	11	I	bei 373 K in der Luftschicht in 30 Minuten	in überströ- mender Luft mit 500 K/h auf 750 K und dort für 90 Minuten halten	NiO aus Nitrat	5,4
IK1-T2	T2	γ-Al ₂ O ₃	89	I			NiO aus Nitrat	-
IK1-T3	T3	α-Al ₂ O ₃	0,5	I			NiO aus Nitrat	-
IK1-T4	T4	Al ₂ O ₃	3,8	I			NiO aus Nitrat	-
IK1-T5	T5	SiO ₂	19,5	I			NiO aus Nitrat	-
IK2-T1	T1	Al ₂ O ₃	11	I		bei 500 K für 90 Minuten	15% NiO/ 85% Ni(NO ₃) ₂	5,1
IK3-T1	T1	Al ₂ O ₃	11	I	bei 373 K in der Luftschicht in 30 Minuten		Ni(NO ₃) ₂	4,9
IK3-T2	T2	γ-Al ₂ O ₃	89	I			Ni(NO ₃) ₂	5,5
IK3-T3	T3	α-Al ₂ O ₃	0,5	I			Ni(NO ₃) ₂	1,5
IK3-T4	T4	Al ₂ O ₃	3,8	I			Ni(NO ₃) ₂	3,9
IK3-T5	T5	SiO ₂	19,5	I			Ni(NO ₃) ₂	3,5
IK4-T1	T1	Al ₂ O ₃	11	I			Ni(HCOO) ₂	4,5
IK5-T1	T1	Al ₂ O ₃	11	I		wie IK1-T1	NiO aus Formiat	5,2
FK-T1	T1	Al ₂ O ₃	11	F	bei 353 K in ruhender Luft für 14h		Ni(OH) ₂	7,2
FK-T2	T2	γ-Al ₂ O ₃	89	F			Ni(OH) ₂	7,9

I = Imprägnierung mit 2 m Lösung in 20 h

F = Fällung im Porenraum des Trägers nach Schaper et al. /33/

Tab. 3.2 Übersicht der präparierten Katalysatorvorstufen

3.3 Versuchsplan

Die Experimente wurden in zwei Abschnitte gegliedert.

Im ersten Teil wurden die Bedingungen der Reduktion der Katalysatorvorstufen variiert und die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Nickelkontakte untersucht. Mit einer Vorstufe, die Nickeloxid als Vorläufer enthält wurde die Reduktion gravimetrisch verfolgt und ein Reduktionsgrad bestimmt. Dann wurde an allen Vorstufen, die den thermisch stabilen Oxidvorläufer enthalten, der Wasserstoffverbrauch am Festkörper bei mit der Zeit steigender Temperatur ermittelt (Temperaturprogrammierte Reduktion TPR), um so eine Übersicht zu erhalten, welche Temperaturen zur vollständigen Reduktion von Nickeloxid auf den verwendeten Trägern erforderlich sind. Danach wurde an allen Vorstufen für jeden Beobachtungspunkt einer Versuchsreihe die Chemisorption von Wasserstoff an Nickel bei Sättigung ermittelt und daraus die nach einer bestimmten reduzierenden Behandlung gebildete Nickeloberfläche.

Im zweiten Teil der Untersuchungen wurden die katalytischen Eigenschaften der unterschiedlich hergestellten Kontakte bei der Hydrierung von CO_2 und CO bestimmt. Dazu mußten die zu wählenden Reaktionsbedingungen überdacht und so definiert werden, daß von Stofftransportwiderständen unbeeinflusste, auf die Nickeloberfläche bezogene Aktivitäten und Selektivitäten gemessen werden konnten.

4. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER NICKELKONTAKTE

4.1 Reduktionsverhalten von Nickeloxid auf Trägern

4.1.1 Bestimmung eines Reduktionsgrads

Sofern die Vorstufe des Nickelkatalysators den thermisch stabilen Oxidvorläufer enthält, kann dessen Reduktion gravimetrisch verfolgt werden. Analog dem in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Vorgehen zur Bestimmung des Zerstellungsgrads Z , läßt sich dann in reduzierender Umgebung ein Reduktionsgrad α ermitteln.

Zur Bestimmung von α wurde jeweils ein Korn der Vorstufe IK1-T1 (Nickeloxid auf Al_2O_3) im Heliumstrom bei 423 K solange ausgeheizt, bis keine Gewichtsänderung mehr zu beobachten war. Danach wurde das Korn mit reinem Wasserstoff überströmt ($\dot{V} > 2$ l/h), auf jeweils eine bestimmte konstante Temperatur zwischen 450 und 800 K gebracht und der Gewichtsverlust während 90 Minuten registriert. Nach 90 Minuten in Wasserstoff wurde die Masse der Probe konstant. Das Pellet wurde dann auf 900 K in H_2 erhitzt und solange dort gehalten, bis sich das Gewicht nicht mehr änderte. Nach etwa 15 Minuten wurde die Temperatur schrittweise weiter erhöht. Eine Änderung der Masse war jedoch nicht mehr zu beobachten. Nach längstens 15 Minuten ist bei 900 K in strömendem Wasserstoff die Reduktion der Vorstufe IK1-T1 also vollständig.

Der Reduktionsgrad α bei der Temperatur T ergibt sich damit als der nach 90 Minuten bei dieser Temperatur in H_2 beobachtete Gewichtsverlust $(\Delta m)_{T, 90 \text{ min}}$ bezogen auf die Massenänderung, die die Probe insgesamt beim Erhitzen in Wasserstoff bei der Temperatur T und anschließend bei 900 K erleidet.

$$\alpha(T) = \frac{(\Delta m)_{T, 90 \text{ min}}}{(\Delta m)_{T, 90 \text{ min}} + (\Delta m)_{900 \text{ K}, 15 \text{ min}}} \quad (4.1)$$

Für unterschiedliche Temperaturen zwischen 450 und 800 K wurde so an verschiedenen Pellets der Vorstufe der Reduktionsgrad bestimmt; das Ergebnis ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Details des Versuchsaufbaus der thermogravimetrischen Apparatur sind in Kapitel 8.1.4 beschrieben.

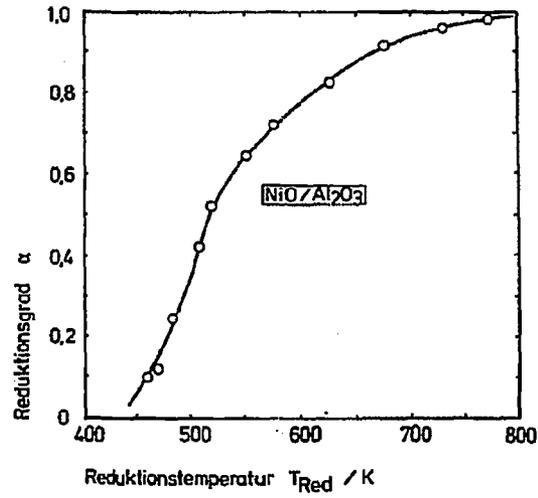


Abb. 4.1 Reduktionsgrad für verschiedene Temperaturen in 90 Minuten
($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; Vorstufe: IK1-T1)

4.1.2 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die Beobachtung des Verbrauchs an Wasserstoff am Festkörper bei mit der Zeit zunehmender Temperatur, die sogenannte temperaturprogrammierte Reduktion zeigt, welche Temperaturen für die vollständige Reduktion von Nickeloxid auf verschiedenen Trägern erforderlich sind. Außerdem lassen sich Anhaltspunkte über die Einheitlichkeit des Oxidvorläufers und das Ausmaß der Verbindungsbildung mit der Festkörperoberfläche des Trägers gewinnen.

In der im Kapitel 8.1.5 beschriebenen Apparatur wurden die unterschiedlichen Vorstufen mit dem Vorläufer Nickeloxid in einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch ($p_{\text{Gemisch}} = 1 \text{ bar}$, $x_{\text{N}_2}/x_{\text{H}_2} = 19$) mit einer Geschwindigkeit von 1000 K/h aufgeheizt. Die Abnahme der Konzentration des Wasserstoffs im Gasstrom nach dem Reaktor im Vergleich zum Eintrittsgas wurde mit Hilfe der Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gases verfolgt. Die Brückenspannung U_B der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle ist bei konstantem Volumenstrom des Gases ein Maß für den Wasserstoffverbrauch und damit für die Reduktionsgeschwindigkeit.

In Abbildung 4.2 ist das Reduktionsverhalten der Katalysatorvorstufe IK1-T2 (Nickeloxid auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) während des Aufheizens in Wasserstoff dargestellt. Die Ordinate gibt die Zellenspannung der Meßbrücke und damit den Wasserstoffverbrauch aus dem überströmenden Gasgemisch in relativen Einheiten, die Abszisse gibt die Temperatur an.

Das aus Nickelnitrat in den Poren des Trägers gebildete Nickeloxid wurde dreimal nacheinander mit Wasserstoff zum Metall reduziert und jeweils dazwischen in Luft bei 725 K in 15 Minuten reoxidiert.

Das unterschiedliche Verhalten der Vorstufe bei der ersten gegenüber der zweiten und dritten Reduktion kann man durch die Veränderung der Wechselwirkung zwischen Vorläufer und

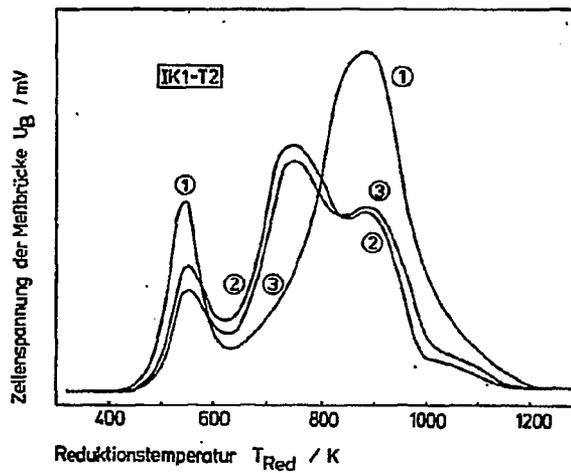


Abb. 4.2 Reduktionsverhalten der Vorstufe IK1-T2 (Nickeloxid auf Aluminiumoxid) in Abhängigkeit von der Temperatur

- ① vor dem ersten Redox-Zyklus
- ② nach dem ersten Redox-Zyklus
- ③ nach zwei Redox-Zyklen

Aufheizgeschwindigkeit: 1000 K/h in H_2/N_2 -Gemisch ($p_{\text{Gemisch}} = 1 \text{ bar}$, $x_{H_2}/x_{N_2} = 0,05$)

Festkörperoberfläche des Trägers erklären. Zunächst besteht der Träger T2 aus einer, nach dem ersten Reduktions-Oxidations-Zyklus aus zwei nicht inerten Phasen des Al_2O_3 . Beim ersten Maximum der Reduktionsgeschwindigkeit (550 K) wird offensichtlich freies, durch den Festkörper des Trägers unbeeinflusstes Nickeloxid reduziert. Dieses NiO kann

in oberen Kristallschichten vorliegen oder auf inerten Bereichen der inneren Oberfläche verteilt sein und zeigt ähnliches Verhalten wie NiO p.a. (siehe auch Abb. 4.3)

Das zweite Maximum der Reduktionsgeschwindigkeit (900 K) tritt im zweiten und dritten Zyklus abgeschwächt auf. Zusätzlich wird ein neues Maximum bei 725 K sowie eine Schulter bei 1000 K beobachtet. Dieser Befund wird verständlich, wenn man annimmt, daß bei den hohen Temperaturen der ersten vollständigen Reduktion eine Phasenumwandlung des Festkörpers und Spinellbildung mit Nickel stattgefunden hat. Offensichtlich haben sich Teile des nicht inerten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder mit dem Vorläufer in ein ternäres Oxid (NiAl_2O_4) umgewandelt.

Die Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf des Wasserstoffverbrauchs bei der temperaturprogrammierten Reduktion von Nickeloxid auf den verwendeten Trägern und von tabletti-ertem NiO p.a. (Merck, Nr. 6723) nach jeweils zwei Redoxzyklen. Der zwischen der programmierten Reduktion liegende Oxidationsschritt wurde für alle Materialien jeweils an Luft bei 725 K in 15 Minuten durchgeführt.

Die Beobachtung eines zweiten Maximums des Wasserstoffverbrauchs oberhalb 800 K zeigt, daß alle Träger mit Nickeloxid Verbindungen bilden, die schwer zu reduzieren sind. Keines der verwendeten Trägermaterialien ist gegenüber Nickeloxid vollständig inert. Beim Träger T3 ist die Verbindungsbildung jedoch nur sehr geringfügig ausgeprägt. Die nahezu übereinstimmenden Verläufe des Wasserstoffverbrauchs an den Vorstufen IK1-T1 und IK1-T4 berechtigen zu der Annahme, daß die Träger T1 und T4 aus den gleichen Phasen des Al_2O_3 bestehen, was bei der Herstellung von Träger T4 beabsichtigt worden war.

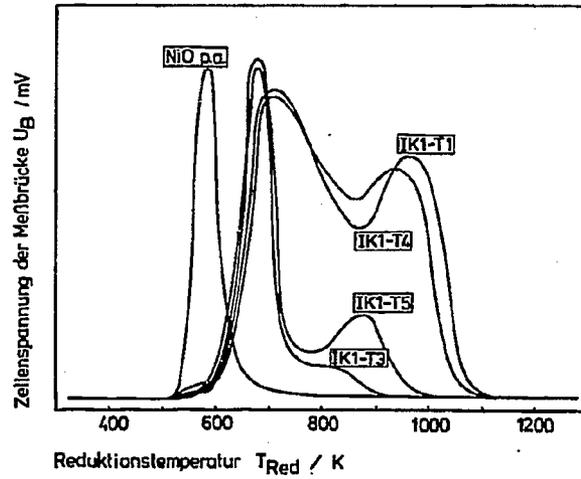


Abb. 4.3 Reduktionsverhalten von NiO auf verschiedenen Trägern in Abhängigkeit von der Temperatur nach zwei Reduktions-Oxidations-Zyklen
Aufheizgeschwindigkeit: 1000 K/h in H_2/N_2 -Gemisch ($p_{Gemisch} = 1$ bar, $x_{H_2}/x_{N_2} = 0,05$)

Aus den Beobachtungen bei der temperaturprogrammierten Reduktion erhält man einen qualitativen Überblick über das Reduktionsverhalten von Nickeloxid auf den verschiedenen Trägern. Diese Beobachtungen gestatten jedoch keine quantitative Aussage über die Kinetik der Bildung freier Nickeloberflächen in den Katalysatoren und können also die Entwicklung dieser für die katalytischen Eigenschaften maßgebenden Größe nicht erfassen.

4.2 Bestimmung der freien Nickeloberfläche

4.2.1 Meßgrößen und -vorschriften zur Bestimmung der freien Oberfläche, Dispersion und Kristallitgröße des Nickels

Die nach einer bestimmten reduzierenden Behandlung gebildete Metalloberfläche kann durch Messung der Sorptionskapazität einer Probe des Katalysators für ein Gas ermittelt werden, das an der aktiven Komponente aber nicht am Festkörper des Trägers adsorbiert wird.

Nach Coenen und Linsen /70/ wird bei Temperaturen um 300 K Wasserstoff an in Trägern dispergiertem Nickel gebunden. Diese Methode zur Bestimmung der Nickeloberfläche wurde in der Literatur /71,72/ wiederholt angewandt und führte zu gut mit anderen Methoden übereinstimmenden Ergebnissen. Die Kenntnis der Nickeloberfläche einer Katalysatorprobe erlaubt jedoch keine Beurteilung, in welcher Verteilung das metallische Nickel im Träger vorliegt. Zur Charakterisierung der Teilchengröße von Metallen auf porösen Trägern hat es sich daher als zweckmäßig erwiesen den Dispersionsgrad einzuführen.

Unter dem Dispersionsgrad des Nickels D_{Ni} wird das Verhältnis zwischen Stoffmenge in den Grenzflächen zwischen Gas und Festkörper im metallischen Zustand vorliegenden Nickels $(n_{Ni}^0)_F$ und der insgesamt im Bilanzraum (z.B. ein poröses Teilchen des Kontakts oder einer Katalysatorprobe mit der Masse m) vorhandenen Stoffmenge des Nickels verstanden. Als Bezugsgröße kann entweder die Gesamtmenge des metallischen Nickels n_{Ni}^0 gewählt werden oder die Gesamtmenge des Nickels unabhängig von dessen Bindungszustand. Im folgenden wird die zuletzt genannte Bezugsgröße verwendet.

Für D_{Ni} gilt damit:

$$D_{Ni} = \frac{(n_{Ni}^0)F}{(n_{Ni}^0 + n_{Ni}^{2+})_{ges}} \quad (4.2)$$

Dabei ist n_{Ni}^{2+} die Stoffmenge des Nickels, die in unreduzierter Form, ionisch gebunden im Träger vorliegt.

Zur Berechnung von D_{Ni} sind zwei Beobachtungsgrößen erforderlich:

1. der Nickelgehalt des Katalysators (Massenanteil)
2. die auf die Masse des Katalysators bezogene Stoffmenge von metallischem Nickel in der Oberfläche von Metallkristallen.

Der Nickelgehalt wurde gravimetrisch, durch elektrolytische Abscheidung des Nickels bestimmt (Kapitel 8.1.3), die Stoffmenge des metallischen Nickels in der Oberfläche der Metallkristalle $(n_{Ni}^0)F$ durch Ermittlung der Kapazität für die Chemisorption von Wasserstoff an Nickel.

Dazu wurde eine Probe des Katalysators unmittelbar nach der reduzierenden Behandlung mit Wasserstoff bei der dabei zuletzt erreichten Temperatur in 15 Minuten auf $p < 10^{-2}$ Pa evakuiert, danach im Vakuum auf 323 K abgekühlt und bei dieser Temperatur volumetrisch die Isotherme der Sorption von Wasserstoff zwischen 0 und 500 mbar bestimmt. Das Versuchsmaterial wurde sodann in 30 Minuten bei 323 K erneut auf einen Druck kleiner 10^{-2} Pa gebracht und so der während der Beladung molekular adsorbierte Wasserstoff entfernt. Danach wurde eine zweite Sorptionsisotherme aufgenommen. Die dabei von der Probe aufgenommene Wasserstoffmenge war stets wesentlich geringer als bei der Erstbeladung. Die Differenz der sorbierten Menge an H_2 zwischen der ersten und zweiten Beladung bei einem

bestimmten Druck entspricht der bei diesem Druck chemisorbierten Wasserstoffmenge. Sie ist oberhalb von 250 mbar immer druckunabhängig, entspricht also der Sättigung (Versuchsaufbau sowie weitere Details in Kapitel 8.1.1).

Aus der chemisorbierten Menge an Wasserstoff bei Sättigung $\overline{\Delta n_{s,H_2}}$ ergibt sich die Stoffmenge des in der Oberfläche von Metallkristallen vorliegenden Nickels, wenn man annimmt, daß der Wasserstoff dissoziativ angelagert, d.h. ein Wasserstoffatom pro Nickeloberflächenatom gebunden wird /73/ (Gleichung 4.3).

$$(n_{Ni}^0)_F = 2 \cdot \overline{\Delta n_{s,H_2}} \quad (4.3)$$

Daraus ergibt sich der Dispersionsgrad des Nickels zu:

$$D_{Ni} = \frac{(n_{Ni}^0)_F}{(n_{Ni}^0 + n_{Ni}^{2+})_{ges}} = \frac{2}{a_{Ni}} \cdot \overline{\Delta n_{s,H_2}} \cdot M_{Ni} \quad (4.4)$$

In Gleichung 4.4 ist a_{Ni} der Nickelgehalt bezogen auf die Masse des Kontakts, M_{Ni} ist die Molmasse des Nickels.

Aus der Differenz der Wasserstoffsorptionskapazitäten aus Erst- und Zweitbeladung bei Sättigung kann die für den Wasserstoff zugängliche Nickeloberfläche nach Gleichung 4.5 bestimmt werden. Darin ist N_L die Zahl von Loschmidt ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

$$F_{Ni} = \overline{\Delta n_{s,H_2}} \cdot N_L \cdot P_{B,H_2} \quad (4.5)$$

Zur Ermittlung von F_{Ni} nach Gleichung 4.5 wurde in dieser Untersuchung der von Beek /74/ angenommene Platzbedarf für H_2 (P_{BH_2}) von $7,41 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$, d.h. $0,0615 \text{ nm}^2$ pro Wasserstoffatom ($0,123 \text{ nm}^2$ pro Wasserstoffmolekül) zugrunde gelegt.

Mit der vereinfachenden Annahme, daß das metallische Nickel in Form von Kugeln oder Halbkugeln vorliegt, ergibt sich der mittlere Kristallitdurchmesser des Nickels \bar{d}_{Ni} zu:

$$\bar{d}_{Ni} = 6 \cdot \frac{V_{Ni}}{F_{Ni}} = \frac{6 \cdot m_{Ni}}{\rho_{Ni} \cdot F_{Ni}} = \frac{6 \cdot a_{Ni} \cdot m_K \cdot \alpha}{\rho_{Ni} \cdot F_{Ni}} \quad (4.6)$$

ρ_{Ni} ist dabei die Dichte von metallischem Nickel ($8,8 \text{ g/cm}^3$).

Die freie Nickeloberfläche pro Gramm Katalysator ist also proportional zur Dispersion des Nickels D_{Ni} und umgekehrt proportional zur mittleren Kristallitgröße des Metalls.

Meßgrößen zur Bestimmung von F_{Ni} , D_{Ni} bzw. \bar{d}_{Ni} sind damit die Menge des chemisorbierten Wasserstoffs bei Sättigung ($\bar{\Delta n}_{s, H_2}$), der Massenanteil im Katalysator (a_{Ni}) sowie der Reduktionsgrad (α).

4.2.2 Voraussetzungen der Beobachtung der Entwicklung von freien Nickeloberflächen

Die Bildung freier Nickeloberflächen aus verschiedenen Vorläufern in verschiedenen Trägern bei Reduktion durch H_2 sollte bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils als Funktion der Zeit beobachtet werden.

Sofern vor der Reduktion Nickel ausschließlich als Nickeloxid vorliegt, kann sich metallisches Nickel nur durch Reduktion des Oxids bilden und nicht in mehreren parallelen und konsekutiven Reaktionen (Vergleiche Tabelle 4.1). In diesem Fall erscheint es darum eher möglich, die für die Kinetik der Bildung der Nickeloberfläche maßgebenden Vorgänge zu erkennen.

Zur Reduktion von Nickeloxid wurde das Versuchsmaterial in Inertgas (Helium) auf die gewünschte Temperatur gebracht, zur Reduktion der Nickelsalze (Nitrat oder Formiat) und Nickelhydroxid wurden die Vorstufen in Wasserstoff aufgeheizt. Dazu wurde jeweils etwa 1 Gramm einer Vorstufe in einem, mit der in Kapitel 8.1.1 beschriebenen volumetrischen Apparatur verbundenen und beheizten Quarzglasreaktor von 20 mm Durchmesser eingesetzt. Die Probe wurde entweder zunächst im Heliumstrom (1 bar; $\dot{V} = 2 \text{ l/h}$) bei konstanter Temperatur überströmt (Versuchsreihe in Kapitel 4.2.3.1) oder mit einer Geschwindigkeit von 500 K/h bis zur gewählten Höchsttemperatur der Reduktion in Wasserstoff aufgeheizt. Unmittelbar nach dieser reduzierenden Behandlung wurden die Proben bei der zuletzt erreichten Temperatur auf $p < 10^{-2} \text{ Pa}$ evakuiert, auf 323 K abgekühlt und nach der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Vorschrift die Chemisorption von Wasserstoff an Nickel bei Sättigung ermittelt. Nach Gleichung 4.5 wurde daraus die in der Probe vorliegende Nickeloberfläche bestimmt.

Um die Ausbildung der aktiven Metalloberfläche als Funktion der Zeit verfolgen zu können, mußte für jeden einzelnen Beobachtungspunkt einer Versuchsreihe (z.B. vorgegebene Dauer der Reduktion bei gegebener konstanter Temperatur) die chemisorbierte Wasserstoffmenge bei Sättigung bestimmt werden.

<p><u>Vorläufer:</u> $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$</p> <p>Zersetzung mit nachfolgender Reduktion:</p> $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + y \cdot \text{O}_2 \longrightarrow \text{NiO} + 2 \text{NO}_x$ $\text{NiO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Direktreduktion:</p> $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 5 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + 5 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 9 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NH}_3$
<p><u>Vorläufer:</u> $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$</p> <p>Zersetzung in Inertgas:</p> $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \longrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2 + 2 \text{CO}_2$ $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \longrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$ <p>Zersetzung in Luft mit nachfolgender Reduktion:</p> $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 + y \cdot \text{O}_2 \longrightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_x$ $\text{NiO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Direktreduktion: $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}$</p>
<p><u>Vorläufer:</u> $\text{Ni}(\text{OH})_2$</p> <p>Zersetzung mit nachfolgender Reduktion:</p> $\text{Ni}(\text{OH})_2 + y \cdot \text{O}_2 \longrightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NiO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Direktreduktion: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + 2 \text{H}_2\text{O}$</p>

Tab. 4.1 Zersetzungs- und Reduktionsreaktionen der untersuchten Nickelvorläufer

4.2.3 Ergebnisse

4.2.3.1 Einfluß der Temperatur und Dauer der Reduktion

Der Einfluß der Temperatur und Dauer der Reduktion auf die Ausbildung der Nickeloberfläche in einem porösen Träger wurde mit der Vorstufe IK1-T1 untersucht. An diesem Material, das neben Al_2O_3 das thermisch stabile NiO enthält, wurde bei verschiedenen Temperaturen die Entwicklung der Metalloberfläche in Abhängigkeit von der Dauer der Reduktion verfolgt.

Dazu wurde jeweils eine Probe der Vorstufe in Helium ($p = 1$ bar; $\dot{V} = 2$ l/h) auf die gewünschte Reduktionstemperatur hochgeheizt, sodann für eine bestimmte Dauer $t_{Red,1}$ mit Wasserstoff reduziert und nach der Meßvorschrift in Kapitel 4.1.2 die Chemisorption von H_2 an Nickel bei Sättigung bestimmt. Danach wurde das Versuchsmaterial wiederum in Helium auf dieselbe Reduktionstemperatur wie zuvor erwärmt, während der Zeit Δt_1 mit Wasserstoff weiter reduziert und sodann erneut die Nickeloberfläche ermittelt. Dieses Vorgehen wurde n mal wiederholt. Die der jeweiligen Metalloberfläche zugeordnete Reduktionsdauer t_{Red} ergibt sich damit zu:

$$t_{Red} = t_{Red,1} + \sum_{i=1}^n \Delta t_i \quad (4.6)$$

In Abbildung 4.4 ist die Bildung der Nickeloberfläche als Funktion der Reduktionsdauer für verschiedene Reduktionstemperaturen dargestellt. Jedem Beobachtungspunkt liegt eine Wasserstoffchemisorptionsmessung zugrunde, jeder Isothermen eine neue Probenmenge aus der Vorstufe IK1-T1.

Die gebildete Nickeloberfläche F_{Ni} nimmt bei gleicher Dauer der Wasserstoffeinwirkung mit zunehmender Temperatur zu. Nach etwa 2 Stunden scheint das Wachstum bzw. die Bildung der Nickelkristalle zum Stillstand zu kommen.

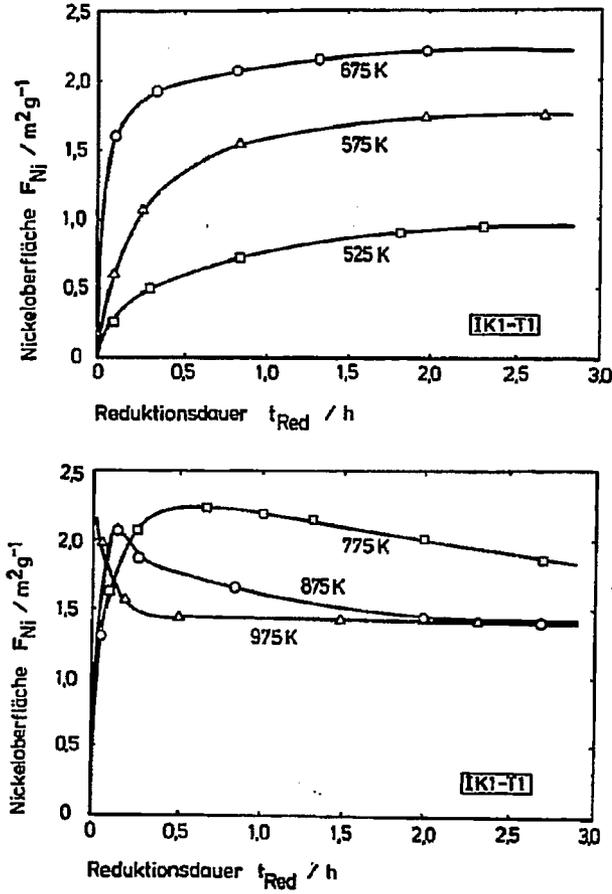


Abb. 4.4 Nickeloberfläche als Funktion der Dauer der Reduktion
Parameter: Reduktionstemperatur
Vorstufe: IK1-T1 (NiO auf Al_2O_3)
($p_{H_2} = 1$ bar; H_2 -GHSV = $2000 h^{-1}$)

Danach nimmt die Nickeloberfläche bei gegebener konstanter Temperatur zwischen 525 und 675 K nur noch um weniger als 5 % pro Stunde zu. Bei Temperaturen über 750 K durchläuft F_{Ni} als Funktion der Reduktionsdauer ein Maximum. Die Ausbildung einer maximalen, danach aber wieder absinkenden Nickeloberfläche wird erklärt, wenn man annimmt, daß sich die Reduktion des Nickeloxids und das Sintern des dabei entstehenden Nickels zu größeren Kristallen überlagern.

Bei Temperaturen oberhalb von 900 K ist die Reduktion des NiO in der Vorstufe 1K1-T1 nach längstens 15 Minuten beendet (Kapitel 4.1.1). Die Änderung der Nickeloberfläche nach dieser Zeit wird also durch das Zusammensintern der resultierenden Nickelkristallite bestimmt. Dieser Vorgang ist bei höheren Temperaturen (975 K) früher abgeschlossen als bei tieferen Temperaturen (875 K).

Abbildung 4.5 zeigt die zeitliche Entwicklung der Nickeloberfläche im Wasserstoffstrom, einmal wenn dabei die Temperatur zunächst für 2 Stunden auf 525 K begrenzt bleibt und dann auf 575 K erhöht wird, zum anderen bei konstanter Temperatur von 575 K. Wie in Abbildung 4.4 liegt jedem Beobachtungspunkt eine Messung der Chemisorption von H_2 an Nickel bei Sättigung zugrunde.

Durch die Temperaturerhöhung um 50 K wird im ersten Fall eine zusätzliche Teilmenge des im Porengefüge vorhandenen NiO der Reduktion zugänglich, die zuvor bei 525 K nicht mit Wasserstoff reagiert hat. Die bei 575 K gebildete Nickeloberfläche ist unabhängig davon, ob die Endtemperatur in zwei Stufen erreicht oder ob bei konstanter Temperatur von 575 K reduziert wird. Die Geschwindigkeit der Bildung zusätzlicher Nickeloberfläche hängt jedoch nicht allein von der schon vorhandenen Nickeloberfläche und der Temperatur ab. Bei 575 K und $F_{Ni} = 0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ergeben sich unterschiedliche Steigungen der Kurven in Abbildung 4.5. Dieser Befund deutet darauf hin, daß in den Punkten ① und ② in

Abbildung 4.5 verschiedene Teilmengen des ursprünglich vorhandenen Nickeloxids reduziert vorliegen.

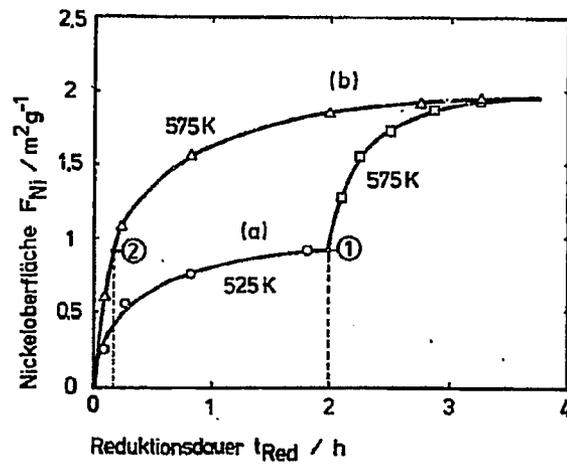


Abb. 4.5 Nickeloberfläche als Funktion der Dauer der Reduktion ($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; $\text{H}_2\text{-GHSV} = 2000 \text{ h}^{-1}$)
(a) bei Erhöhung der Temperatur von 525 K auf 575 K nach 2 h
(b) bei konstanter Temperatur von 575 K

4.2.3.2 Einfluß des Katalysatorvorläufers

Mit den Vorstufen IK1-T1, IK3-T1, IK4-T1 und IK5-T1 wurde der Einfluß der chemischen Natur des Vorläufers, seiner Vorgesichte und der daraus resultierenden Teilchengrößenverteilung auf die Bildung der freien Nickeloberfläche untersucht.

Dazu wurde jeweils eine Probe der zu untersuchenden Vorstufe bei stets gleicher Aufheizgeschwindigkeit von 500 K/h bis zum Erreichen der als unabhängige Variable vorgegebenen Endtemperatur im Wasserstoffstrom reduziert, danach bei der zuletzt erreichten Höchsttemperatur auf 10^{-2} Pa evakuiert und schließlich die Chemisorption von H_2 an Nickel bei 323 K bestimmt.

Auf diese Weise ergaben sich für unterschiedliche Vorläufer auf gleichem Träger vergleichbare Verläufe von F_{Ni} mit der während der Reduktion maximal erreichten Temperatur. In Abbildung 4.6 wird diese Abhängigkeit dargestellt.

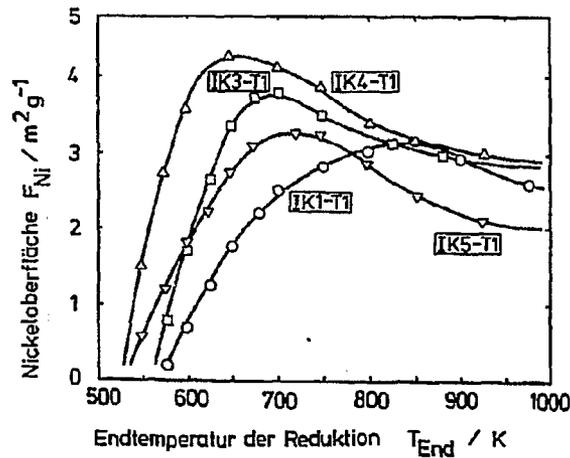


Abb. 4.6 Nickeloberfläche für verschiedene Endtemperaturen der Reduktion
- Einfluß des Vorläufers auf dem Träger T1 -
IK1-T1: NiO aus Nitrat IK5-T1: NiO aus Formiat
IK3-T1: $Ni(NO_3)_2$ IK4-T1: $Ni(HCOO)_2$
Aufheizrate: 500 K/h ($p_{H_2} = 1$ bar; H_2 -GHSV = 2000 h^{-1})

Offensichtlich hat die chemische Natur des Vorläufers und dessen Vorgeschichte erheblichen Einfluß auf die Kinetik der Entstehung von fein verteiltem Nickel auf porösen Trägern. Die größte Nickeloberfläche wird in der Vorstufe IK4-T1 gebildet, die als Vorläufer Formiat enthält. Auch das aus Formiat entstandene NiO als Vorläufer führt bei etwa gleichem Nickelgehalt und sonst gleichen Bedingungen zu höheren Werten von F_{Ni} als das aus Nitrat gebildete Oxid. Es ist zu vermuten, daß die Geschwindigkeit der Reduktion bei gleichbleibender Sinterungsgeschwindigkeit größer ist und dadurch früher die maximale Nickeloberfläche erreicht wird. Daß bei der Reduktion des Nitrats und Formiats höhere Nickeloberflächen erzielt werden als bei der Reduktion des Oxids wurde auch in der Literatur mehrfach berichtet /45.46.75/.

4.2.3.3 Einfluß des Trägers

Für den Vorläufer $Ni(NO_3)_2$ wurde der Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Trägermaterials und der Trägermorphologie auf die Ausbildung der Nickeloberfläche untersucht.

Nach Erwärmung der Versuchsmaterialien in Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 500 K/h auf verschiedene Endtemperaturen der Reduktion wurden auch hier die Metalloberflächen durch Chemisorption von H_2 an den Proben ermittelt. In Abbildung 4.7 sind die beobachteten Meßwerte dargestellt.

Die Träger T1 bis T5 wurden in der gleichen Weise getränkt und getrocknet, die daraus entstandenen Vorstufen enthalten jedoch unterschiedliche Mengen an Nickelnitrat (Tab. 3.2).

Die Abbildung 4.7 zeigt, daß die maximal gebildete Metalloberfläche umso größer wird, je höher der Gehalt an Nickel in der Vorstufe ist. Die entstandenen Nickeloberflächen

sind jedoch nicht der Stoffmenge des reduzierten und unreduzierten Nickels im Träger proportional. So wurde zum Beispiel im Träger T2 eine wesentlich höhere Oberfläche ermittelt (750 K) als der stoffmengenspezifischen Proportionalität entspricht. Außerdem wird in der Vorstufe IK3-T2 ein größerer Verlust an Oberfläche durch Sinterung beobachtet als in Trägern mit geringerer innerer Oberfläche. Auf Al_2O_3 (IK3-T1), das den gleichen Vorläufer enthält und nahezu die gleiche Porenmorphologie aufweist wie SiO_2 (IK3-T5; Kapitel 3.2.1) bildete sich eine 1,8-fach höhere Nickeloberfläche bei 1,4-fachem Nickelgehalt.

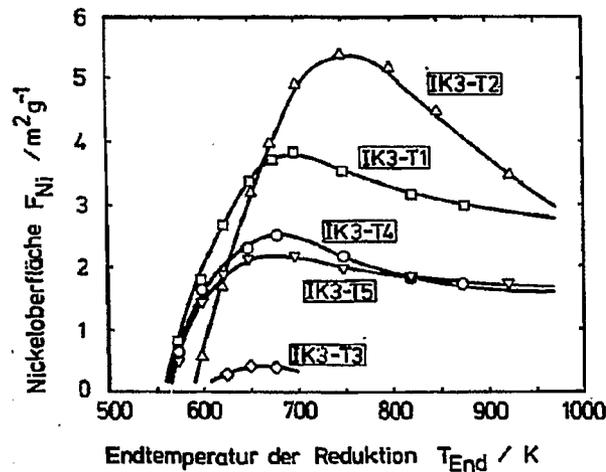


Abb. 4.7 Nickeloberfläche für verschiedene Endtemperaturen der Reduktion
- Einfluß des Trägers -
Vorläufer: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
Aufheizrate: 500 K/h
($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; $\text{H}_2\text{-GHSV} = 2000 \text{ h}^{-1}$)

4.2.3.4 Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit bei der Reduktion

Der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit während der Reduktion in Wasserstoff auf die Bildung und das Wachstum der Nickelkristalle wurde in der Vorstufe IK3-T2 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) untersucht.

Wie in den bisher beschriebenen Versuchen zur Ermittlung der Nickeloberflächen wurde jeweils eine Probe in Wasserstoff mit der gewünschten Aufheizrate auf variable Endtemperatur der Reduktion aufgeheizt und nach dem Evakuieren bei dieser Temperatur die Wasserstoffsorptionskapazität bestimmt.

Die Abbildung 4.8 zeigt den experimentellen Befund.

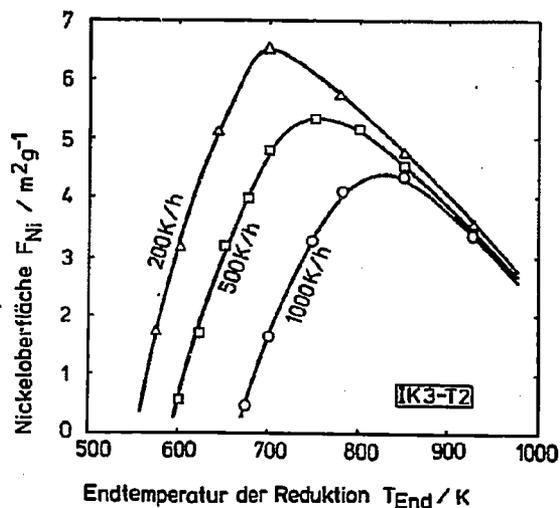


Abb. 4.8 Nickeloberfläche für verschiedene Endtemperaturen der Reduktion
- Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit in H_2 -
Vorstufe: IK3-T2 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
 $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; $\text{H}_2\text{-GHSV} = 2000 \text{ h}^{-1}$

Die Ausbildung der freien Nickeloberfläche als Funktion der oberen Grenztemperatur der Reduktion durchläuft für jede Aufheizgeschwindigkeit ein Maximum. Die in der gleichen Vorstufe maximal erreichte Metalloberfläche sinkt mit zunehmender Aufheizrate ab und wird zu höheren Endtemperaturen der Reduktion verschoben.

Die Neigung der resultierenden Nickelkristallite zusammenzusintern ist im untersuchten Katalysator nur durch die chemische Zusammensetzung und Morphologie des Trägers festgelegt und bei hohen Endtemperaturen von der Aufheizgeschwindigkeit unabhängig.

4.2.3.5 Vergleich von Tränk-, Fällungs- und Vollkatalysatoren

In dieser Versuchsreihe wurde die Entwicklung der Nickeloberfläche als Funktion der oberen Grenztemperatur während der Reduktion in einem kommerziellen Vollkontakt und in jenen Vorstufen verfolgt, bei denen das Ni^{2+} als Nickelhydroxid durch Fällung im Porenraum des Trägers eingebracht wurde.

Die Verläufe der Bildung von Nickeloberfläche in diesen Stufen sowie in der durch Tränkung mit Nitratlösung entstandenen Vorstufe IK3-T2 sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

Auch hier wurde für jeden Beobachtungspunkt einer Kurve das Versuchsmaterial mit 500 K/h in H_2 auf variable Endtemperatur der Reduktion erwärmt und die Kapazität der Chemisorption von Wasserstoff an Nickel bei 323 K bestimmt.

Der untersuchte Vollkontakt enthält das Nickel vor der Reduktion in Form einer Mischkristallverbindung der Manasseit-Struktur ($\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Fünf der sechs Magnesiumionen des Manasseits wurden bei der Darstellung dieser Verbindung durch zweiwertiges Nickel ersetzt. Die restlichen Magnesium- und Aluminiumionen des Mischkristalls

neigen unter Wasserdampfeinfluß zur Spinellbildung, was sich stabilisierend auf die während der Reduktion entstehenden Nickelkristallite auswirkt /76/.

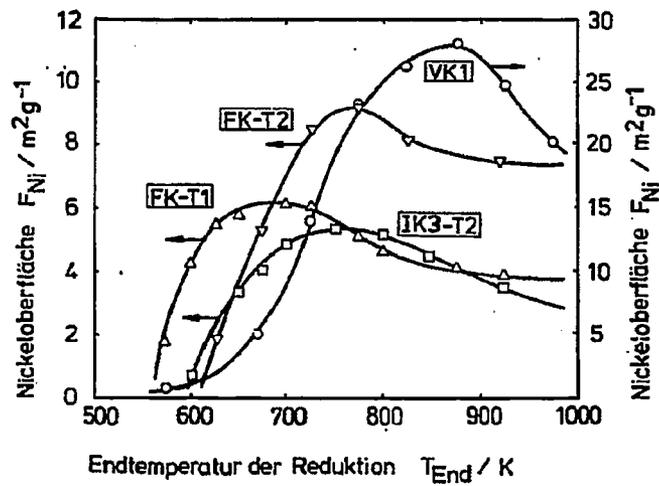


Abb. 4.9 Nickeloberfläche für verschiedene Endtemperaturen der Reduktion - Vergleich: Tränk-, Fällungs- und Vollkontakt -
FK-T1: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ auf Al_2O_3
FK-T2: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
IK3-T2: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
VK1: Vollkatalysator der Manasseit-Struktur (technischer Fällungskontakt mit $a_{\text{Ni}} = 45 \text{ Gew.}\%$; $S_{\text{BET}} = 175 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$)
Aufheizrate: 500 K/h
($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; $\text{H}_2\text{-GHSV} = 2000 \text{ h}^{-1}$)

Die mit dem Vollkontakt VK1 erzielte Nickeloberfläche übertrifft sowohl die im Tränkkontakt (IK3-T2) als auch die in den Fällungskontakten erreichten Oberflächen bei weitem. Bezieht man die gebildete Metalloberfläche jedoch auf den Nickelgehalt der Katalysatoren und ermittelt den Dispersionsgrad D_{Ni} , so ist dieser beim Vollkontakt kleiner.

Mit der Methode der Ausfällung des Vorläufers im Porenraum des Trägers wird nach der Reduktion eine höhere Nickeloberfläche erzielt als mit der Tränkmethode. In der Vorstufe FK-T2 ($Ni(OH)_2$ auf $\gamma-Al_2O_3$) ergibt sich eine bis zu 60 % höhere Metalloberfläche als in der vergleichbaren Stufe IK3-T2 ($Ni(NO_3)_2$ auf $\gamma-Al_2O_3$). Gleichfalls erscheint die Sinterungsneigung der resultierenden Nickelkristallite im Fällungskontakt FK-T2 geringer als im Tränkkatalysator IK3-T2 und geringer als die des Vollkontakts VK1.

4.2.4 Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

Die nach den Einflußgrößen getrennten Ergebnisse in Kapitel 4.2.3 zeigen die unterschiedlichen Möglichkeiten auf, hohe Dispersionen von Nickel in einer porösen Struktur zu erhalten. Die Tabelle 4.2 faßt die Resultate zusammen und stellt die maximal erreichten Nickeloberflächen, ihren Anteil an der inneren Gesamtoberfläche des Trägers bzw. an der Oberfläche der nichtreduzierten Form des Vollkontakts sowie die zugehörige Endtemperatur der Reduktion bei Erwärmung mit 500 K/h gegenüber. Zusätzlich werden die Nickelgehalte a_{Ni} , die erzielten Dispersionen des Nickels D_{Ni} bezogen auf die Gesamtmenge von reduziertem und unreduziertem Nickel am Metalloberflächenmaximum sowie die relative Abnahme der Nickeloberfläche bei Aufheizung im Wasserstoffstrom mit 500 K/h auf 950 K nach dem Erreichen des Maximums in F_{Ni} in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Bezeichn.	a_{Ni} /Gew.-%	$F_{Ni,max}$ /m ² g ⁻¹	bei T_{End} /K	D_{Ni} /Gew.-%	S_{BET} /m ² g ⁻¹	$\frac{F_{Ni,max}}{S_{BET}}$	$\frac{\Delta F_{Sint,950 K^*})}{F_{Ni,max}}$
IK1-T1	5,4	3,2	850	9,4	11,0	0,29	0,21
IK4-T1	4,5	4,3	650	15,1	11,0	0,39	0,26
IK5-T1	5,2	3,2	725	9,7	11,0	0,29	0,34
IK3-T1	4,9	3,8	700	12,3	11,0	0,35	0,24
IK3-T2	5,5	5,3	750	15,3	89,0	0,06	0,42
IK3-T3	1,5	0,4	650	4,2	0,5	0,80	-
IK3-T4	3,9	2,5	675	10,2	3,8	0,66	0,32
IK3-T5	3,5	2,2	675	13,9	19,5	0,11	0,23
FK-T1	7,2	6,0	700	13,2	11,0	0,55	0,37
FK-T2	7,9	9,2	775	19,2	89,0	0,10	0,16
VK1	45,2	28,0	875	9,8	175,0	0,16	0,21

Tab. 4.2 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse aus Kapitel 4.2.3

*) unter $\Delta F_{Sint,950 K}$ ist die relative Abnahme der Nickeloberfläche nach dem Durchlaufen des Maximums zu verstehen, wenn mit 500 K/h in H₂ bis auf 950 K erwärmt wird ($\Delta F_{Sint,950 K} = F_{Ni,max} - F_{Ni,950 K}$)

Der Anteil der Nickeloberfläche bezogen auf die BET-Oberfläche der Träger bzw. des unreduzierten Vollkontakts $F_{Ni,max}/S_{BET}$ nimmt mit sinkender Gesamtoberfläche zu. Für den Kontakt IK3-T3 beträgt dieser Anteil 80 %. Mit dem für den technischen Einsatz interessanten Träger T1 konnte mit der Tränkmethode 35 % mit der Fällungsmethode 55 % der inneren Oberfläche mit Nickel belegt werden. Die höchsten in dieser Untersuchung erzielten Dispersionen lagen beim Tränkkatalysator IK3-T2 bei 15,3 %, beim Fällungskontakt FK-T2 bei 19,2 %.

Die Sinterungsneigung erscheint beim Katalysator, dessen Vorläufer $Ni(OH)_2$ durch Ausfällung im Porenraum eingebracht wurde (FK-T2) am geringsten. Nur etwa 16 % der maximalen Nickeloberfläche von fast $10 \text{ m}^2/\text{g}$ verschwindet bei der thermischen Sinterung bis 950 K. FK-T2 eignet sich vermutlich gut als Hochtemperaturkontakt.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die in der Vorstufe IK1-T1 (NiO auf Al_2O_3) beobachtete Entwicklung der Nickeloberfläche mit zunehmender Dauer der Reduktion bei verschiedenen Temperaturen (Kapitel 4.3.2.1) läßt sich aus der von Delmon /40/ untersuchten Kinetik der Reduktion von pulverförmigen Nickeloxid erklären. Danach wird der Verlauf der Reduktion durch die Geschwindigkeit der Bildung von Keimen metallischen Nickels kontrolliert. Sobald sich an einem Nickeloxidkristall ein Metallkeim gebildet hat, pflanzt sich die Reaktionsfront sehr rasch fort, der Kristall klappt in den metallischen Zustand um. Die Keimbildungswahrscheinlichkeit von Nickel in Nickeloxidkristallen hängt von der Fehlordnung im Kristall ab. Je größer der Vorläuferkristall, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, daß Gitterfehler (Leerstellen, Kanten, Ecken, Stufen etc.) und damit potentielle Keimbildungsstellen vorhanden

sind. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Nickelkeimen steigt also mit der Kristallitgröße des Vorläufers und insbesondere auch mit der Temperatur an /40,41/.

Die Entwicklung der Nickeloberfläche aus NiO auf Al₂O₃ mit zunehmender Reduktionsdauer (Abb. 4.4 und Abb. 4.5) zeigt, daß diese Beobachtungen nicht durch die Bildung einer Deckschicht von reduziertem auf unreduzierten Nickel (\sqrt{t} -Gesetz) erklärt werden können, sondern als Resultat der Keimbildungskinetik an den Nickeloxidkristallen anzusehen sind. Erst bei Temperaturerhöhung wird eine zusätzliche Teilmenge der ursprünglich vorhandenen NiO-Kristalle in einer vorgegebenen Zeit für die Reduktion zugänglich. Diesem Befund ähnliches Verhalten wurde von Goenen /39/ auch für NiO auf SiO₂ beobachtet.

Die Vorläuferkristallite sind in den Trägern zumeist nicht monodispers verteilt. Es ist daher zu erwarten, daß unter sonst gleichen Bedingungen größere Oxidkristalle vor kleineren reduziert werden und vor dem Einsetzen der Sinterung zunächst größere und später kleinere Nickelkristalle gebildet werden.

Aus der thermogravimetrisch bestimmten Änderung des Gehalts an metallischem Nickel Δm_{Ni} und der unter gleichen Bedingungen ermittelten Änderung der freien Nickeloberfläche ΔF_{Ni} folgt nach Gleichung 4.7 der Kristallitdurchmesser der jeweils im betrachteten Intervall gebildeten, als kugel- bzw. halbkugelförmig angenommenen Nickelkristalle.

$$d_{Ni} = \frac{6 \cdot \Delta m_{Ni}}{\rho_{Ni} \cdot \Delta F_{Ni}} = \frac{6 \cdot a_{Ni} \cdot m_K \cdot \Delta \alpha}{\rho_{Ni} \cdot \Delta F_{Ni}} \quad (4.7)$$

In Abbildung 4.10 ist die Nickeloberfläche als Funktion des Reduktionsgrads α nach Reduktion (jeweils 90 Minuten) bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Außerdem die

Größe der bei verschiedenen Reduktionsgraden gebildeten Nickelkristalle.

Bis zu einem Reduktionsgrad von $\alpha = 0,8$ nimmt der Nickelkristallitdurchmesser mit dem Fortschreiten der Reduktion ab, danach durch Sinterung wieder zu. Die Reduktion kleiner Vorläuferkristalle ist bei tieferen Temperaturen also gehemmt. Bei gleicher Dauer der Wasserstoffeinwirkung werden mit zunehmender Temperatur bei immer kleineren Vorläuferkristallen Nickelkeime und damit zunehmend kleinere Nickelkristallite gebildet.

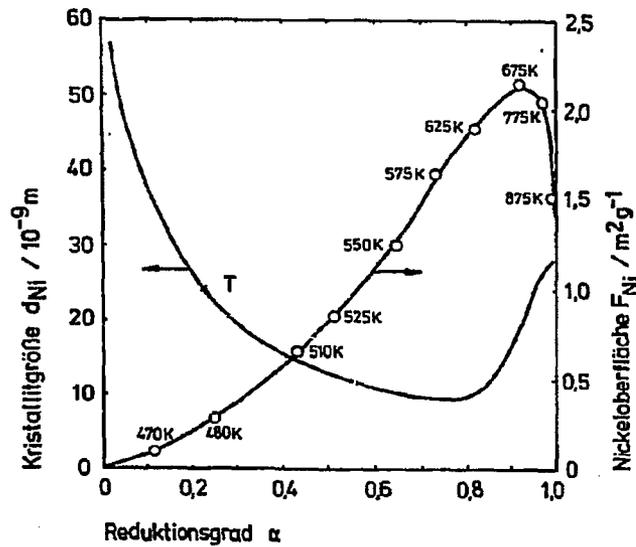


Abb. 4.10 Kristallitgröße d_{Ni} und Nickeloberfläche F_{Ni} als Funktion des Reduktionsgrads α in der Vorstufe IK1-T1 (NiO auf Al_2O_3)
Parameter: Reduktionstemperatur
Reduktionsdauer: jeweils 90 Minuten

Auch bei anderen Nickelverbindungen ist zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Reduktion zu metallischem Nickel durch die Bildung von Metallkeimen kontrolliert wird. Qualitativ folgt die Entwicklung der Nickeloberfläche als Funktion von Temperatur und Zeit stets dem gleichen Muster.

Die chemische Natur und die Teilchengrößenverteilung des Vorläufers bestimmen bei gleichem Träger unter sonst gleichen Reduktionsbedingungen die Anzahl der gebildeten Nickelkeime und die schließlich gebildete Metalloberfläche. Die aus Abb. 4.6 ersichtlichen Unterschiede im Reduktionsverhalten der Vorstufen IK1-T1 (Nickeloxid aus Nitrat) und IK5-T1 (Nickeloxid aus Formiat) belegen, daß chemisch gleiche Vorläufer auf gleichem Träger verschiedene Teilchengrößenverteilungen und Keimbildungswahrscheinlichkeiten zeigen können.

Messungen der Wasserstoffsorptionskapazität an den Vorstufen IK3-T1 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf Al_2O_3) und IK4-T1 ($\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ auf Al_2O_3) nach der Zersetzung des Nitrats bzw. Formiats in verschiedenen nichtreduzierenden Gasen zeigen, daß sich $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf Al_2O_3 ohne Bildung eines Zwischenprodukts zum NiO umwandelt und an NiO praktisch kein H_2 chemisorbiert wird (Tabelle 4.3). Die Umwandlung von $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ auf Al_2O_3 verläuft jedoch zumindest teilweise über die intermediäre Bildung von metallischem Nickel. Die Vorstufe IK5-T1 kann daher bereits vor der Reduktion Keime metallischen Nickels enthalten und an der Phasengrenze zwischen Oxid und Metall eine erhöhte Keimbildungswahrscheinlichkeit zeigen. Die Ausbildung der Nickeloberfläche in der Vorstufe IK5-T1 bei weitaus tieferen Temperaturen als in der Vorstufe IK1-T1 wird dadurch verständlich.

Die Abbildung 4.11 zeigt REM-Aufnahmen der Vorstufen IK1-T1 und IK5-T1, hergestellt durch thermische Zersetzung der Vorstufen IK3-T1 und IK4-T1.

Vorstufe	Atmosphäre $\dot{v} = 2 \text{ l/h}$	Thermische Behandlung	$\bar{a}_{\text{s.H}_2} / \text{mol g}^{-1}$	$F_{\text{Ni}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
<u>IK3-T1</u> (Ni(NO ₃) ₂ / Al ₂ O ₃)	Helium	mit 500 K/h auf 750 K; dort 90 Min. halten	$< 10^{-7}$	$< 0,01$
<u>IK4-T1</u> (Ni(HCOO) ₂ / Al ₂ O ₃)	Helium	mit 500 K/h auf 575 K	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,78
	Helium	mit 500 K/h auf 750 K; dort 90 Min. halten	$2,03 \cdot 10^{-5}$	1,51
	Luft	mit 500 K/h auf 750 K; dort 90 Min. halten	$0,06 \cdot 10^{-5}$	0,05

Tab. 4.3

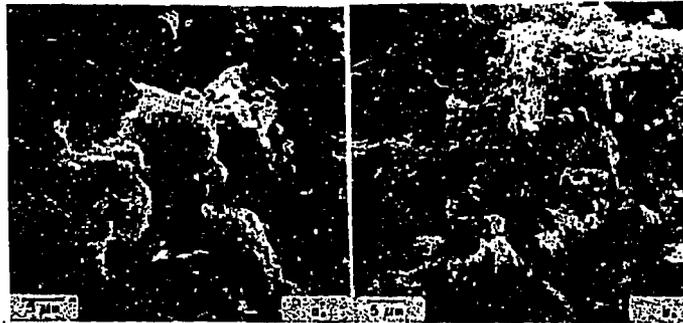


Abb. 4.11 REM-Aufnahmen von NiO auf Al₂O₃

- a. entstanden durch Zersetzung von Ni(NO₃)₂
- b. entstanden durch Zersetzung von Ni(HCOO)₂

Reproduced from
best available copy

Die für die Entwicklung der Nickeloberfläche wichtige Keimbildungswahrscheinlichkeit am Vorläufer läßt sich beeinflussen. Die in der Literatur /42,43/ erwähnte Möglichkeit, den Beginn und das Fortschreiten der Reduktion zu tieferen Temperaturen zu verschieben, wurde in der Vorstufe IK2-T1 (15 % NiO / 85 % Ni(NO₃)₂ auf Al₂O₃) ohne Zusatz eines anderen Metalls realisiert.

Nach Abbildung 4.12 ist es möglich, durch teilweise Zersetzung des Vorläufers Nitrat zum Oxid vor der Reduktion, unter sonst gleichen Bedingungen eine wesentlich höhere Metalloberfläche zu erzielen, als das ausgehend von reinem Ni(NO₃)₂ (IK3-T1) oder von reinem NiO (IK1-T1) möglich ist. Dieser Befund wird verständlich, wenn man annimmt, daß an der Phasengrenze zwischen Nitrat- und daraus gebildeten Oxidkristallen eine erhöhte Anzahl potentieller Keime entstehen und damit die Keimbildungswahrscheinlichkeit größer wird als in den Vorstufen mit reinem Ni(NO₃)₂ bzw. NiO.

Aufgrund seiner Porenmorphologie kann der verwendete Träger die resultierende Teilchengrößenverteilung des Vorläufers und damit die Wahrscheinlichkeit der Bildung metallischer Keime beeinflussen. Zusätzlich kann der Träger, durch Verbindungsbildung zwischen Vorläufer und Festkörper bei der Kalzinierung, die chemische Natur des Vorläufers und dessen Anzahl potentieller Keimstellen verändern. Die Beobachtung der Entwicklung der Nickeloberfläche aus Nickelnitrat auf den verwendeten Trägern (Abb. 4.7) zeigt den zuerst genannten Einfluß. Eine Bildung von ternären Oxiden zwischen Träger und Vorläufer ist in diesen Vorstufen ausgeschlossen. Der Beginn der Reduktion von Ni(NO₃)₂ auf dem mikroporösen Träger T2 (IK3-T2) ist bei sonst gleichen Bedingungen zu höheren Endtemperaturen verschoben. Dieser Befund wird durch die Annahme erklärt, daß der Vorläufer darin in einer höheren Dispersion (kleinere Kristallitgröße) vorliegt und somit eine geringere Anzahl potentieller Keime für die Reduktion enthält.

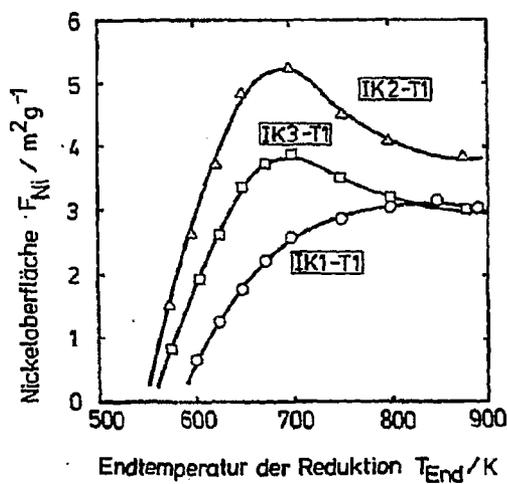


Abb. 4.12 Nickeloberfläche für verschiedene Endtemperaturen der Reduktion
Aufheizrate: 500 K/h ($p_{H_2} = 1$ bar; H_2 -GHSV ≈ 2000 h⁻¹)
Vorstufen: IK1-T1: 100 % NiO auf T1
IK2-T1: 15 % NiO / 85 % Ni(NO₃)₂ auf T1
IK3-T1: 100 % Ni(NO₃)₂ auf T1

Abbildung 4.13 zeigt schematisch eine Mikro- bzw. Makropore einer Katalysatorvorstufe und die durch deren geometrische Abmessungen begrenzte Teilchengröße des Nickelvorläufers sowie die damit gekoppelte erhöhte oder verminderte Anzahl potentieller Keinstellen.

Die häufig als Metall-Träger-Wechselwirkung bezeichneten Phänomene beruhen also im wesentlichen auf der Veränderung der chemischen Natur des Vorläufers durch Reaktionen mit dem

Träger (Silikat- oder Aluminatbildung) oder auf unterschiedlicher Teilchengrößenverteilung des Vorläufers in der porösen Trägerstruktur.

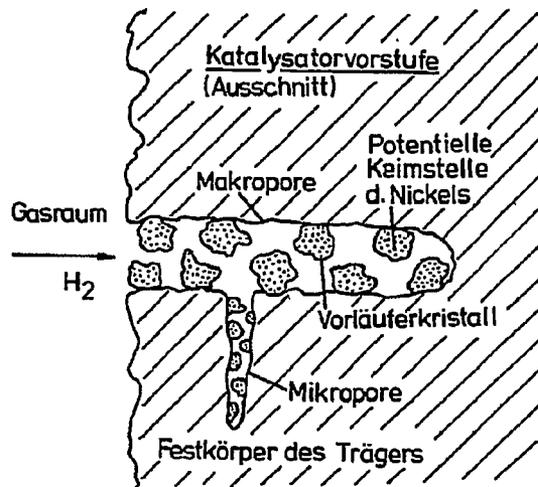


Abb. 4.13

Die Aufheizgeschwindigkeit während der Reduktion hat erheblichen Einfluß auf die maximal erreichbare Nickeloberfläche in der gleichen Vorstufe (Abb. 4.8). Die Dauer der Wasserstoffeinwirkung bei gegebener Temperatur bestimmt, ob Nickelkeime an Vorläuferkristallen gebildet werden und zum Metallkristall umklappen. Die Ausbildung der Nickeloberfläche ist daher bei höherer Aufheizrate zu höheren Temperaturen verschoben. Da die Keimbildung und das Zusammensintern der gebildeten Nickelkristallite sich überlagern ist es günstiger den Kontakt langsamer zu erwärmen.

Bei einer um ein Fünftel niedrigeren Aufheizrate (200 K/h gegenüber 1000 K/h) wird in der Vorstufe IK3-T2 eine 1,5-fach höhere Nickeloberfläche erreicht. Der steigende Wasserdampfpartialdruck bei zunehmender Aufheizgeschwindigkeit verschiebt den Fortschritt der Reduktion zu höheren Temperaturen /39/ und erniedrigt die maximal erzielte Nickeloberfläche. Das Sinterungsverhalten der Nickelkristallite bei Erwärmung der Kontakte über 850 K ist von der Aufheizrate unabhängig und wird nur durch die Morphologie des Trägers beeinflusst.

Die kleinsten in dieser Untersuchung mit NiO auf Al_2O_3 erzielten Kristallitgrößen lagen bei 9 nm (Abb. 4.10), die höchsten Dispersionen des Nickels je nach Vorstufe zwischen 4 und 19 % (Tab. 4.2). Vergleicht man diese beobachteten Werte mit anderen in der Literatur veröffentlichten Daten, so liegen sie in der gleichen Größenordnung.

In Abhängigkeit vom Vorläufer, der Beladung des verwendeten Trägers damit, sowie den Bedingungen der Reduktion wurden aus Vorstufen von NiO auf SiO_2 Kristallitgrößen zwischen 4 und 30 nm beobachtet /25,71/, aus Vorstufen von NiO auf Al_2O_3 Teilchengrößen zwischen 4 und 10 nm /25,27,45/.

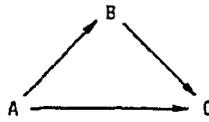
Mit Kontakten, die ein Nickelsalz als Vorläufer enthalten, konnten SiO_2 -Tränkkatalysatoren mit Nickeldispersionen zwischen 5 und 27 % /31,44,77/, Al_2O_3 -Tränkkatalysatoren mit Dispersionen zwischen 7 und 17 % /45,71/ hergestellt werden.

An Fällungskatalysatoren mit SiO_2 -Trägern wurden Dispersionen bis zu 50 % /31,44,77/, mit Al_2O_3 -Trägern Dispersionen zwischen 15 und 27 % beobachtet /33/.

5. KATALYTISCHE EIGENSCHAFTEN DER KONTAKTE

5.1 Bilanzräume heterogen katalysierter Reaktionen

Bei vielen technisch wichtigen katalytischen Reaktionen soll ein Produkt B aus einem Ausgangsstoff A in möglichst hoher Ausbeute erzeugt werden, obwohl das Produkt B am gleichen Katalysator zu einem stabileren, jedoch unerwünschten Stoff C weiterreagieren kann. Diese Reaktionssysteme können als Überlagerung von Parallel- und Konsekutivreaktion angesehen werden und lassen sich vereinfacht durch folgendes Dreiecksschema beschreiben.



In solchen Systemen soll die Reaktion so geführt werden, daß eine möglichst hohe Selektivität für B erzielt wird, also eine möglichst große Stoffmenge von B bezogen auf die umgesetzte Stoffmenge von A gebildet wird. Dabei ist die Selektivität des Katalysators, also das Verhältnis der Geschwindigkeit der Reaktion $A \longrightarrow B$ zu der der Reaktion $A \longrightarrow C$ von Wichtigkeit.

Die Selektivität eines porösen Katalysators wird primär von der Selektivität der aktiven Komponente bestimmt, die sekundär durch Konzentrationsgradienten im Kontaktkorn modifiziert werden kann [12,78,79]. Unterschiede in den von Konzentrationsgradienten im Korn unbeeinflussten Selektivitäten der Aktivkomponenten verschiedener Kontakte zeigen, daß die Aktivkomponenten sich in ihrem katalytischen Verhalten unterscheiden und also verschieden zusammengesetzt oder unterschiedlich strukturiert sind. Da hierbei eine relative, dimensionslose Größe betrachtet wird, sind Unterschiede im katalytischen Verhalten auf

diese Weise häufig sicherer zu erkennen als bei Messung der flächenspezifischen Aktivität.

Das schematische Modell in Abbildung 5.1 zeigt, welche Bilanzräume bei heterogen katalysierten Prozessen zu unterscheiden sind:

1. ein Element der katalytisch wirksamen freien Oberfläche der aktiven Komponente,
2. ein einzelnes poröses Kontaktkorn, in dessen Struktur die Aktivkomponente verteilt ist,
3. einen Reaktionsraum, der den Kontakt z.B. als Feststoffschüttung enthält.

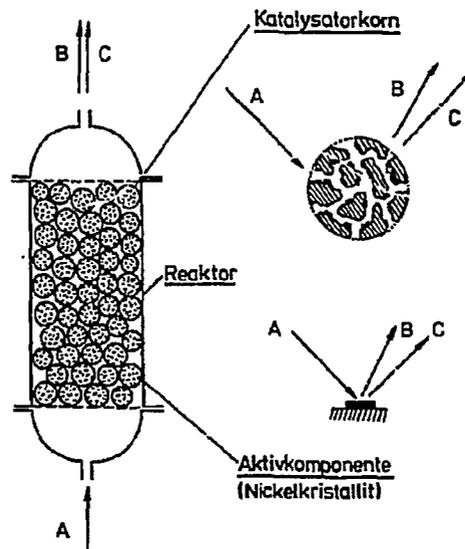


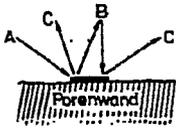
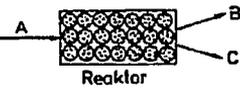
Abb. 5.1 Bilanzräume bei heterogen katalysierten Prozessen

Werden die Beobachtungsgrößen einer katalytischen Reaktion auf den gesamten Reaktionsraum bezogen, spricht man von reaktorspezifischen Eigenschaften des Kontakts, ist der Bilanzraum dagegen ein einzelnes Kontaktkorn handelt es sich um die kornspezifischen Eigenschaften des Katalysators. Die von Stofftransportwiderständen und von der Anordnung im Reaktor unbeeinflussten katalytischen Eigenschaften eines Oberflächenelements bezeichnet man als intrinsische katalytische Eigenschaften dieser Oberfläche.

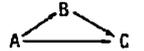
Die Beobachtung der intrinsischen Aktivität und Selektivität in unterschiedlich hergestellten Katalysatoren ermöglicht zu entscheiden, ob und in welchem Ausmaß die Variablen des Herstellungsverfahrens die katalytischen Eigenschaften der aktiven Komponente für eine bestimmte Reaktion beeinflussen.

Nach den Überlegungen von Kotter und Riekert /80/ ist es möglich, intrinsische Eigenschaften direkt zu beobachten. Basierend auf den Überlegungen von Wheeler /81/ leiten sie für ein Dreiecksschema, dessen Teilreaktionen einem kinetischen Gesetz 1. Ordnung folgen, mathematische Zusammenhänge zwischen den unterschiedlichen Bilanzräumen her und zeigen durch Grenzfallbetrachtungen, wie stofftransportunbeeinflusste katalytische Eigenschaften bestimmt werden können. Um die in dieser Arbeit verwendete Meßtechnik zu verstehen, werden in Kapitel 8.2 diese Abhängigkeiten hergeleitet und gezeigt, wie ähnliche Beziehungen auch für andere Geschwindigkeitsgesetze aufgestellt werden können. Danach sind nur bei Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung, intrinsische Geschwindigkeitskonstanten meßtechnisch zugänglich und Konzentrationsverteilungen der beteiligten Stoffe im Kontakt sowie kornspezifische Daten berechenbar.

Für ein Reaktionsschema, dessen Teilreaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgen, ergeben sich die in Tabelle 5.1 dargestellten Zusammenhänge zwischen den jeweils für verschiedene Bilanzräume definierten Größen.

Intrinsische Größen	Kornspezifische Größen	Reaktorspezifische Größen
 <p> $k' = k_{m,i} / F_{Ni}$ $k_{m,i} = \frac{\dot{V}}{m_K} U S_i$ im Differentialreaktor $\lambda = \frac{k_1}{k_2}$ $S = \frac{k_1}{k_1 + k_3}$ </p>	 <p> $k_{Ki} = k_i S_K F_{Ni}$ $\varphi = L \sqrt{k_K / D_{eff}}$ $\lambda_K = f(S, \lambda, \varphi)$ $S_K = f(S, \lambda, \varphi)$ Grenzfall: $\varphi \ll 1; S_K = S$ </p>	 <p> $U = \frac{(\dot{n}_A)_0 - (\dot{n}_A)}{(\dot{n}_A)_0}$ $S_R = \frac{(\dot{n}_B)}{(\dot{n}_A)_0 - (\dot{n}_A)}$ $Y = U S_R$ $S_R = f(S_K, \lambda_K, U)$ Grenzfall: $U \rightarrow 0; S_R = S_K$ </p>

Tab. 5.1 Zusammenfassung der funktionalen Abhängigkeiten im Reaktionssystem für ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung /80/.

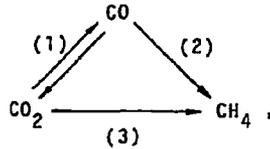


Im Pfropfströmungsreaktor strebt die reaktorspezifische Selektivität S_R für differentiell geringe Umsätze gegen die kornspezifische Selektivität S_K , diese wiederum für kleine Thielezahlen φ gegen die intrinsische Selektivität S .

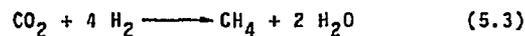
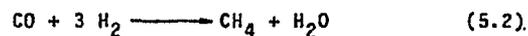
Für Katalysatoren mit kleinen charakteristischen Längen L lassen sich im Differentialreaktor also Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten bestimmen, die bei Kenntnis der katalytisch wirksamen Oberfläche dem Bilanzraum 'Element der aktiven Komponente' zugeordnet werden können.

5.2 Die Hydrierung von CO_2 und CO

Die katalytischen Eigenschaften des in porösen Trägern verteilten Nickels wurde in Bezug auf die Hydrierung von CO_2 und die Hydrierung von CO zu Methan untersucht. Nach Löwe und Krokoszinski /8/ verlaufen diese Reaktionen nach dem Schema



also innerhalb eines Reaktionsnetzwerks, in dem sich die direkte Umsetzung von CO_2 zu CH_4 und die Konsekutivreaktion von CO_2 über das intermediäre Produkt CO überlagern. Die Reaktionsgleichungen der einzelnen Teilreaktionen im Reaktionssystem sind in den Gleichungen 5.1 bis 5.3 dargestellt.



In überschüssigem Wasserstoff und bis zu Temperaturen um 700 K verlaufen die Teilreaktionen (2) und (3) (Gleichung 5.2 und 5.3) vollständig, die Umkehrreaktionen sind zu vernachlässigen. Da bei der Hydrierung von CO_2 und CO Wasserdampf entsteht, ist die Bildung von CO_2 aus CO und H_2O (Konvertierung von CO ; Umkehrung von Reaktion (1) (Gleichung 5.1)) bei der Bilanzierung eines Reaktors grundsätzlich in Betracht zu ziehen /8/. Wird bei Messungen im Differentialreaktor mit überschüssigem Wasserstoff das

Verhältnis Wasserdampf- zu Wasserstoffpartialdruck jedoch sehr klein, so kann die Rückreaktion von Gleichung 5.1 vernachlässigt werden.

Die katalytischen Eigenschaften der unterschiedlichen Kontakte lassen sich im Reaktionssystem $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_4$ bzw. $\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_4$ also in der Weise untersuchen, daß sowohl eine Aktivität in Bezug auf die Hydrierung von CO_2 zu CO bzw. CH_4 als auch in Bezug auf die Hydrierung von CO zu CH_4 sowie eine Selektivität, nämlich die Selektivität der Bildung von CO bei der Hydrierung von CO_2 beobachtet werden kann.

Da die Erzeugung eines Erdgastauschgases aus CO und H_2 (SNG) zunehmendes technisches Interesse gewinnt, wurde die zweite Teilreaktion im Reaktionssystem bereits eingehend untersucht. Die dabei häufig beobachteten Deaktivierungsphänomene sollten in dieser Arbeit möglichst vermieden werden.

5.2.1 Literaturübersicht

5.2.1.1 Mechanismus und Kinetik der CO_2 - und CO -Hydrierung

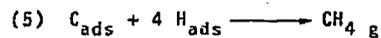
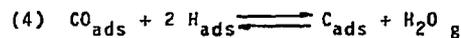
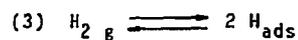
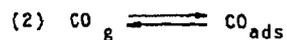
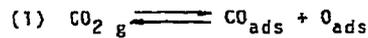
Über die katalytische CO_2 -Hydrierung liegen im Gegensatz zur Hydrierung von CO aus neuerer Zeit nur wenige Untersuchungen vor. Für die Hydrierung von CO zu CH_4 wurde an in Trägern dispergierten Metallen ein Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$r_{\text{CH}_4} = A \cdot \exp (E_a / R \cdot T) P_{\text{H}_2}^x \cdot P_{\text{CO}}^y$$

gefunden und dabei für Nickel auf Al_2O_3 bei 548 K, stöchiometrischem Partialdruckverhältnis und einem Gesamtdruck von 1 bar eine Reaktionsordnung von $x = 0,77$ und $y = -0,31$ beobachtet /82/. Die daraufhin angenommene Sequenz der Elementarschritte, bei der die Bildung eines auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten CHOH -Komplexes als geschwindigkeitsbestimmender Schritt postuliert wird, war Anlaß für viele weitere Untersuchungen.

Am Nickelfilm wurden bei tiefen Drucken zwei simultan die Geschwindigkeit bestimmende Schritte im Mechanismus der Hydrierung des CO identifiziert, nämlich die Dissoziation des CO in sorbierten Kohlenstoff und sorbierten Sauerstoff (CO-Disproportionierung) und Hydrierung des sorbierten Kohlenstoffs mit sorbiertem Wasserstoff /83/.

Spätere Arbeiten zeigten, daß die gleichen Schritte im Mechanismus der Hydrierung von CO₂ geschwindigkeitsbestimmend sind /84,85/. Der derzeitige Stand des Wissens über die Elementarsequenz der Hydrierung von CO₂ und CO zu Methan an Nickel läßt sich vereinfacht folgendermaßen zusammenfassen /86,87,88,89,90/:



Aus der Literatur geht außerdem hervor, daß die Form der Geschwindigkeitsgleichung für die Hydrierung von CO₂ und CO vom verwendeten Nickelkontakt, vom Partialdruck des CO₂ bzw. CO sowie der Temperatur abhängt, bei der die kinetischen Messungen durchgeführt wurden. Alle Beobachtungen zusammengenommen zeigen, daß es nicht möglich ist, die einzelnen Teilreaktionen der Methanisierung von CO₂ durch einheitliche Geschwindigkeitsgesetze über einen weiten Bereich der Temperatur zu beschreiben. Die Kinetik des zu untersuchenden Reaktionssystems ändert sich mit der Temperatur, dem Druck sowie dem Mischungsverhältnis der Reaktanten.

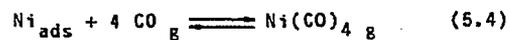
5.2.1.2 Desaktivierung und unerwünschte Nebenreaktionen
bei der CO₂- und CO-Hydrierung.

Für die unter technischen Bedingungen häufig zu beobachtende Desaktivierung der Nickelkontakte sind im wesentlichen drei Gründe verantwortlich.

1. Bei zu hohen Temperaturen können die während der Reduktion gebildeten Nickelkristallite unter Verringerung der Nickeloberfläche zusammensintern (Thermisches Sintern) /90,91/.
2. Kleinere Nickelkristallite können mit CO zu flüchtigem Nickelcarbonyl reagieren und unter Verminderung der Nickeloberfläche größere Metallkristalle bilden (Chemisches Sintern) /92,92 a.93/.
3. Auf der Nickeloberfläche kann sich massiv Kohlenstoff ablagern und so teilweise oder vollständig die katalytisch wirksamen Zentren des Kontakts blockieren /94,95/.

Das thermische Zusammensintern von auf Trägern dispergiertem Nickel ist aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 4.2 und nach der Literatur /48,49,50,91/ unterhalb von 650 K nicht zu erwarten.

Die Nickeltetracarbonylbildung als zweiter möglicher Desaktivierungsmechanismus verläuft nach der Stöchiometrie in Gleichung 5.4.

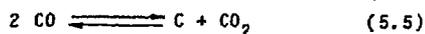


Unter technisch interessanten Reaktionsbedingungen nimmt die Desaktivierung von Nickelkatalysatoren mit steigendem CO-Partialdruck zu, mit steigendem H₂-Partialdruck dagegen ab /92/. Da der für das chemische Gleichgewicht ermittelte

Nickeltetracarbonyl-Partialdruck in gleicher Weise mit zunehmendem CO-Partialdruck und fallender Temperatur ansteigt /96/. können diese Beobachtungen durch einen Sinterungsmechanismus über flüchtiges Nickeltetracarbonyl erklärt werden /93/.

Bei Partialdrucken des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter 10^{-6} Pa (d.h. für Reaktionstemperaturen über 500 K bei CO-Partialdrucken unter 100 mbar), ist an Nickel auf Al_2O_3 keine Desaktivierung durch Transportreaktionen zu erwarten, an denen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ beteiligt ist /92/.

Der dritte Desaktivierungsmechanismus beruht auf der Verringerung der Nickeloberfläche durch irreversible Kohlenstoffablagerung. Die nach Boudouard benannte, massive Disproportionierung von CO (Gleichung 5.5) liefert keine aktiven Spezies sondern amorphen Kohlenstoff, der nur durch Abbrennen in oxidierender Atmosphäre entfernt werden kann.



Die Boudouard-Reaktion wird durch unterstöchiometrische H_2/CO -Gemische begünstigt, führt zu einer graphitähnlichen Bedeckung der katalytisch wirksamen Oberfläche und damit zur Desaktivierung des Kontakts /94/. Das Aufwachsen von amorphem Kohlenstoff ist also zu unterscheiden von der Bildung reaktionsfähigen Kohlenstoffs, der stets als Zwischenprodukt der Reaktionsfolge im stationären Zustand an der Oberfläche des Katalysators vorhanden ist. Unterhalb einer Temperatur von 430 K wird die Dissoziationsrate und damit die für die katalytische Umsetzung wichtige Bildungsgeschwindigkeit von reaktionsfähigem Kohlenstoff sehr klein, oberhalb von 700 K kann diese so hoch werden, daß eine graphitähnliche Schicht aufwächst, die nicht hydriert werden kann /94,95,97/.

Nach dem Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese können aus Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) höhere Kohlenwasserstoffe gebildet werden und so die Methanselektivität bei der CO-Hydrierung absinken. Bei Temperaturen über 400 K und Normaldruck wurde diese Reaktion an Nickelkatalysatoren jedoch nicht beobachtet /98/.

5.2.2 Wahl der Reaktionsbedingungen

Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, daß keine Komplikationen der Kinetik durch Desaktivierung der Katalysatoren zu erwarten und solche katalytische Eigenschaften zu beobachten waren, die dem Bilanzraum 'Element der aktiven Komponente' zugeordnet werden konnten.

Dazu wurden die Geschwindigkeiten der Reaktionen $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ jeweils simultan bei $p_{\text{CO}_2} = 30 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 150 \text{ mbar}$ sowie unabhängig davon die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei $p_{\text{CO}} = 30 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 150 \text{ mbar}$ für verschiedene Temperaturen an den unterschiedlichen Katalysatoren in einem Differentialreaktor bei Umsätzen des CO_2 bzw. CO unter 5 % (meist 1-2 %) gemessen.

Der Temperaturbereich lag zwischen 430 und 530 K, der Gesamtdruck war der jeweils herrschende Atmosphärendruck ($p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$), das Restgas war Stickstoff. Die Einwaagen der Kontakte lagen bei etwa 0,75 Gramm, die charakteristischen Längen der zerkleinerten Katalysatoren unterhalb 0,050 cm.

Unter diesen Bedingungen wurde bei Standzeiten von jeweils wenigstens 10 Stunden keine Desaktivierung beobachtet.

5.2.3 Meßmethode

Da die Geschwindigkeitgesetze der einzelnen Teilreaktionen im Reaktionssystem über einen weiten Bereich der Temperatur nicht konstant sind, wurden keine Geschwindigkeitskonstanten sondern Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt und auf die jeweils vorliegende Metalloberfläche bezogen.

Die flächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben sich im Differentialreaktor nach den Gleichungen 5.6 und 5.7 aus den Meßgrößen Nickeloberfläche F_{Ni} , Katalysatoreinwaage m_K , Volumenstrom des Gases \dot{V} , Konzentration $(c_j)_0$ und Umsatz U_j der unterschüssigen Komponente j im Reaktantengemisch sowie der Selektivität S_{ij} (gebildete Stoffmenge i bezogen auf die umgesetzte Ausgangsstoffmenge j).

Für die i -te flächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit der CO_2 -Hydrierung gilt:

$$r_{i,CO_2} = \frac{\dot{V} \cdot U_{CO_2} \cdot S_{i,CO_2} \cdot (c_{CO_2})_0}{m_K \cdot F_{Ni}} = \frac{\dot{V} \cdot U_{CO_2} \cdot S_{i,CO_2} \cdot (p_{CO_2})_0}{m_K \cdot F_{Ni} \cdot R \cdot T} \quad (5.6)$$

Für die i -te flächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit der CO -Hydrierung analog:

$$r_{i,CO} = \frac{\dot{V} \cdot U_{CO} \cdot S_{i,CO} \cdot (c_{CO})_0}{m_K \cdot F_{Ni}} = \frac{\dot{V} \cdot U_{CO} \cdot S_{i,CO} \cdot (p_{CO})_0}{m_K \cdot F_{Ni} \cdot R \cdot T} \quad (5.7)$$

Die Zusammensetzung des Gasstroms vor und nach dem Reaktor wurde gaschromatographisch bestimmt. Dazu wurde CO_2 , CO und CH_4 zunächst in der Trennsäule im Wasserstoffstrom aufgetrennt, danach bei 570 K in einem, der Trennsäule nachgeschalteten Reaktor das CO_2 und CO vollständig zu CH_4 hyd-

riert und sodann mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) die Konzentration von CO_2 , CO und CH_4 ermittelt.

Der im Flammenionisationsdetektor des Gaschromatographen erzeugte Ionisationsstrom und damit die vom Schreiber erzeugte Fläche F_i ist proportional der dem Detektor zugeführten Kohlenwasserstoffmenge. Nach der im Kapitel 8.1.6 ausführlich beschriebenen Analysetechnik gelangt ausschließlich nachhydriertes Methan in den FID, eine unterschiedliche Kohlenwasserstoffempfindlichkeit des Detektors war damit nicht zu berücksichtigen. Umsatz und Selektivität für die Bildung des Stoffes i konnten aus einem Produktchromatogramm bestimmt werden.

Der Fehler in der Kohlenstoffbilanz aus den vor und nach dem Reaktor ermittelten Konzentrationen der einzelnen Komponenten lag durchweg unter 5 %.

Bei der Methanisierung von CO_2 ergaben sich die in Gleichung 5.8 dargestellten Abhängigkeiten für U_{CO_2} und den Selektivitäten S_{i, CO_2} . Bei der Hydrierung von CO , analoge Abhängigkeiten für U_{CO} und der Selektivität $S_{\text{CH}_4, \text{CO}}$ (Gleichung 5.9).

$$\left. \begin{aligned} U_{\text{CO}_2} &= \frac{F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_4}} \\ S_{\text{CO}, \text{CO}_2} &= \frac{F_{\text{CO}}}{F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_4}} \\ S_{\text{CH}_4, \text{CO}_2} &= \frac{F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}}} \end{aligned} \right\} (5.8)$$

$$\left. \begin{aligned}
 u_{\text{CO}} &= \frac{F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2}} \\
 S_{\text{CH}_4, \text{CO}} &= \frac{F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2}}
 \end{aligned} \right\} (5.9)$$

Bei den geringen Umsätzen u_{CO_2} bzw. u_{CO} im Differentialreaktor war das Verhältnis $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ stets kleiner 0,01. Die Bildung von CO_2 aus CO und H_2O war daher immer gegenüber der Bildung von CH_4 aus CO und H_2 zu vernachlässigen und betrug maximal 5 %.

Im untersuchten Reaktionssystem ergeben sich damit folgende Abhängigkeiten zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$.

$$\left. \begin{aligned}
 r_1(T) &= \frac{\dot{V} \cdot u_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{CO}, \text{CO}_2} \cdot (c_{\text{CO}_2})_0}{m_K} \\
 r_2(T) &= \frac{\dot{V} \cdot u_{\text{CO}} \cdot S_{\text{CH}_4, \text{CO}} \cdot (c_{\text{CO}})_0}{m_K} \\
 r_3(T) &= \frac{\dot{V} \cdot u_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{CH}_4, \text{CO}_2} \cdot (c_{\text{CO}_2})_0}{m_K}
 \end{aligned} \right\} (5.10)$$

Aus den im Differentialreaktor beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten r_1, r_2 und r_3 wurden in Analogie zu den von Kotter und Riekert /80/ für Reaktionen 1. Ordnung gebildeten Selektivitätsparametern die Größen in Gleichung 5.11 gebildet.

$$\left. \begin{aligned} \lambda(T) &= \frac{r_1(T)}{r_2(T)} \\ S(T) &= \frac{r_1(T)}{r_1(T) + r_3(T)} \end{aligned} \right\} (5.11)$$

Die Größen in Gleichung 5.11 sind vom Ausmaß der Nickeloberfläche unabhängig und kennzeichnen die Richtung der Umsetzung von Kohlendioxid an der wirksamen Metalloberfläche als Funktion der Temperatur, jedoch bei konstanter Gaszusammensetzung (p_{CO} bzw. $p_{\text{CO}_2} = 30$ mbar; $p_{\text{H}_2} = 150$ mbar; $p_{\text{N}_2} = 830$ mbar).

Aus den zeitunabhängigen Meßwerten der Zusammensetzung des Gases am Reaktorausstritt wurden im untersuchten Temperaturbereich 430 bis 530 K zunächst auf die Masse des Kontakts bezogene Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (in $\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) ermittelt und auf die durch Chemisorption von H_2 bestimmte, im Katalysator vorhandene Nickeloberfläche bezogen. Die so ermittelten flächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_i' (in $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) wurden logarithmisch gegen die reziproke Temperatur $1/T$ aufgetragen und liegen im diffusionsunbeeinflussten Bereich der Reaktion auf Geraden.

Die Abbildung 5.2 zeigt als Beispiel für einen aus der Vorstufe IK3-T1 durch Reduktion bis zu einer Endtemperatur von 650 K erhaltenen Kontakt diese Abhängigkeiten auf.

Für jede Katalysatorprobe wurden die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen (Gleichung 5.1, 5.2 und 5.3) bei etwa 8 bis 10 Temperaturen zwischen 430 und 530 K gemessen und wie in Abbildung 5.2 gezeigt aufgetragen. Die quantitativen Meßwerte und Diagramme für alle in dieser Untersuchung katalytisch charakterisierten Kontakte sind in Kapitel 8.5 zu finden.

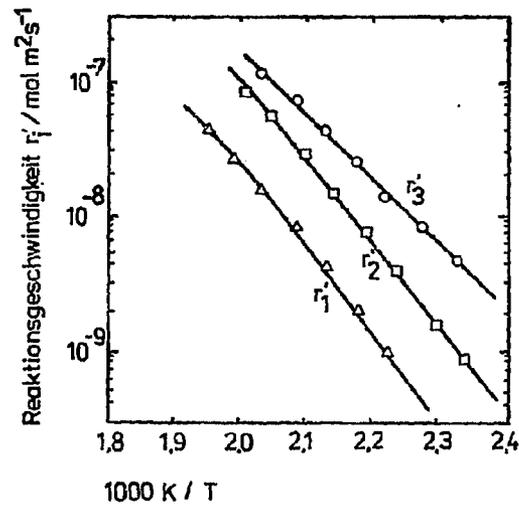
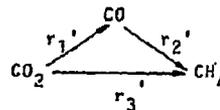


Abb. 5.2 Arrheniusdiagramm für das Reaktionssystem

(Katalysator aus Vorstufe IK3-T1 durch Reduktion in H_2 mit 500 K/h auf 650 K)



Aus den Ausgleichsgeraden in dieser Darstellung ergeben sich die flächenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten r_i' für jede Temperatur im vermessenen Bereich, die Selektivität S der Bildung von CO aus CO_2 sowie das Stabilitätsverhältnis λ (Gleichung 5.11) und die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeiten in Form von Aktivierungsenergien $E_{a,i}$ (Gleichung 5.12).

$$E_{a,i} = R \cdot T^2 \frac{d \ln r_i'}{dT} \quad (5.12)$$

Mit den Annahmen, daß sich die Teilreaktionen im Reaktionssystem durch ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung in CO_2 , 1. Ordnung in CO sowie 0. Ordnung in H_2 beschreiben lassen und die Rückreaktion des 1. Teilschritts für tiefe Temperaturen vernachlässigt werden kann, ergibt sich der in Kapitel 8.2 hergeleitete funktionale Zusammenhang zwischen intrinsischer und kornspezifischer Selektivität.

$$S_K = \frac{S}{1 - S/\lambda} \left(1 - \frac{\sqrt{S/\lambda} \operatorname{tgh} \varphi \sqrt{S/\lambda}}{\operatorname{tgh} \varphi} \right) \quad (5.13)$$

Auf diese Weise wurden kornspezifische Selektivitäten aus den gemessenen, stofftransportunbeeinflussten Größen für einen größeren Temperaturbereich berechnet und abgeschätzt, ob bei gleichem Korndurchmesser Einflüsse der Trägermorphologie bei technisch interessanten Temperaturen zu erwarten sind. Die zu dieser Berechnung erforderlichen Geschwindigkeitskonstanten k_i' wurden nach Gleichung 5.14 ermittelt.

$$k_i' = \frac{r_i'}{(c_j)_0} \quad (5.14)$$

Die zur Berechnung der Thielezahl φ erforderlichen effektiven Diffusionskoeffizienten der beteiligten Stoffe in der porösen Struktur wurden durch Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten für die CO_2 -Hydrierung über einen weiten Temperaturbereich im Integralreaktor bestimmt. Für den Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden, die den diffusionsbeeinflussten und diffusionsunbeeinflussten Bereich der katalytischen Reaktion im Arrheniusdiagramm beschreiben, gilt für eine Reaktion 1. Ordnung $\varphi = 1/99$. Nach Gleichung 5.15 lassen sich die Diffusionskoeffizienten in den porösen Kontakten bei der jeweiligen Temperatur ermitteln.

$$D_{\text{eff}} = L^2 \cdot \frac{k_k}{\varphi^2} \quad (5.15)$$

Details der Bestimmung von D_{eff} in den unterschiedlichen porösen Strukturen sind in Kapitel 8.3 beschrieben, die quantitativen Daten in Kapitel 8.5 dargestellt.

Die extrapolierende Berechnung von Katalysatoreigenschaften nach den Gleichungen 5.13, 5.14 bzw. 5.15 für Temperaturbereiche die nicht experimentell untersucht wurden beruht auf den oben genannten Annahmen. Da diese Annahmen nicht als sicher zutreffend angesehen werden können, kommt den Ergebnissen der Berechnung zwar nur der Charakter von Vermutungen zu, trotzdem läßt sich damit qualitativ diskutieren, welchen Einfluß die Morphologie der Kontakte auf die kornspezifischen Eigenschaften unter technischen Bedingungen haben könnte.

5.3 Ergebnisse

Im folgenden sind die an den unterschiedlichen Kontakten erhaltenen Ergebnisse nach Einflußgrößen getrennt zusammengestellt. Die verschiedenen Vorstufen wurden jeweils in Wasserstoff ($\dot{V} = 2 \text{ l/h}$; $p = 1 \text{ bar}$) mit 500 K/h auf die höchste Endtemperatur der Reduktion (meistens 650 K) aufgeheizt und sodann die Geschwindigkeiten der Hydrierung von CO_2 und CO wie oben beschrieben im Temperaturbereich 430 bis 530 K bestimmt. Die so erhaltenen Daten wurden wie in Abb. 5.2 gezeigt aufgetragen; die in den Tabellen 5.2, 5.3, 5.4 und 5.5 für 500 K angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten ergaben sich aus den Ausgleichsgeraden im Arrheniusdiagramm und stellen insfern Mittelwerte aus jeweils 8 bis 10 Messungen dar. Für 650 K wurden nach Gleichung 5.13 die kornspezifischen Selektivitäten $S_{K,CO}$ sowie die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten bei dieser Temperatur berechnet und in den Tabellen angegeben.

5.3.1 Einfluß des Vorläufers

Die Tabelle 5.2 faßt die bei 500 K gemessenen und für 650 K berechneten Ergebnisse der Versuche zusammen, die an solchen Kontakten beobachtet wurden, die aus unterschiedlichen, im gleichen Träger verteilten und nach gleichem Temperaturprogramm reduzierten Vorläufer entstanden waren.

Die Ergebnisse zeigen, daß die chemische Natur des Vorläufers und dessen durch die Vorgeschichte bestimmte Teilchengrößenverteilung nicht nur die Ausbildung freier Nickeloberfläche (Kapitel 4.2.3.2) sondern auch die katalytischen Eigenschaften der Nickelkristallite beeinflußt.

Die flächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit an Nickel aus dem Vorläufer Nitrat ist bei 500 K höher als die an Nickel aus Formiat. Nickel, das über das intermediäre Nickeloxid aus Nitrat entstanden ist, ist aktiver als Nickel, entstanden aus Formiat über das Zwischenprodukt Oxid.

Vorstufe	IK3-T1	IK4-T1	IK1-T1	IK5-T1	Einheit
Vorläufer	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{HCOO})_2$	NiO aus Nitrat	NiO aus Formiat	
T_{End} (500 K/h)	650	650	650	650	K
F_{Ni}	3,55	4,30	1,75	2,70	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
<u>T = 500 K:</u>					
$r_1 + r_3$	7,0	3,6	4,1	2,6	$10^{-7} \text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$
r_2	3,0	0,9	1,0	0,3	$10^{-7} \text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$
S_{CO}	0,13	0,42	0,27	0,47	
λ	0,31	1,75	1,07	4,10	
r_1'	2,6	3,5	6,2	4,5	$10^{-8} \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
r_2'	8,5	2,0	5,8	1,1	$10^{-8} \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
r_3'	17,1	4,8	17,3	5,1	$10^{-8} \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
E_{a1}	122	96	122	100	kJ mol^{-1}
E_{a2}	117	115	147	127	kJ mol^{-1}
E_{a3}	91	95	95	97	kJ mol^{-1}
<u>T = 650 K:</u>					
r_K	294	116	204	86	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$S_{K, \text{CO}}$	0,22	0,27	0,26	0,37	
φ	2,55	1,70	2,15	1,45	
η	0,39	0,55	0,45	0,62	
$r_{\text{eff}} = r_K \cdot \eta$	115	64	92	53	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

Tab. 5.2 T = 500 K: gemessen im Differentialreaktor
 (p_{CO_2} bzw. $p_{\text{CO}} = 30 \text{ mbar}$; $p_{\text{H}_2} = 150 \text{ mbar}$)
T = 650 K: berechnet aus den Meßwerten mit $L = 0,045 \text{ cm}$;
 $D_{\text{eff}} = 0,071 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\varphi = L \sqrt{k_K/D_{\text{eff}}}$; $\eta = \text{tgh } \varphi / \varphi$;

Die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeiten sind gleichfalls unterschiedlich, außerdem die Selektivität S der Bildung von CO aus CO_2 . Bei 500 K ist die CO -Selektivität an Nickel aus Nitrat entstanden deutlich geringer als am Metall aus Formiat.

In Abbildung 5.3 sind die gemessenen Selektivitäten sowie die für höhere Temperaturen berechneten intrinsischen Selektivitäten S und Kornselektivitäten S_K als Funktion der Temperatur dargestellt.

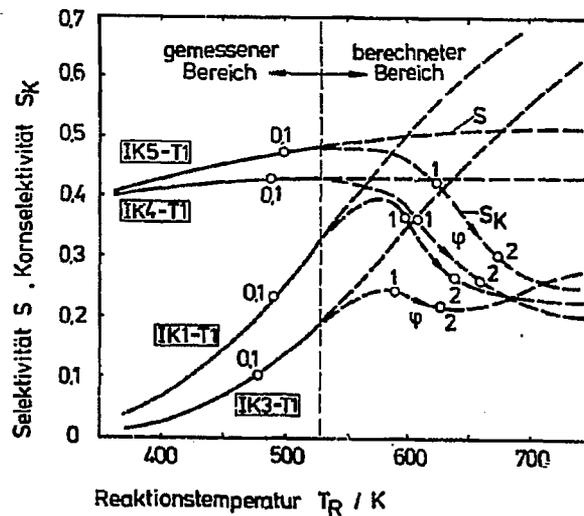


Abb. 5.3 Selektivitäten S bzw. S_K der Bildung von CO aus CO_2 für verschiedene Reaktionstemperaturen

- Einfluß der Vorläufer -

Parameter: Thielezahl $\varphi = L \cdot \sqrt{k_K / D_{\text{eff}}}$

$D_{\text{eff}} = 0,071 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Die nach der Rechnung zu erwartenden Kornselektivitäten S_K sinken mit der Temperatur ab und nähern sich einander an. Oberhalb von 700 K können die Kontakte durch Aufwachsen von Graphit desaktivieren /94,95/, die Rußgrenze kann jedoch auch zu höheren Temperaturen verschoben sein /100/.

5.3.2 Einfluß des Trägers

Um den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und Porenmorphologie des Kontaktträgers auf Aktivität und Selektivität der Katalysatoren zu studieren, wurde der gleiche Nickelvorläufer ($Ni(NO_3)_2$) in verschiedenen Trägern in stets gleicher Weise (Erwärmen im Wasserstoffstrom um 500 K/h bis 650 K) reduziert. Die an den so hergestellten Katalysatoren beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten und daraus abgeleiteten Daten sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

In den Abbildungen 5.4 und 5.5 sind die bis zu einer Temperatur von 530 K gemessenen und darüber hinaus berechneten intrinsischen sowie kornspezifischen Selektivitäten der Bildung von CO aus CO_2 dargestellt.

Über einen weiten Temperaturbereich sind die kinetischen Größen r_i' und S der Katalysatoren aus den Vorstufen IK3-T1 und IK3-T4 nahezu gleich (Tab.5.3; Abb.5.4). Die intrinsischen Katalysatoreigenschaften werden durch die poröse Trägerstruktur nicht beeinflußt, da die Träger T1 und T4 beide aus dem gleichen Festkörper (Al_2O_3) bestehen und sich nur hinsichtlich der Struktur des Porensystems unterscheiden (Kapitel 3.2.1). Auch am Kontakt aus der Vorstufe IK3-T3 ($Ni(NO_3)_2 / \alpha-Al_2O_3$) würden bei tiefen Temperaturen ($\psi < 1$) nahezu gleiche Werte für r_i' und S beobachtet, wie an den Kontakten aus den Vorstufen IK3-T1 und IK3-T4.

Vorstufe	IK3-T1	IK3-T2	IK3-T3	IK3-T4	IK3-T5	Einheit
Träger	Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
T _{End} (500 K/h)	650	650	650	650	650	K
F _{NH}	3,55	3,10	0,40	2,10	2,15	m ² g ⁻¹
T = 500 K:						
r ₁ + r ₃	7,0	3,0	0,8	3,8	0,7	10 ⁻⁷ mol g ⁻¹ s ⁻¹
r ₂	3,0	1,7	0,3	1,8	1,9	10 ⁻⁷ mol g ⁻¹ s ⁻¹
S _{CO}	0,13	0,12	0,10	0,13	0,20	
λ	0,31	0,22	0,25	0,28	0,08	
r ₁ '	2,6	1,2	2,1	2,4	0,7	10 ⁻⁸ mol m ⁻² s ⁻¹
r ₂ '	8,5	5,5	8,5	8,5	8,6	10 ⁻⁸ mol m ⁻² s ⁻¹
r ₃ '	17,1	8,5	18,4	15,6	2,8	10 ⁻⁸ mol m ⁻² s ⁻¹
E _{a1}	122	86	116	120	140	kJ mol ⁻¹
E _{a2}	117	110	119	117	114	kJ mol ⁻¹
E _{a3}	91	89	91	92	94	kJ mol ⁻¹
T = 650 K:						
r _K	294	58	43	152	64	mol m ⁻³ s ⁻¹
S _{K,CO}	0,22	0,06	0,19	0,18	0,34	
φ	2,55	1,25	1,35	2,65	1,80	
η	0,39	0,68	0,65	0,37	0,53	
r _{eff} = r _K ·η	115	39	28	56	34	mol m ⁻³ s ⁻¹

Abb. 5.3 T = 500 K: gemessen im Differentialreaktor

(p_{CO₂} bzw. p_{CO} = 30 mbar; p_{H₂} = 150 mbar)

T = 650 K: berechnet aus den Meßwerten mit L = 0,045 cm;

φ = L·√k_K/D_{eff}; η = tghφ/φ;

D_{eff,T1}; D_{eff,T2}; D_{eff,T3}; D_{eff,T4}; D_{eff,T5} aus Tab. 8.1

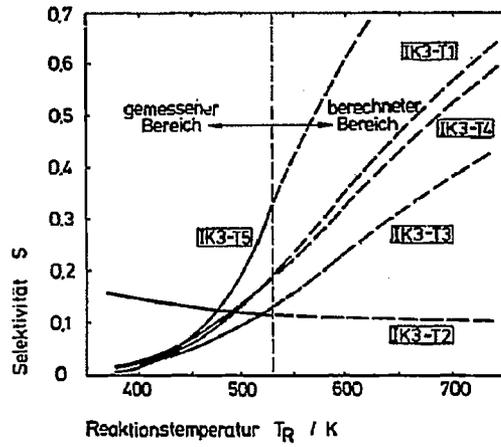


Abb. 5.4 Selektivität S für verschiedene Temperaturen
- Einfluß des Trägers -
Vorläufer: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

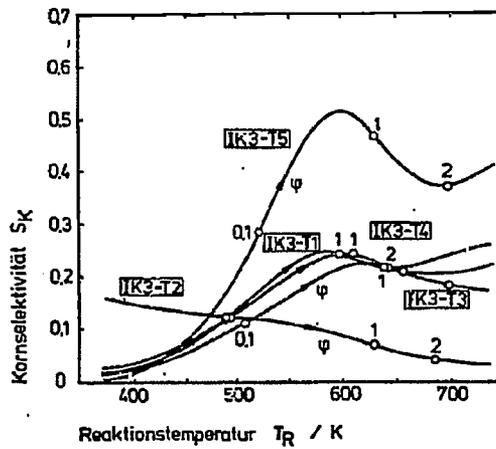


Abb. 5.5 Kornselektivität S_K für verschiedene
Temperaturen - Einfluß des Trägers -
Parameter: ψ ; Vorläufer: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
 $D_{\text{eff},i}$ aus Kapitel 8.3

Die an den Katalysatoren aus den Vorstufen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. SiO_2 -Trägern beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei 500 K in Bezug auf die Hydrierung von CO_2 (r_1', r_3') deutlich geringer, in Bezug auf die CO-Hydrierung (r_2') bei 500 K jedoch vergleichbar mit den Kontakten aus den Vorstufen mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägern. Danach zeigt Nickel auf SiO_2 eine geringere CO_2 -Hydrieraktivität und höhere CO-Selektivität als vergleichbares Nickel auf Al_2O_3 .

Es ist zu vermuten, daß die unterschiedliche Ausdehnung der Nickeloberfläche in verschieden strukturierten Trägern bewirkt, daß die von Stofftransporteinflüssen modifizierten Eigenschaften der Kontakte bei höheren Temperaturen voneinander abweichen. Bei 650 K könnte sich das in Tabelle 5.3 dargestellte Bild ergeben. Danach würde der Kontakt aus der Vorstufe IK3-T1 die höchste Aktivität bei der Hydrierung von CO_2 zeigen und wäre für den großtechnischen Einsatz am besten geeignet.

Die gemessenen und berechneten Daten zeigen, daß die chemische Natur des Trägermaterials einen Einfluß auf die intrinsischen kinetischen Eigenschaften des Nickels haben kann, die Trägermorphologie per definitionem jedoch keinen Einfluß auf diese Größen zeigt. Die Struktur des Trägers beeinflußt dagegen unter Umständen die resultierenden in der Praxis allein maßgebenden kornspezifischen Eigenschaften des Katalysators. Der Befund zeigt, daß der Trägereinfluß erheblich sein kann und sowohl die Porenstruktur als auch die chemische Zusammensetzung des Trägers dem jeweiligen Einsatzfall anzupassen sind.

5.3.3 Einfluß der Endtemperatur der Reduktion

In Tabelle 5.4 und Abbildung 5.6 ist der Einfluß der Endtemperatur (bei Reduktion der Vorstufe IK3-T1 in H_2 mit der Aufheizrate von 500 K/h) auf die gemessenen und berechneten katalytischen Eigenschaften dargestellt.

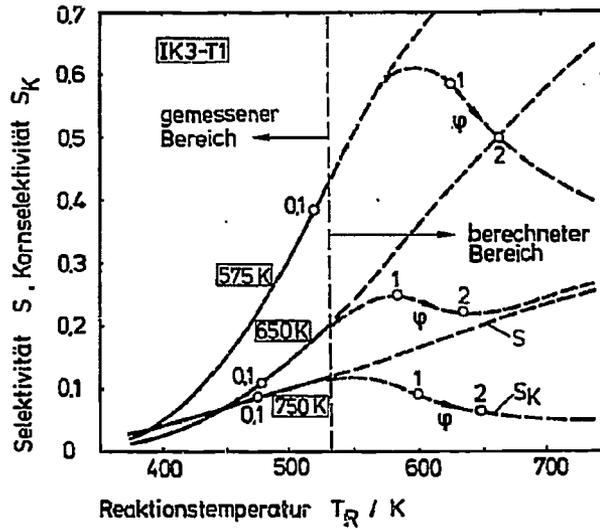


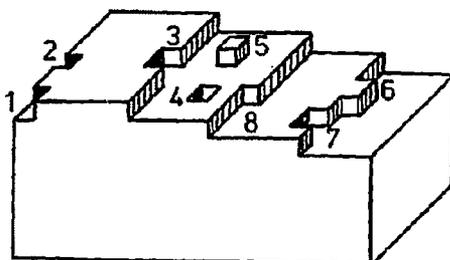
Abb. 5.6 Selektivität S und Kornselektivität S_K für verschiedene Temperaturen
 - Einfluß der Reduktionsendtemperatur τ
 Vorstufe: IK3-T1 ($Ni(NO_3)_2 / Al_2O_3$)
 Parameter: ψ
 Verläufe oberhalb 530 berechnet mit
 $D_{eff} = 0,071 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$; $L = 0,045 \text{ cm}$:
 $\psi = L \cdot \sqrt{k_K / D_{eff}}$:

Vorstufe	IK3-T1				Einheit
T_{End} (500 K/h)	575	600	650	750	K
F_{Ni}	1,00	2,20	3,55	3,65	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
D_{Ni}	3,2	7,1	11,5	11,8	z
$T = 500 \text{ K}:$					
$r_1 + r_3$	0,07	1,9	7,0	5,9	$10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
r_2	0,03	0,5	3,0	2,7	$10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
S_{CO}	0,31	0,34	0,13	0,10	
λ	0,77	1,25	0,31	0,22	
r_1'	2,0	3,0	2,6	1,6	$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
r_2'	2,6	2,4	8,5	7,3	$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
r_3'	4,6	5,7	17,1	14,5	$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
E_{a1}	135	127	122	105	kJ mol^{-1}
E_{a2}	133	130	117	129	kJ mol^{-1}
E_{a3}	98	93	91	90	kJ mol^{-1}
$T = 650 \text{ K}:$					
r_K	77	160	294	160	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$S_{K, \text{CO}}$	0,54	0,46	0,22	0,06	
φ	1,40	2,10	2,55	2,10	
η	0,63	0,46	0,39	0,46	
$r_{\text{eff}} = r_K \cdot \eta$	48	74	115	74	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

Tab. 5.4 $T = 500 \text{ K}:$ gemessen im Differentialreaktor
 ($p_{\text{H}_2} = 150 \text{ mbar}; p_{\text{CO}_2}$ bzw. $p_{\text{CO}} = 30 \text{ mbar}$)
 $T = 650 \text{ K}:$ berechnet aus den Meßwerten mit
 $L = 0,045 \text{ cm}; D_{\text{eff}} = 0,071 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}; \varphi = L \sqrt{k_K / D_{\text{eff}}};$
 $\eta = \text{tgh} \varphi / \varphi;$

Aus Tabelle 5.4 und Abbildung 5.6 ergibt sich, daß sowohl die auf die Fläche des Nickels bezogene Reaktionsgeschwindigkeit (intrinsische Aktivität des Nickels) als auch die intrinsische Selektivität S bei der Hydrierung von CO_2 von der Kristallitgrößenverteilung und/oder der Oberflächenstruktur der gebildeten Nickelkristallite abhängen. An dem durch Reduktion von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf Al_2O_3 entstandenen Nickel nehmen die flächenspezifischen Aktivitäten (r_i') mit der Endtemperatur der Reduktion (T_{End}) zu, durchlaufen stets ein Maximum und nehmen danach mit T_{End} wieder ab. Die Selektivität der Bildung von CO bei der CO_2 -Hydrierung nimmt mit steigender Endtemperatur der Reduktion ab.

Da bei unvollständiger Reduktion im Wasserstoffstrom kein Gleichgewichtszustand erreicht wird, werden sowohl die Teilchengrößenverteilung der Nickelkristalle als auch deren Defektstruktur mit dem Reduktionsgrad α bzw. mit der Temperatur während der Reduktion variieren. Bei tiefen Temperaturen bilden sich vorwiegend größere Kristalle der metallischen Phase (Kapitel 4.3). Das von Dunning beschriebene Modell von Oberflächendefekten kristalliner Festkörper /101/ läßt Fehlstellen und Defekte erwarten, die während des Kristallwachstums auftreten und verschwinden können und unabhängig von der Ausdehnung der aktiven Komponente das katalytische Verhalten der Kontakte beeinflussen (Abbildung 5.7).



- 1 Eckdefekt
- 2 Kantendefekt
- 3 Fehlstelle in einer Stufe
- 4 Fehlstelle in einer Terrasse
- 5 adsorbiertes Atom auf einer Terrasse
- 6 adsorbiertes Atom auf einer Stufe
- 7 desorbiertes Atom aus einer Stufe
- 8 'Kink'

Abb. 5.7 Modell der Oberflächendefekte kristalliner Festkörper nach Dunning /101/

In Abbildung 5.8 sind die an Kontakten aus der Vorstufe IK3-T1 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) gemessenen bzw. daraus berechneten kornspezifischen Geschwindigkeiten der CO_2 -Methanisierung (r_{K3}) für die als Parameter angegebenen Reaktionstemperaturen als Funktion der Endtemperatur der Reduktion dargestellt. Mit zunehmender Reduktionsendtemperatur steigt die kornspezifische Hydrieraktivität r_{K3} an und erreicht unabhängig von der Reaktionstemperatur (Parameter) für Endtemperaturen bei der Reduktion der Kontakte zwischen 650 und 750 K ihr Maximum. Oberhalb einer Reduktionsendtemperatur von 750 K

ist zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Methanisierung von CO_2 infolge Sinterung der Nickelkristallite in diesem Kontakt wieder abnimmt. Die zur maximalen CO_2 -Methanisierungsgeschwindigkeit erforderliche Reduktionsendtemperatur muß also so gewählt werden, daß die Ausbildung der Nickeloberfläche weitgehend abgeschlossen ist (Vergleiche Abb. 4.6).

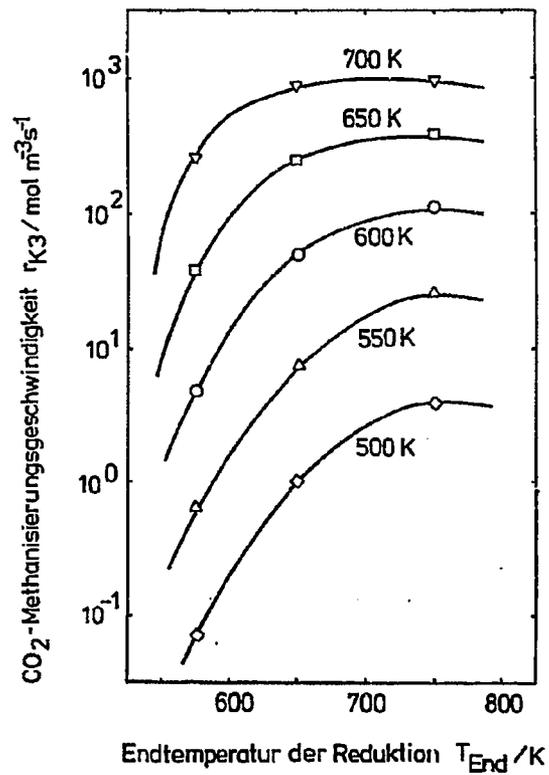


Abb. 5.8 Geschwindigkeit der Methanisierung von CO_2 als Funktion der Endtemperatur der Reduktion
Parameter: Reaktionstemperatur
Vorstufe: IK3-T1 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$)

5.3.4 Vergleich von Imprägnier-, Fällungs- und Vollkatalysatoren

In Abbildung 5.9 sind die bis 530 K gemessenen und darüber hinaus berechneten Selektivitäten S bzw. S_K für den Vollkontakt VK1 und für zwei Katalysatoren dargestellt, bei denen die Vorläufer des Nickels durch Fällung im Porenraum des Trägers dargestellt wurden.

In Tabelle 5.5 werden die katalytischen Eigenschaften dieser drei Kontakte mit denen eines Tränkkatalysators aus der Vorstufe IK3-T1 verglichen.

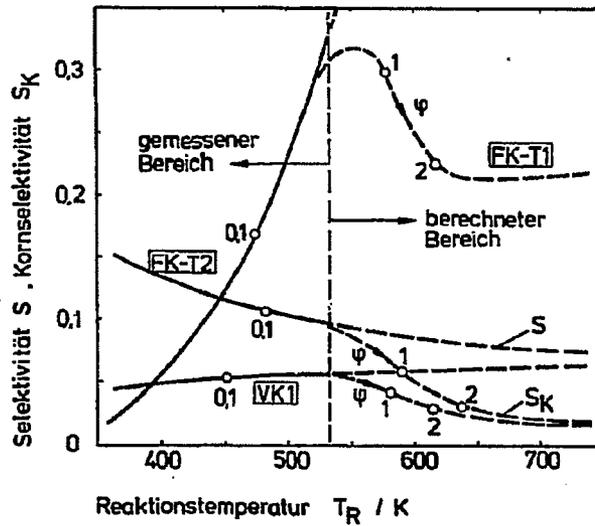


Abb. 5.9 Selektivität S und Kornselektivität S_K als Funktion der Reaktionstemperatur
 Vergleich: Vollkatalysator VK1 mit Fällungskatalysatoren FK-T1 und FK-T2
 Parameter: φ (Verläufe oberhalb von 530 K berechnet)

Vorstufe	IK3-T1	FK-T1	FK-T2	VK1	Einheit
T_{End} (500 K/h)	750	725	725	750	K
F_{Ni}	3,65	5,90	8,20	17,20	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
D_{Ni}	11,8	13,0	16,4	6,0	%
T = 500 K:					
$r_1 + r_3$	5,9	8,8	8,2	20,0	$10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
r_2	2,7	2,5	4,1	6,9	$10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
S_{CO}	0,10	0,23	0,10	0,06	
λ	0,22	0,81	0,20	0,18	
r_1'	1,6	3,4	1,0	0,7	$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
r_2'	7,3	4,2	5,0	4,0	$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
r_3'	14,5	11,5	9,1	10,9	$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
E_{a1}	105	119	91	85	kJ mol^{-1}
E_{a2}	129	136	127	117	kJ mol^{-1}
E_{a3}	90	90	96	83	kJ mol^{-1}
T = 650 K:					
r_K	160	420	236	378	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$S_{K,CO}$	0,06	0,22	0,03	0,02	
φ	2,10	3,35	2,30	3,10	
η	0,46	0,30	0,43	0,32	
$r_{\text{eff}} = r_K \cdot \eta$	74	126	101	121	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

Tab. 5.5 **T = 500 K:** gemessen im Differentialreaktor
 (p_{CO_2} bzw. $p_{CO} = 30 \text{ mbar}$; $p_{H_2} = 150 \text{ mbar}$)
T = 650 K: berechnet aus den Meßwerten mit $L = 0,045 \text{ cm}$;
 $\eta = \text{tgh} \varphi / \varphi$; $\varphi = L \cdot \sqrt{k_K / D_{\text{eff}}}$;
 $D_{\text{eff},11} = 0,071 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $D_{\text{eff},12} = 0,069 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$;
 $D_{\text{eff},VK1} = 0,065 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$;

Die Hydrieraktivität des Vollkontakts bei 500 K ist bezogen auf die Masse des Katalysators der Aktivität der Trägerkatalysatoren überlegen. Bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeiten r_i jedoch auf die vorhandene Nickeloberfläche, so haben alle Kontakte bei der Umsetzung von CO_2 bzw. CO nahezu die gleiche Aktivität.

Die für 650 K zu erwartenden effektiven kornspezifischen Eigenschaften sind von der gleichen Größenordnung. Aufgrund der etwas geringeren Kornselektivität S_K ergibt sich für den Vollkatalysator eine höhere Methanbildungsgeschwindigkeit $\dot{n}_{\text{CH}_4} = r_{\text{eff}}(1-S_K)$ gegenüber den Trägerkatalysatoren.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse in Kapitel 5.3 zeigen, daß bei gleicher Temperatur (500 K) und gleicher Zusammensetzung der Gasphase (p_{CO_2} bzw. $p_{\text{CO}} = 30$ mbar; $p_{\text{H}_2} = 150$ mbar; $p_{\text{N}_2} = 830$ mbar) die auf die wirksame Nickeloberfläche bezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten der CO_2 - und CO -Hydrierung an den untersuchten Katalysatoren nicht übereinstimmen. Nach der von Boudart /57/ getroffenen Unterscheidung zwischen strukturinsensitiven Reaktionen ('facile reactions') und struktur sensitiven Reaktionen ('demanding reactions') sind die drei Teilreaktionen im untersuchten Reaktionssystem struktur sensitiv, d.h. von der Größe der Nickelkristalle und ihren Strukturmerkmalen abhängig. Für die Umsetzung von CO_2 mit H_2 in CO und H_2O bzw. von CO_2 mit H_2 zu CH_4 (Gl.5.1 und 5.3) wurde dieser Befund in der recherchierten Literatur nicht erwähnt, für die CO -Hydrierung (Gl.5.2) dagegen beobachtet /59,60/.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.10 zeigen drei der untersuchten Katalysatoren nach Reduktion aus den verschiedenen Vorstufen unter gleichen Bedingungen. Danach sind die aus Formiat entstandenen Nickelkristallite (IK4-T1) in ihrer Struktur und mikroskopischen Verteilung in gleichen Träger von den aus Nitrat gebildeten Nickelkristallen (IK3-T1) verschieden. Ebenso unterscheidet sich Nickel auf SiO_2 (IK3-T5) im Habitus von Nickel auf Al_2O_3 (IK3-T1).

Aus den an den unterschiedlichen Kontakten bei 500 K gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten geht jedoch hervor, daß die CO_2 - bzw. CO -Hydrierung keine sehr ausgeprägt struktur sensitive Reaktion darstellt. Bei Veränderung der im gleichen Kornvolumen in den verschiedenen Katalysatoren vorliegenden Nickeloberfläche um den Faktor 40 liegen die darauf bezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_i' und Selektivitäten S_{CO} stets in der gleichen Größenordnung.

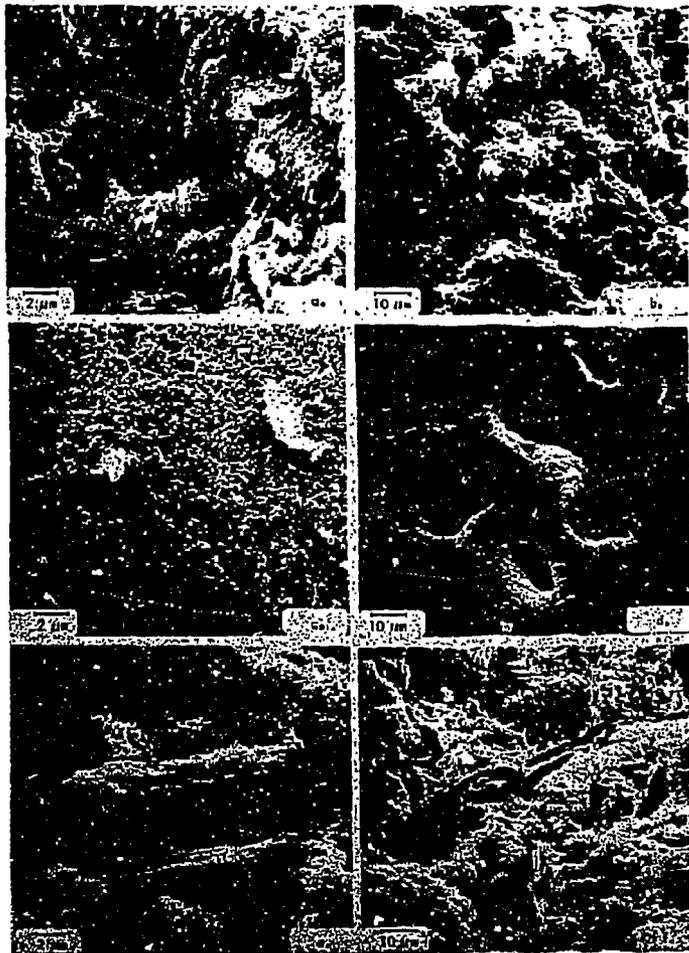


Abb. 5.10 REM-Aufnahmen von Nickel
auf verschiedenen Trägern
a. bzw. b. Nickel aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf Al_2O_3
c. bzw. d. Nickel aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf SiO_2
e. bzw. f. Nickel aus $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ auf Al_2O_3

Reproduced from
best available copy

Mittelt man die Beobachtungen an allen in dieser Arbeit untersuchten Nickelträgerkatalysatoren, so ergeben sich folgende Mittelwerte und Standardabweichungen der flächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_i' bei 500 K und p_{CO_2} bzw. $p_{CO} = 30$ mbar sowie $p_{H_2} = 150$ mbar.

$$\bar{r}_1' = (2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{r}_2' = (5,3 \pm 2,7) \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{r}_3' = (10,4 \pm 5,4) \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Die an den unterschiedlichen Kontakten ermittelten flächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_i' haben bei 500 K zumindest die gleiche Größenordnung.

Damit erhebt sich die Frage, ob die Unterschiede in den auf die gemessene Nickeloberfläche bezogenen kinetischen Größen tatsächlich durch unterschiedliche Kristallitgrößenverteilung bzw. unterschiedliche Struktur der Nickelkristallite bedingt sind, oder ob diese Unterschiede aufgrund von Beobachtungsfehlern bzw. falschen Annahmen bei der Bildung flächenspezifischer Reaktionsgeschwindigkeiten zustande kommen. So ist zum Beispiel denkbar, daß die durch Chemisorption von Wasserstoff ermittelten Nickeloberflächen dadurch verfälscht werden, daß H_2 während der Messung auf den nicht mit Nickelkristallen belegten Träger übertritt und so die sorbierte Wasserstoffmenge nicht für die vorhandene Metalloberfläche repräsentativ ist. Dieser Vorgang, das sogenannte 'Hydrogen-Spillover' wurde in der Literatur mehrfach beschrieben [57, 102], kann jedoch keine Rolle spielen, wenn die Selektivitäten S_{CO} beim simultanen Ablauf der Reaktionen 1 und 3 (Gl. 5.1 und 5.3) betrachtet werden.

Die kinetische Größe S_{CO} ist nach Gleichung 5.11 von der Genauigkeit der Bestimmung der Metalloberfläche unabhängig und nimmt dennoch mit zunehmender Dispersion D_{Ni} im Kontakt um ein Drittel ab (Tab.5.4). Dieser Befund zeigt, daß die bei den verschiedenen Herstellungsverfahren gebildeten Nickeloberflächen hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften nicht gleichwertig sind.

Aus Tabelle 5.4 ist ersichtlich, daß die flächenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten der CO_2 - und CO -Hydrierung nicht wie bei struktur-insensitiven Reaktionen von der Kristallitgröße unabhängig, sondern an verschieden großen Nickelkristallen unterschiedlich sind. Die Abbildung 5.11 macht qualitativ die Unterschiede deutlich und zeigt, welche Bedeutung die Ausbildung von verschieden großen und/oder verschieden strukturierten Nickelkristallen bei der Durchführung struktur-sensitiver Reaktionen (z.B. CO_2 - bzw. CO -Hydrierung) haben kann.

Die Tabelle 5.3 zeigt, daß die flächenspezifischen kinetischen Größen, die an Nickel aus Nickelnitrat auf Al_2O_3 -Trägern mit Oberflächen kleiner $15 \text{ m}^2/\text{g}$ beobachtet wurden nur unwesentlich voneinander abweichen ($\pm 10 \%$), obwohl sich die jeweils ermittelten Nickeloberflächen bis um den Faktor 9 unterscheiden. Außerdem wird ersichtlich, daß bei 500 K die flächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit r_2' der Hydrierung von CO an aus Nickelnitrat gebildetem Nickel nahezu unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Trägers ist.

Im Gegensatz dazu wurden an den Kontakten mit Nickel aus Nickelformiat bzw. aus Nickeloxid (ex. Formiat) geringere Werte für die flächenspezifischen Geschwindigkeiten der Hydrierung von CO_2 bzw. CO zum CH_4 (r_3' bzw. r_2') und höhere Werte für S_{CO} beobachtet als an Nickel aus Nickelnitrat bzw. Nickeloxid (ex. Nitrat). Die aus Nickelformiat bzw. Nickeloxid aus Formiat unter sonst gleichen Bedingungen gebildete größere Nickeloberfläche (Abb. 4.6) wirkt sich darum nicht positiv auf die katalytische Aktivität des resultierenden Katalysators aus (Tab. 5.2).

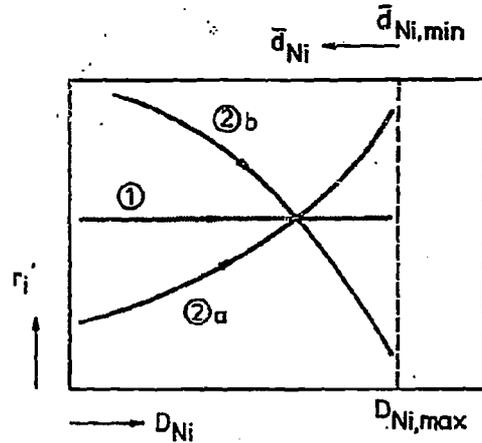


Abb. 5.11 Zusammenhang zwischen flächenbezogener Reaktionsgeschwindigkeit r_i und Nickeldispersion D_{Ni} bzw. mittlerem Kristallitdurchmesser \bar{d}_{Ni} (schematisch)

- ① struktur-insensitive Reaktion (/61/)
- ②a struktur-sensitive Reaktion (z.B. Methanisierung von CO_2 bzw. CO)
- ②b struktur-sensitive Reaktion (z.B. Hydrierung von CO_2 zu CO + H_2O)

Insgesamt zeigen die experimentellen Befunde, daß es bei der Verwendung der Boudart'schen Klassifizierung in struktur-sensitive und struktur-insensitive Reaktionen wichtig ist, die Variablen des Kontaktherstellungsverfahrens möglichst breit zu streuen, um zu einer klaren Aussage hinsichtlich des Einflusses von Strukturmerkmalen auf die intrinsische Aktivität zu gelangen.

Sofern die flächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten von der Größe und Struktur der Nickelkristalle abhängen, ist es denkbar, daß auch die Form der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung von solchen Merkmalen abhängt und je nach Struktur unterschiedliche Elementarschritte der katalytischen Reaktionsfolge die Geschwindigkeit bestimmen und damit die Reaktionsordnung in Bezug auf die Reaktanten. Diese Vermutung wird durch einige in der Literatur mitgeteilte Beobachtungen hinsichtlich der Kinetik von CO-Hydrierung /60,87,89,92/ und CO₂-Hydrierung /85/ an Nickelkatalysatoren bestätigt. Für unterschiedlich hergestellte Katalysatoren stimmt die genaue Form der Geschwindigkeitsgleichung unter sonst gleichen Bedingungen nicht überein; sie müßte also für jeden Kontakt unter den jeweiligen Bedingungen einzeln bestimmt werden.

Die in dieser Untersuchung ermittelten kinetischen Daten beziehen sich durchweg auf konstante Gaszusammensetzung (pCO₂ bzw. pCO = 30 mbar; p_H₂ = 150 mbar, p_N₂ = 830 mbar) und können damit lediglich als Anhaltspunkt für die katalytische Wirksamkeit der Kontakte bei anderer Zusammensetzung der Reaktanten dienen.

Vergleicht man die katalytischen Eigenschaften der nach dem Tränkverfahren hergestellten Kontakte mit den Eigenschaften der durch Ausfällung im Trägerporenraum entstandenen Katalysatoren sowie mit denen des Vollkatalysators, so hängt das Ergebnis von der jeweiligen Bezugsgröße ab. Bei 500 K ergibt sich das in Tabelle 5.6 dargestellte Bild.

Wird die Methanbildungsgeschwindigkeit der CO₂- bzw. CO-Hydrierung auf die Katalysatormasse bezogen, so ist der kommerzielle Vollkatalysator allen anderen überlegen. Bezieht man die Methanbildungsgeschwindigkeit jedoch auf die Menge des eingesetzten Nickels kehrt sich der Befund um. Die Trägerkatalysatoren, hergestellt nach der Fällungs- bzw. nach der Tränkmethode zeigen sich dann dem Vollkatalysator deutlich überlegen.

Vorstufen-Bez. (Vorläuf./Träger)	Reduktion in H ₂ mit 500 K/h bis T _{End}	Hydrierung von CO		Hydrierung von CO ₂	
		$\frac{\dot{n}_{CH_4}}{m_K}$	$\frac{\dot{n}_{CH_4}}{m_{Ni}}$	$\frac{\dot{n}_{CH_4}}{m_K}$	$\frac{\dot{n}_{CH_4}}{m_{Ni}}$
IK3-T1 (Ni(NO ₃) ₂ auf Al ₂ O ₃)	750 K	2,7	55	5,9	120
FK-T2 (Ni(OH) ₂ auf γ-Al ₂ O ₃)	725 K	4,1	52	8,2	103
VK1 (kommerzieller Vollkontakt)	725 K	6,9	15	20,0	44

Tab. 5.6 Spezifische Methanbildungsgeschwindigkeit
in $10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 500 K und $p = 1 \text{ bar}$
(p_{CO_2} bzw. $p_{CO} = 30 \text{ mbar}$; $p_{H_2} = 150 \text{ mbar}$)

Vergleicht man die in dieser Untersuchung beobachteten flächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrierung von CO₂ und CO mit Daten aus der Literatur so liegen sie sowohl an Nickel auf Al₂O₃ als auch an Nickel auf SiO₂ in der gleichen Größenordnung. Die Tabelle 5.7 faßt einige Daten unter vergleichbaren Bedingungen zusammen und stellt sie den Ergebnissen aus dieser Untersuchung gegenüber. Dabei zeigt sich, daß bei der CO₂-Hydrierung an Nickel auf SiO₂ eine geringere katalytische Aktivität zu beobachten ist als an Nickel auf Al₂O₃.

Reaktion $\text{CO}_2 \xrightarrow[r_3']{r_1'} \text{CO}$ $\text{CO}_2 \xrightarrow[r_3']{r_1'} \text{CH}_4$					
Literatur	Katalysator	Temperatur/K	p_{CO_2} /mbar	$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}_2}}$	$r_1' + r_3'$ in $10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
diese Arbeit	Ni/SiO ₂	500	30	5	3,5
	Ni/Al ₂ O ₃	500	30	5	7 - 23
/85/	Ni/SiO ₂	525	14	5	3,5 - 4
/103/	Ni/SiO ₂	500	10	4	1,5 - 4
	Ni/Al ₂ O ₃	500	10	4	8,5
Reaktion $\text{CO} \xrightarrow{r_2'} \text{CH}_4$					
Literatur	Katalysator	Temperatur/K	p_{CO} /mbar	$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}}}$	r_2' in $10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
diese Arbeit	Ni/SiO ₂	500	30	5	8,6
	Ni/Al ₂ O ₃	500	30	5	1 - 8,5
/60/	Ni/SiO ₂	485	10	3	1,5 - 3
	Ni/Al ₂ O ₃	478	10	3	2 - 4
/73/	Ni/SiO ₂	525	14	4	2,5 - 7
	Ni/Al ₂ O ₃	500	14	4	2 - 8
/89/	Ni/SiO ₂	523	93	10	12

Tab. 5.7 Vergleich der auf die wirksame Nickeloberfläche bezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_i' der CO₂- und CO-Hydrirung

Aus den in Bezug auf die Hydrierung von CO_2 und CO beobachteten bzw. berechneten katalytischen Eigenschaften der untersuchten Kontakte ergeben sich Anhaltspunkte für die Herstellung von Nickelträgerkatalysatoren für die technische Praxis.

Im folgenden wird dargestellt, was bei der Herstellung von Kontakten mit Nickel als aktiver Komponente zu beachten ist, wenn zum Beispiel CO_2 an Nickel zu CO und H_2O umgesetzt oder CO an Nickel zu CH_4 bzw. CO_2 an Nickel zu CH_4 hydriert werden soll.

Für die zweite und dritte Teilreaktion (Methanbildung aus CO bzw. CO_2) läßt sich die höchste katalytische Aktivität an kleinen Nickelkristalliten erzielen; für die erste Teilreaktion (CO -Bildung aus CO_2) dagegen an größeren Kristallen (Tab. 5.4).

Bei gegebener Nickelmenge entstehen hohe Nickeloberflächen und damit kleine Nickelkristalle durch langsames Aufheizen während der Reduktion, wobei die Endtemperaturen je nach Träger zwischen 630 und 700 K liegen. Die Bildungsgeschwindigkeit von CO aus CO_2 wird durch SiO_2 als Träger und Formiat bzw. Nickeloxid aus Formiat als Nickelvorläufer begünstigt. Demgegenüber eignen sich Al_2O_3 -Träger und Nickelnitrat als Vorläufer besonders gut für die Herstellung von Katalysatoren zur Methanisierung von CO_2 und CO .

Die Tabelle 5.8 gibt eine qualitative Übersicht, welche der untersuchten Vorstufen zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die jeweilige Reaktion zu empfehlen sind und welche Vor- und Nachteile sich ergeben.

Reaktion	1. $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	2. $\text{CO} \xrightarrow{\text{CH}_4}$	3. $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{CH}_4}$
Zu empfehlenswerte Herstellungsmethode	Tränkkatalysator *)	Tränkkatalysator *)	Fällungskatalysator **)
Trägermaterial	SiO_2	$\alpha, \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mit möglichst großer innerer Oberfläche)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Katalysatorvorläufer	$\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ bzw. NiO aus $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
Aufheizrate während der Reduktion in H_2	$\leq 200 \text{ K/h}$	$\leq 200 \text{ K/h}$	$\leq 200 \text{ K/h}$
Endtemperatur der Reduktion	$\leq 650 \text{ K}$	$\leq 630 \text{ K}$	$\leq 700 \text{ K}$
Vorstufe in dieser Untersuchung	IK5-T5	IK3-T1	FK-T2
Vorteil	- überschüssige Tränklösung wieder verwendbar	- überschüssige Tränklösung wieder verwendbar	- höhere Beladung mit aktiver Komponente möglich
Nachteil	- geringere Beladung mit aktiver Komponente möglich (auch bei Mehrfachimprägnierung)	- geringere Beladung mit aktiver Komponente möglich (auch bei Mehrfachimprägnierung)	- aufwendige großtechnische Herstellung mit Anfall von umweltbelastenden, nicht wieder verwendbaren Lösungen

Tab. 5.8 *) Tränkung mit gesättigter Vorläufersalzlösung

**) Ausfällung des Vorläufers im Trägerporenraum nach Schaper et.al. /33/

6. ZUSAMMENFASSUNG

Nickelträgerkatalysatoren werden bei zahlreichen technischen Verfahren zur katalytischen Übertragung von Wasserstoff verwendet. Beispiele für den Einsatz solcher Kontakte sind das Dampfreformieren von Erdgas oder Naphtha und die Methanisierung von CO bzw. CO₂ bei der Herstellung von Synthesegas oder Erdgas-Tauschgas (SNG).

Die Wirksamkeit und Qualität der dort eingesetzten Kontakte werden durch die Porenmorphologie des Porensystems, dessen mechanische Stabilität sowie die räumliche und lokale Verteilung des darin enthaltenen Metalls bestimmt. Es ist daher erforderlich den Verfahrensweg bei der Herstellung so zu wählen, daß in einem hinreichend bruchfesten Träger die wirksame Nickeloberfläche bei gegebener Nickelmenge möglichst groß wird, diese unter Betriebsbedingungen aber auch erhalten bleibt und für die umzusetzenden Stoffe gut zugänglich ist.

Nach der Literatur über die Herstellung und die Eigenschaften von Nickelträgerkatalysatoren ist jedoch zu erwarten, daß die Aktivität der Kontakte nicht nur von der in der Porenstruktur enthaltenen Nickeloberfläche abhängt sondern auch von den Einzelheiten ihrer Darstellung.

Diese Arbeit versucht einen Beitrag zur Optimierung des Verfahrens zur Herstellung von Trägerkatalysatoren mit Nickel als aktiver Komponente zu leisten. Es wurden die Auswirkungen der verschiedenen Parameter beim Herstellungsverfahren auf die resultierenden physikalischen und katalytischen Eigenschaften untersucht und daraus Hinweise abgeleitet, wie das Herstellungsverfahren einzurichten ist, um eine möglichst hohe katalytische Aktivität für Wasserstoffübertragungsreaktionen (Hydrierungen) zu erzielen.

Dazu wurden in mehreren Versuchsreihen nach dem Muster einer Matrix unterschiedliche Nickelkontaktvorstufen präpariert und sowohl die chemische Zusammensetzung und Porenstruktur des keramischen Trägers als auch die chemische Natur der darin durch unterschiedliche Art und Weise eingebrachten und sodann getrockneten Nickelverbindung sowie die Bedingung ihrer Reduktion zu metallischem Nickel variiert. Nach der unterschiedlichen reduzierenden Behandlung wurden die dabei in den Poren der Kontakte gebildeten freien Nickeloberflächen durch Chemisorption von Wasserstoff bestimmt; außerdem wurden für eine Vielzahl von Kontakten die katalytischen Eigenschaften in Bezug auf die Hydrierung von CO_2 bzw. auf die Hydrierung von CO gemessen.

Die Ausbildung der Nickeloberfläche wird durch die chemische Natur des Nickelvorläufers, dessen Teilchengrößenverteilung im porösen Träger sowie die Bedingungen der Reduktion bestimmt. Unter sonst gleichen Bedingungen lassen sich mit Nickelvorläufern, die im Porenraum des Trägers ausgefällt werden, höhere Metalloberflächen erzielen als mit Nickel-salzen, die durch Tränkung in den porösen Raum gelangen.

Die Kinetik der Reduktion einer Nickelverbindung zum Metall wird durch die Bildung von Nickelkeimen im Vorläuferkristall bestimmt. Die Keimbildungswahrscheinlichkeit hängt von der Fehlordnung im Kristall ab. Je größer der Vorläuferkristall, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, daß Gitterfehler und damit potentielle Keimbildungsstellen vorhanden sind. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Nickelkeimen nimmt mit der Kristallitgröße der Vorläuferverbindung aber insbesondere mit der Temperatur zu. Während der Reduktion bestimmt die Dauer der Wasserstoffeinwirkung bei gegebener Temperatur, ob Metallkeime an Vorläuferkristallen gebildet werden und Nickelkristalle durch rasches Fortschreiten der Reaktionsfront (Umklappen der Vorläuferkristalle) entstehen. Da der Keimbildungsvorgang und das Zusammensintern bereits gebildeter Nickelkristallite sich überlagern, ist es günstig den Nickelvorläufer langsam in H_2 auf Reduktionstemperatur aufzuheizen.

Die katalytischen Eigenschaften des nach der reduzierenden Behandlung in den porösen Al_2O_3 - bzw. SiO_2 -Trägern verteilten Nickels wurden in Bezug auf die Hydrierung von CO_2 bzw. CO zu Methan untersucht. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei so gewählt, daß von Stofftransportwiderständen unabhängige katalytische Eigenschaften beobachtet, und bei Kenntnis der jeweils im Kontakt wirksamen Nickeloberfläche, nur durch die chemische Natur des Nickels bestimmte (intrinsische) Eigenschaften der Kontakte ermittelt werden konnten. Dabei zeigte sich, daß die intrinsischen katalytischen Eigenschaften des Nickels für die untersuchten Reaktionen von der Festkörperoberfläche des Trägers, dem Vorläufer sowie von den Bedingungen der Reduktion zum Metall bestimmt werden und teilweise erheblich voneinander abweichen.

Ausgehend von den Beobachtungsgrößen wurde aufgrund einer Modellrechnung dargestellt, welchen Einfluß die Morphologie der Kontakte auf die kornspezifischen katalytischen Eigenschaften unter technischen Bedingungen haben könnte.

Aufgrund der gemessenen und berechneten Daten ergaben sich Anhaltspunkte, wie das Herstellungsverfahren einzurichten ist, um eine hohe katalytische Aktivität für die untersuchten Reaktionen zu erzielen.

Insgesamt zeigt diese Untersuchung, daß die einzelnen Merkmale der Katalysatoren nicht isoliert betrachtet werden können, wenn es darum geht, einen optimalen Kontakt herzustellen. Bei den Untersuchungen zur Festlegung des Herstellungsverfahrens, ist es darum notwendig die Variablen möglichst breit zu streuen, um zunächst zu einer klaren Aussage hinsichtlich des Einflusses von Kristallitgröße und Strukturmerkmalen auf die intrinsische Aktivität des im Träger verteilten Metalls zu gelangen.

Danach läßt sich der Einfluß der Morphologie des Kontakts auf die unter technischen Bedingungen zu beobachtenden katalytischen Eigenschaften abschätzen, ergibt sich in quantitativer Weise jedoch nur aus Messungen unter diesen Bedingungen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ R. Krabetz, D. Mross, "Katalyse, heterogene und Katalysatoren", Beitrag in "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Bd. 13, S. 358 f., Verlag Chemie, Weinheim 1977
- /2/ C. N. Satterfield, "Heterogenous Catalysis in Practice", Mc. Graw Hill Book Co., New York 1980
- /3/ L. Riekert, Chem. Ing. Techn. 53, 950 (1981)
- /4/ M. Kotter, Chem. Ing. Techn. 55, 179 (1983)
- /5/ L. Riekert, R. Ulrich, Chem. Ing. Techn., im Druck
- /6/ U. Hammon, Diplomarbeit, Inst. f. Chem. Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe 1982
- /7/ K. Unger, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 79, 739 (1975)
- /8/ A. Löwe, R. Krokoszinski, Chem. Ing. Techn. 52, 809 (1980)
- /9/ H. Rumpf, Chem. Ing. Techn. 46, 1 (1974)
- /10/ P. C. Kapur, Adv. in Chem. Eng. 10, 56 (1978)
- /11/ H. R. Jacobi, "Grundlagen der Extrudierttechnik", Hanser Verlag 1977
- /12/ E. Wicke, Z. f. Elektrochemie 60, 774 (1956)
- /13/ M. A. Vannice, R. L. Garten, J. Catal. 56, 236 (1979)
- /14/ C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 296 (1981)

- /15/ R.C.Vincent, R.P.Merill, J. Catal. 35,206 (1974)
- /16/ F.Melo, J.Cervello, E.Hermana,
Chem. Eng. Sci. 35,2165 (1980)
- /17/ R.J.Ott, A.Baiker, in "Preparation of Catalysts III"
(G.Poncelet et.al.,eds.),S.685 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1983
- /18/ R.W.Maatmann, C.D.Prater, Ind. Eng. Chem. 49,253 (1957)
- /19/ G.H.van den Berg, H.Rijnten, in "Preparation of
Catalysts II" (B.Delmon et.al.,eds.),S.265 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1979
- /20/ G.K.Boreskov, in "Preparation of Catalysts I"
(B.Delmon et.al.,eds.),S.223 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1976
- /21/ V.B.Fenelonov, A.V.Neimark, L.I.Kheifets, A.A.Samakhov,
in "Preparation of Catalysts II" (B.Delmon et.al.,eds.),
S.233 f., Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1979
- /22/ M.Kotter, L.Riekert, in "Preparation of Catalysts II"
(B.Delmon et.al.,eds.),S.51 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1979
- /23/ M.Komiyama, R.P.Merill, H.F.Harnsberger,
J. Catal. 63,35 (1980)
- /24/ M.Kotter, "Morphologie,Aktivität und Selektivität von
Tränkkatalysatoren",
Dissertation,Universität Karlsruhe 1979
- /25/ J.Cosyns, M.T.Chenebaux, J.F.Le Page, R.Montarnal,
in "Preparation of Catalysts I" (B.Delmon et.al.,eds.),
S.459 f., Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1976

- /26/ G.T.Pott, W.H.J.Stark, in "Preparation of Catalysts I"
(B.Delmon et.al.,eds.),S.537 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1976
- /27/ J.Zielinski, J. Catal. 76,157 (1982)
- /28/ V.A.Dzis'ko, S.P.Noskova, L.G.Karachiev, M.S.Borisova,
V.G.Bulgova, T.Y.Tyulikova,
Kinetika i Kataliz 13,2,366 (1972)
- /29/ V.A.Dzis'ko, S.P.Noskova, V.G.Bulgova, L.G.Karachiev,
Kinetika i Kataliz 15,3,751 (1974)
- /30/ J.W.Geus, in "Preparation of Catalysts III"
(G.Poncelet et.al.,eds.),S.1 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1983
- /31/ J.T.Richardson, R.J.Dubus, J. Catal. 54,207 (1978)
- /32/ J.T.Richardson, R.J.Dubus, J.G.Crump, P.Desai,
U.Osterwalder, T.S.Cale, in "Preparation of
Catalysts:II" (B.Delmon et.al.,eds.),S.131 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1979
- /33/ H.Schaper, E.B.M.Doesburg, J.M.C.Quartel, L.L.van
Reijen, in "Preparation of Catalysts III"
(G.Poncelet et.al.,eds.),S.301 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1983
- /34/ S.D.Robertson, B.D.Mc Nicol, J.H.De Baas, S.C.Kloet,
J.W.Jenkins, J. Catal. 37,424 (1975)
- /35/ V.C.F.Holm, A.Clark, J. Catal. 11,305 (1968)
- /36/ M.Houalla, B.Delmon, J. Phys. Chem. 84,2194 (1980)

- /37/ M.Houlla, in "Preparation of Catalysts III"
(G.Poncelet et.al.,eds.),S.273 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1983
- /38/ A.Roman, B.Delmon, J. Catal. 30,333 (1973)
- /39/ J.W.E.Coenen, in "Preparation of Catalysts I"
(B.Delmon et.al.,eds.),S.89 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1976
- /40/ B.Delmon, "Introduction a la CINETIQUE Heterogene",
S.95 f., Edition Technip, Paris 1969
- /41/ B.Delmon, M.F.Pouchot, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966,2677
- /42/ E.J.Nowak, J. Phys. Chem. 73,11,3790 (1969)
- /43/ H.Charcosset, R.Frety, A.Soldat, Y.Trambouze,
J. Catal. 22,204 (1971)
- /44/ G.A.Martin, C.Mirodates, H.Praliaud,
Appl. Catal. 1,367 (1981)
- /45/ C.H.Bartholomew, R.J.Farrauto, J. Catal. 45,41 (1976)
- /46/ S.P.S.Andrew, in "Preparation of Catalysts I"
(B.Delmon et.al.,eds.),S.429 f.,
Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1976
- /47/ R.van Hardeveld, F.Hartog, Adv. Catal. 22,75 (1972)
- /48/ J.T.Richardson,J.G.Crump, J. Catal. 57,417 (1979)
- /49/ H.K.Kuo, P.Ganesan, R.J.De Angelis,
J. Catal. 64,303 (1980)

- /50/ E.Zagli, J.L.Falconer, Appl. Catal. 4,135 (1982)
- /51/ H.S.Taylor, Proc. Roy. Soc. Ser.A 108,105 (1925)
- /52/ E.G.Schlosser, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 73,358 (1969)
- /53/ A.T.Gwathmey, R.E.Cunningham, Adv. Catal. 10,57 (1958)
- /54/ J.A.Hedvall, "Solid State Chemistry, whence, where and whither", S.72 f., Elsevier Scientific Publ.Co., Amsterdam 1966
- /55/ P.W.Selwood, J. Catal. 56,299 (1979)
- /56/ J.L.Carter, J.H.Sinfelt, J. Catal. 10,134 (1968)
- /57/ M.Boudart, Adv. Catal. 20,153 (1969)
- /58/ J.L.Carter, J.A.Cusumano, J.H.Sinfelt, J. Phys. Chem. 70,2257 (1966)
- /59/ C.H.Bartholomew, R.B.Panell, J.L.Butler J. Catal. 65,335 (1980)
- /60/ M.A.Vannice, J. Catal. 44,152 (1976)
- /61/ M.S.Borisova, V.A.Dzis'ko, Y.Bulgakova, Kinetika i Kataliz 12,2,396 (1971)
- /62/ W.M.F.Taylor, D.J.C.Yates, J.H.Sinfelt, J. Catal. 4,374 (1965)
- /63/ J.F. Le Page, "Catalyse de Contact", S.429 f., Edition Technip, Paris 1978
- /64/ B.Schepers, H.D.Neuwinger, R.Sroka, "Aluminiumoxid", Beitrag in "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", Bd.7, S.293 f., Verlag Chemie, Weinheim 1974

- /65/ A.Petzold, W.Hinz, "Silikatchemie",
S.150 f., Enke Verlag 1979
- /66/ L.Riekert, W.Weber, Chem. Ing. Techn. 49,42 (1977)
- /67/ K.A.Hofmann, K.Schumpelt,
Ber. Deut. Chem. Ges. 49,303 (1916)
- /68/ C.Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis",
transl. by R.E.Oesper, 2 nd.ed.,S.363,
Elsevier Publ.Co., Amsterdam-London-New York 1963
- /69/ W.Romanowski, S.Engels. "Hochdispersive Metalle",
S.28 f., Verlag Chemie, Weinheim 1982
- /70/ J.N.E.Coenen, B.G.Linsen. in B.G.Linsen (Hrsg.),
"Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and
Catalysts",S.494 f.,
Academic Press, New York 1970
- /71/ D.G.Mustard, C.H.Bartholomew, J. Catal. 67,186 (1981)
- /72/ J.S.Smith, P.A.Thrower, M.A.Vannice,
J. Catal. 68,270 (1981)
- /73/ C.H.Bartholomew, R.B.Pannell,
J. Catal. 65,390 (1980)
- /74/ O.Beek, Adv. Catal. 2,151 (1950)
- /75/ M.S.Borisova, V.A.Dzis'ko, S.P.Noskova, N.Z.Petrova,
L.M.Plyasova, Kinetika i Kataliz 12,4,1034 (1971)
- /76/ K.Kaempfer, Erdöl und Kohle 28,388 (1975)
- /77/ E.Zagli, J.L.Falconer, Appl. Catal. 4,135 (1982)

- /78/ C.N.Satterfield. "Mass Transfer in Heterogenous Catalysis", M.I.T.Press, Cambridge, Mass. 1970
- /79/ J.Thomas, W.Thomas. "Introduction of the Principles of Heterogenous Catalysis". Academic Press, London - New York 1967
- /80/ M.Kotter, L.Riekert. Chem. Eng. Fund. 2,1,19 (1983)
- /81/ A.Wheeler, Adv. Catal. 3,249 (1951)
- /82/ M.A.Vannice. J. Catal. 37,449 (1975)
- /83/ M.Araki, V.Ponec, J. Catal. 44,439 (1976)
- /84/ E.Zagli, J.L.Falconer, J. Catal. 62,280 (1980)
- /85/ G.D.Weatherbee. C.H.Bartholomew. J. Catal. 77,460 (1982)
- /86/ G.A.Mills, F.W.Steffgen, Catal. Rev. 8,2,159 (1973)
- /87/ Sa van Ho, P.Harriott, J. Catal. 64,272 (1980)
- /88/ J.Ross, J. Catal. 71,205 (1981)
- /89/ R.Z.C.van Meerten, J.G.Vollenbroek. M.H.J.M.de Croon P.F.M.T.van Nisselrooy. J.W.E.Coenen. Appl. Catal. 3,29 (1982)
- /90/ A.Williams, G.A.Butler, J.Hammonds. J. Catal. 24,352 (1972)
- /91/ C.H.Bartholomew, R.B.Pannell, R.W.Fowler, J. Catal. 79,34 (1983)

- /92/ H.P.Zeeb, "Desaktivierung von Nickelkatalysatoren bei der Methanisierung von H₂/CO-Gemischen unter Druck", Dissertation, Universität Karlsruhe 1979
- /92a/ K.Hedden, W.Lommerzheim, Proc. 1st.Int. Gas Res.Conf., June 9-12,1980/ Chicago,Illinois,USA
Gov.Inst.,Inc.Lib. of Congress, Cat.No.80-83454,S.704 f.
- /93/ J.Becker, "Untersuchungen zur Desaktivierung von Nickelkatalysatoren und Kinetik der gleichzeitigen Methanisierung und Konvertierung CO-reicher Gase unter Druck", Dissertation, Universität Karlsruhe 1982
- /94/ C.H.Bartholomew, D.C.Gardner,
Ind. Eng. Chem., PRD,20,80 (1981)
- /95/ G.A.Somoraij, Catal. Rev. 23,189 (1981)
- /96/ W.M.Goldberger, D.F.Othmer,
Ind. Eng. Chem., PDD,2,202 (1963)
- /97/ R.D.Kelley, D.W.Goodman, in D.A.King, D.P.Woodruff (Hrsg.),
"The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Vol.4,S.427 f.,
Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam 1982
- /98/ H.Schulz, H.J.Cronje, "Fischer-Tropsch-Synthese",
Beitrag in "Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie", 4.Aufl.,Bd.14, S.329 f.,
Verlag Chemie,Weinheim 1977
- /99/ N.Kotter, P.Lovera, L.Riekert,
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 80,1.61 (1976)
- /100/ H.Harms, B.Höhlein, A.Skov,
Chem. Ing. Techn. 52,504 (1980)

- /101/ H.J.Dunning, Phys. Chem. Org. Solid State 1,411 (1963)
- /102/ P.A.Sermon, G.C.Bond, Catal. Rev. 8(2),211 (1973)
- /103/ C.K.Vance, C.H.Bartholomew, Appl. Catal. 7,169 (1983)
- /104/ W.Pietsch, "Festigkeit und Trocknungsverhalten von Granulaten, deren Zusammenhalt durch bei der Trocknung auskristallisierende Stoffe bewirkt wird", Dissertation, Universität Karlsruhe 1965
- /105/ V.M.Vlasenko, M.T.Rusov, G.E.Jusefovic, Kinetika i Kataliz 2,394 (1961)

8. ANHANG

8.1 Beschreibung der Apparaturen und Meßmethoden

8.1.1 Volumetrische Apparatur

In Abbildung 8.1 ist schematisch die Apparatur zur Bestimmung von innerer Oberfläche und freier Metalloberfläche der Träger und Katalysatoren dargestellt.

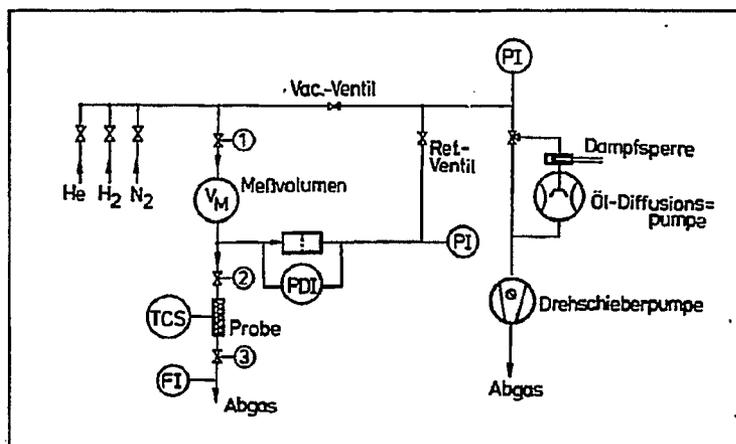


Abb. 8.1 Aufbau der Volumetrischen Apparatur

Mit der volumetrischen Apparatur konnte die Sorptionskapazität der thermostatisierten Probe für das jeweilige Meßgas ermittelt werden. Dazu wurde die Probe zunächst auf einen Druck kleiner 10^{-2} Pa evakuiert und auf diese Weise von sorbierten Verunreinigungen befreit. Danach

wurde das Volumen V_R (Gesamtvolumen V zwischen Ventil 2 und 3 abzüglich des Volumens der Probe V_P) mit Helium bestimmt. Nach dem idealen Gasgesetz folgt für V_R bei bekanntem Meßvolumen V_M die Beziehung in Gleichung 8.1.

$$V_R = V - V_P = V_M \cdot \frac{T_P}{T_M} \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right) \quad (8.1)$$

Dabei ist p_0 der Druck des Heliums im Meßvolumen V_M , p der Druck in V_R nach der Expansion über Ventil 2, T_P ist die Probentemperatur und T_M die Temperatur im Meßvolumen.

In Abbildung 8.2 wird die Bedeutung der in Gleichung 8.1 auftretenden Größen dargestellt. Die Bezeichnungen der Ventile sind analog Abbildung 8.1.

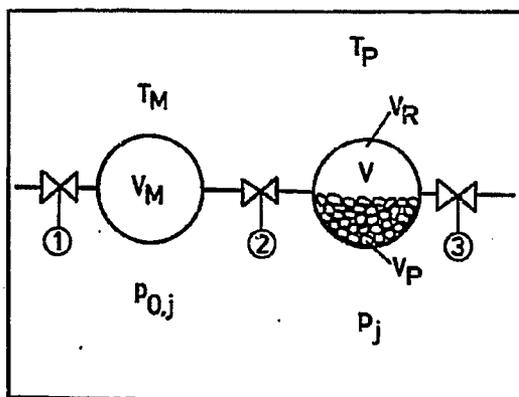


Abb. 8.2 Detail aus Abbildung 8.1 (schematisch)

Nach der Bestimmung des Volumens V_R wurde die Probe erneut auf $p < 10^{-2}$ Pa evakuiert, über das Ventil 1 (Ventil 2 geschlossen) eine Stoffmenge n_1 des Meßgases in das Volumen V_M vorgelegt und durch Messung des Drucks p_{01} bei geschlossenem Ventil 2 bestimmt. Danach wurde das Ventil 2 geöffnet und die Druckabnahme aufgrund der Expansion und Sorption des Gases an der Probe solange verfolgt bis der Druck p_1 in V_R sich nicht mehr änderte, p_1 sodann gemessen. Ohne die Probe nochmals zu evakuieren wurden in V_M auf diese Weise nacheinander weitere Stoffmengen n_j vorgelegt und jeweils die Druckabnahme verfolgt. Dabei war stets $p_{0,j} > p_{j-1}$.

Die insgesamt nach j Schritten sorbierte Stoffmenge folgt aus Gleichung 8.2.

$$n_{s,j} = n_{s,j-1} + \frac{p_{0,j} \cdot V_M}{R \cdot T_M} + \frac{p_{0,j} \cdot V_M}{R \cdot T_p} - p_j \left(\frac{V_M}{R \cdot T_M} + \frac{V_R}{R \cdot T_p} \right)$$

$$\text{mit } j = 1, 2, 3, \dots \text{ und } n_{s,0} = 0 \quad (8.2)$$

Auf diese Weise ergeben sich j Meßpunkte der Sorptionsisothermen im gewählten Druckbereich. Aus den Sorptionsisothermen konnte mit dem Platzbedarf der sorbierten Gasmolekel die Oberfläche bzw. Metalloberfläche des porösen Formkörpers bestimmt werden.

8.1.1.1 Bestimmung der Stickstoffsorptionskapazität

Zur Bestimmung der inneren Oberflächen wurden die Proben bei 575 K und Drucken kleiner 10^{-2} Pa für 30 Minuten ausgeheizt. Die Messung wurde mit Stickstoff bei 77 K durchgeführt, die sorbierte Stickstoffmenge im Druckbereich 0 bis 200 mbar ermittelt.

Die Auftragung $p/(p_0-p) \cdot n_s$ über p/p_0 liefert eine Gerade, aus deren Steigung s und Achsenabschnitt a sich die sorbierte Menge ergibt. Der Auswertung nach Brunnauer-Emmet-Teller (BET) wurde ein Platzbedarf von $9,76 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$ zugrunde gelegt.

Die Abbildung 8.3 zeigt als Beispiel für diese Abhängigkeiten in dieser Auftragung das Diagramm für den Träger T1.

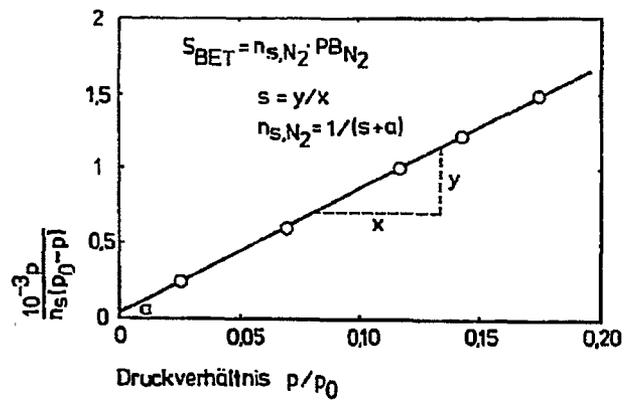


Abb. 8.3 Ermittlung der BET-Oberfläche durch volumetrische Messung der Stickstoffsorptionskapazität bei 77 K (Träger T1)

8.1.1.2 Bestimmung der chemisorbierten Wasserstoffmenge bei Sättigung.

Zur Ermittlung der an Nickel chemisorbierten Wasserstoffmenge wurde die Probe des Katalysators unmittelbar nach der reduzierenden Behandlung in H_2 bei der dabei zuletzt

erreichten Temperatur auf $p < 10^{-2}$ Pa evakuiert, danach im Vakuum auf 323 K abgekühlt und bei dieser Temperatur die Isotherme der Sorption von Wasserstoff für die erste und zweite Beladung zwischen 0 und 500 mbar bestimmt (Kapitel 4.2.1). Die Differenz der sorbierten Menge an H_2 zwischen der ersten und zweiten Beladung war oberhalb von 250 mbar stets druckunabhängig, sie entspricht also der Sättigung.

Der typische Verlauf einer Sorptionsisothermen für die erste und zweite Beladung von Nickel mit Wasserstoff ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

Zur Berechnung der chemisorbierten Wasserstoffmenge bei Sättigung wurden zwei Differenzwerte der Sorptionskapazität aus erster und zweiter Beladung im Druckbereich 300 mbar $< p < 500$ mbar gemittelt.

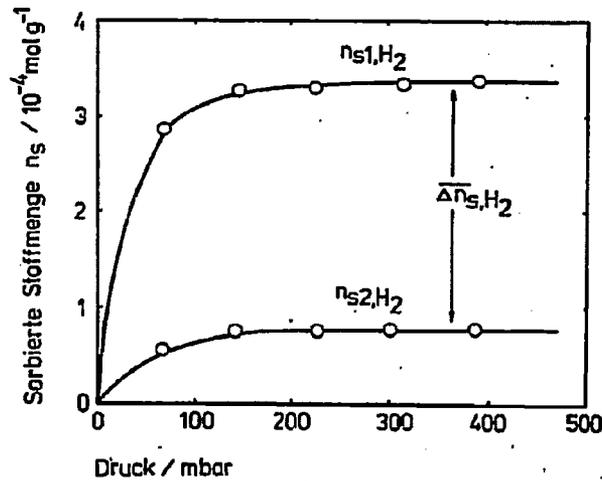


Abb. 8.4 Ermittlung der chemisorbierten Menge von H_2 an Nickel bei 323 K (Katalysator VK1; reduziert mit 500 K/h auf 1000 K in Wasserstoff)

8.1.2 Meßmethoden für Porenradienverteilung, Dichte, Porosität und Druckfestigkeit

Die Porenradienverteilungen der Träger wurden mit einem Quecksilber-Porosimeter der Fa. Carlo Erba (Modell 2000) ermittelt. Bei Drucken von 0,3 bis 2000 bar können damit Porenradien im Bereich 3 bis 6000 nm gemessen werden. Bei der schrittweisen Erhöhung des Drucks wird Quecksilber in die Poren gedrückt. Die Haltezeiten wurden mit einer Minute so gewählt, daß jedem Druck ein zeitlich unabhängig benetztes Porenvolumen zugeordnet werden kann.

Zur Bestimmung des Volumens der porösen Körper wurde die Quecksilberauftriebsmethode benutzt /104/. Bei Kenntnis der Masse ergibt sich daraus unmittelbar die Dichte des porösen Materials.

Die Porosität ϵ der verwendeten Materialien wurde durch Messung der Wasseraufnahme bei Sättigung ermittelt. ϵ ergibt sich dabei aus der Dichte des Trägers, der Wasserdichte und dem Gewicht der feuchten und trockenen Träger nach Gleichung 8.3.

$$\epsilon = \frac{(G_f - G_t) \cdot \rho_T}{G_T \cdot \rho_W} \quad (8.3)$$

Die Druckfestigkeiten der Träger ergaben sich aus der Messung der Kraft, bei der ein zwischen zwei Platten eingespanntes Material zerbricht. Ein Vergleich von zylindrischen mit kugelförmigen Körpern ist grundsätzlich nicht möglich, da der Spannungszustand von geometrischer Form und Kraftansatzpunkten abhängt. Da erhebliche Abweichungen in der Druckfestigkeit einer Materialcharge zu beobachten waren, wurden für jede Probe jeweils 10 bis 15 Versuche durchgeführt und eine mittlere Kraft angegeben.

8.1.3 Bestimmung der Beladung mit Nickel

Die Nickelbeladung der Tränkkatalysatoren wird weitgehend durch das Porenvolumen und die Konzentration des Nickels im Imprägniermittel festgelegt. Der Nickelgehalt wurde gravimetrisch, nach der elektrolytischen Abscheidung an Platinnetzelektroden bestimmt. Dazu wurden die Katalysatoren zerkleinert und in kochender 4-n. H_2SO_4 in 4 bis 5 Stunden aufgelöst. Aus der mit konzentrierter ammoniakalischer Lösung alkalisierten Flüssigkeit wurde bei 350 K und einer Zellenspannung von 3 bis 4 Volt (Stromstärke 3 bis 5 A) in 30 bis 40 Minuten das gelöste Nickel elektrolytisch abgeschieden.

8.1.4 Thermogravimetrische Apparatur

Die Bestimmung von Zersetzungs- und Reduktionsgrad erfolgte mit der in Abbildung 8.5 schematisch dargestellten Apparatur.

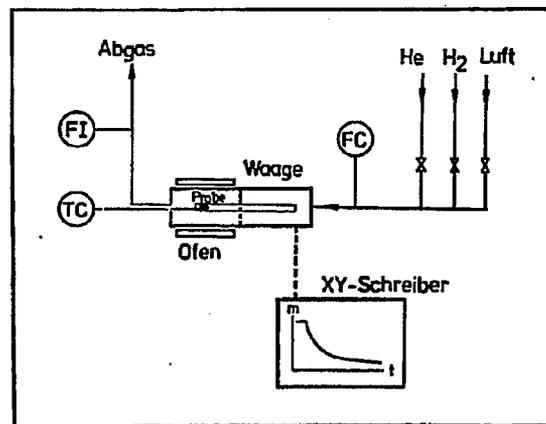


Abb. 8.5

Hauptbestandteil ist die Waage der Fa. Du Pont (Modell 910/911). Die Messungen wurden im durchströmten System durchgeführt. Der Durchfluß reduzierender, oxidierender und inerte Gase wurde geregelt, die Gewichtsabnahme als Folge der Reduktion oder Zersetzung mit einem XY-Schreiber als Funktion der Zeit registriert. Die genaue Einstellung der Temperatur konnte mit einem Programm oder näherungsweise isotherm durch rasches Aufheizen mit einer Regelabweichung des Ofens von ± 5 K verwirklicht werden. Die Probenmengen lagen jeweils zwischen 30 und 60 mg. Zur Bestimmung von Z oder α wurde der Gewichtsverlust von Proben bei verschiedenen Temperaturen und gleiche Zeiten (90 Minuten) auf die Massenänderung der Proben bei vollständiger Zersetzung bzw. Reduktion bezogen. Atmosphäre zur Bestimmung von Z war Luft, zur Bestimmung von α reiner Wasserstoff. Die Strömungsgeschwindigkeiten waren jeweils größer als 2 l/h.

8.1.5 Apparatur zur temperaturprogrammierten Reduktion (TPR)

Die Skizze in Abbildung 8.6 zeigt den Aufbau der Apparatur für die Experimente zur temperaturprogrammierten Reduktion.

Aus den Vorratsflaschen strömt das reduzierende Gemisch (5 % H_2 in N_2) durch die Vergleichsseite einer Wärmeleitfähigkeitszelle in einen von außen beheizten und geregelten Mikroreaktor, der die Probe enthält (Einwaage ca. 0,2 bis 0,3 g; Strömungsgeschwindigkeit 4 l/h). Durch die Reduktion der Probe vermindert sich der Wasserstoffgehalt des Gasgemisches. Der dabei entstehende Wasserdampf wird in dem dem Reaktor nachgeschalteten Kühlfalle ausgefroren, bevor das Gemisch in die Meßseite der Wärmeleitfähigkeitszelle strömt. Die Wärmeleitfähigkeit verändert sich als Folge der Konzentrationsdifferenz von Wasserstoff zwischen Ein- und Ausgang des Reaktionsraumes. Der in der Brückendiagonalen des Katharo-

mers bei konstanter Spannung fließende Strom ist bei konstantem Volumenstrom des Gases proportional dem Wasserstoffverbrauch und damit der Reduktionsgeschwindigkeit. Der Programmgeber steuert die Aufheizgeschwindigkeit, der XY-Schreiber registriert die Probestemperatur auf der X-Seite, die Meßzellenspannung auf der Y-Seite.

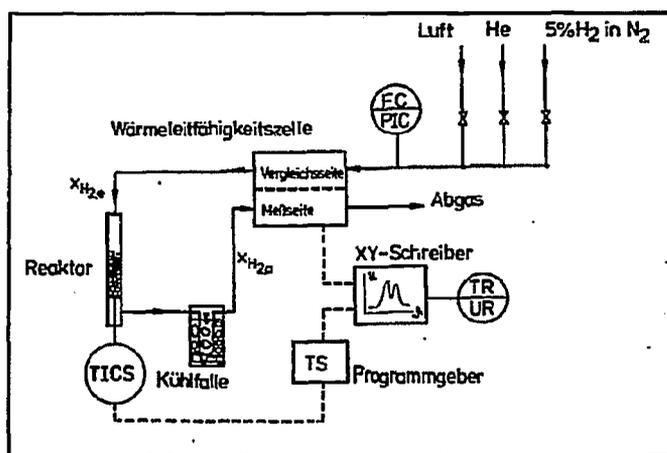


Abb. 8.6 Apparatur zur temperaturprogrammierten Reduktion (TPR)

8.1.6 Anlage zur Hydrierung von CO_2 und CO

Abbildung 8.7 zeigt das Fließbild der Anlage, die zur reaktionskinetischen Katalysatorcharakterisierung verwendet wurde.

Der von außen beheizte Quarzglasreaktor hat einen Innendurchmesser von 12 mm und eine beheizte Länge von 250 mm.

Die spezielle GC-Analysentechnik wird in Abbildung 8.8 erläutert.

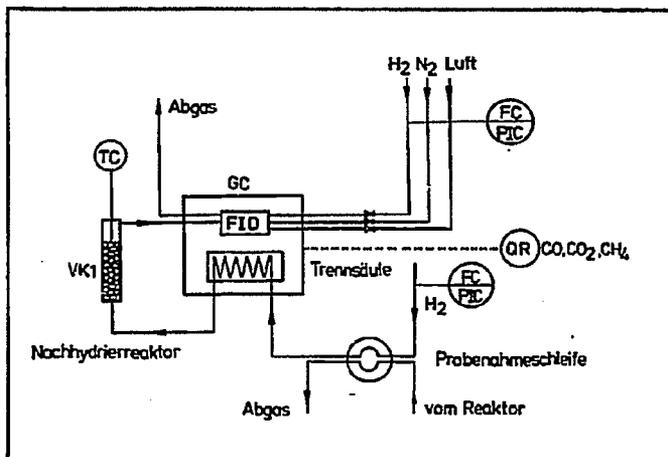


Abb. 8.8 Einzelheiten der GC-Analysentechnik

Die zu analysierende Probenmenge wird mit Wasserstoff als Trägergas in die mit Porapak Q gepackte, 8 m lange Trennsäule des Gaschromatographen eingeschleust ($\dot{V}_{H_2} = 40 \text{ cm}^3/\text{min}$). Dort erfolgt die Auftrennung von CO , CH_4 und CO_2 bei Raumtemperatur, im nachgeschalteten Reaktor die Hydrierung von CO und CO_2 zum Methan. Diese Nachhydrierung wurde mit dem zerkleinerten Nickelvollkontakt VK1 (Einwaage ca. 4 g; $L = 0,05 \text{ cm}$) bei 570 K durchgeführt. Im Flammenionisationsdetektor (FID) des Gaschromatographen ergeben sich dadurch hintereinander Ionisationsströme, die jeweils durch CH_4 verursacht sind, am Signale aufzeichnenden Schreiber drei CH_4 -peaks, die in der Reihenfolge ihrer Auftrennung in der Säule den Komponenten CO , CH_4 sowie CO_2 zugeordnet werden können.

Diese Analysetechnik ermöglicht die Stoffmengenbilanzierung aus der Zusammensetzung der Gasprobe und dadurch eine genaue Bestimmung von Umsatz und Selektivität. Querempfindlichkeiten wie bei Infrarotgeräten sind dabei nicht zu berücksichtigen.

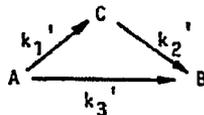
8.2 Mathematische Herleitung der Gleichungen zur Bestimmung von intrinsischen und kornspezifischen Katalysatoreigenschaften

Die Beziehungen werden für ein Reaktionssystem, bei dem Parallel- und Folgereaktion sich überlagern und Rückreaktionen zu vernachlässigen sind, mit folgenden vereinfachenden Annahmen hergeleitet:

1. Der Modellkatalysator sei eine zylindrische Einzelpore der Länge $2L$ (Symmetrie), deren Wand mit aktiver Komponente belegt ist.
2. Die effektiven Diffusionskoeffizienten der Reaktanten und Produkte in der porösen Struktur seien näherungsweise gleich groß ($D_{p,A} = D_{p,B} = D_{p,C} = D_p$).
3. Die Geschwindigkeitsgesetze der einzelnen Teilreaktionen im Reaktionssystem seien bekannt und von den Reaktionsbedingungen unabhängig.
4. Es existieren keine Konzentrationgradienten der beteiligten Stoffe über dem Porenquerschnitt, d.h.

$$\frac{\partial c_A}{\partial R} = \frac{\partial c_B}{\partial R} = \frac{\partial c_C}{\partial R} = 0.$$

Reaktionssystem:



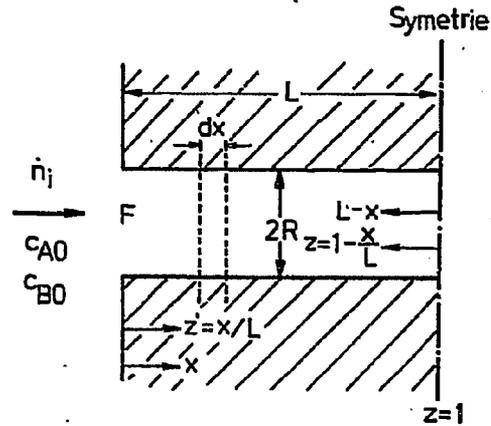


Abb. 8.9 Schema des Modellkatalysators

Randbedingungen: 1. $c_A|_{x=0} = c_{A0}$

$$2. \left. \frac{\partial c_A}{\partial x} \right|_{x=L} = \left. \frac{\partial c_B}{\partial x} \right|_{x=L} = \left. \frac{\partial c_C}{\partial x} \right|_{x=L} = 0$$

Für die Stoffströme der beteiligten Komponenten gilt nach den Diffusionsgesetzen von Fick:

$$(B.4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{n}_A = - D_p \cdot \left. \frac{\partial c_A}{\partial x} \right|_{x=0} \cdot F \\ \dot{n}_B = - D_p \cdot \left. \frac{\partial c_B}{\partial x} \right|_{x=0} \cdot F \\ \dot{n}_C = - D_p \cdot \left. \frac{\partial c_C}{\partial x} \right|_{x=0} \cdot F \end{array} \right. \quad \text{mit } F = \pi R^2$$

Bilanz für das infinitesimale Volumenelement dV im stationären Zustand:

$$d\dot{n}_i = v_i \cdot r \cdot dV = v_i \cdot r \cdot dx \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \quad \text{oder} \quad \frac{d\dot{n}_i}{dx} = v_i \cdot 2 \cdot \pi \cdot R$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \dot{n}_A}{\partial x} &= - D_p \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \cdot \pi R^2 = - 2 \cdot \pi \cdot R \cdot r \\ \frac{\partial \dot{n}_B}{\partial x} &= - D_p \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \cdot \pi R^2 = - 2 \cdot \pi \cdot R \cdot r \\ \frac{\partial \dot{n}_C}{\partial x} &= - D_p \frac{\partial^2 c_C}{\partial x^2} \cdot \pi R^2 = - 2 \cdot \pi \cdot R \cdot r \end{aligned} \right\} \quad (8.5)$$

Es sei im folgenden: $D_p = D$

Für die auf die Aktivkomponentenoberfläche bezogene Reaktionsgeschwindigkeit gilt also:

$$r_i' = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \frac{R}{2}$$

A.) 1. Annahme: Alle Teilreaktionen im Reaktionssystem folgen einem Gesetz 1. Ordnung /80/

$$\left. \begin{aligned} r_A' &= k_1' \cdot c_A = (k_1' + k_3') \cdot c_A \\ r_B' &= k_1' \cdot c_A - k_2' \cdot c_B \\ r_C' &= k_2' \cdot c_B + k_3' \cdot c_A \end{aligned} \right\} \quad (8.6)$$

$$\text{Thielemodul: } \varphi = L \cdot \sqrt{k_K / D_{\text{eff}}}$$

$$\text{Charakteristische Länge: } L = \frac{V}{F} = \frac{\pi R^2 \cdot L}{2 \pi R \cdot L} = \frac{R}{2}$$

Volumenspezifische Geschwindigkeitskonstante:

$$k_K = k' \cdot \frac{F}{V} = k' \cdot \frac{2}{R}$$

$$\text{damit } \varphi = L \sqrt{\frac{2 \cdot k'}{D \cdot R}} \quad \text{und} \quad \varphi^2 = L^2 \cdot \frac{2 \cdot k'}{R \cdot D}$$

Aus (8.5) und (8.6) gilt für den Stoff A:

$$D \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \cdot R - 2 k' \cdot c_A = 0$$

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - \frac{2 \cdot k'}{D \cdot R} \cdot c_A = 0 \quad \left| \cdot \frac{L^2}{c_{A0}} \right.$$

$$\frac{\partial^2 (c_A/c_{A0})}{\partial (x/L)^2} - L^2 \cdot \frac{2 \cdot k'}{R \cdot D} (c_A/c_{A0}) = 0$$

mit $y = c_A/c_{A0}$ und $z = x/L$ folgt:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial z^2} - \varphi^2 y = 0$$

Die Lösung dieser Dgl. führt zu $y = \frac{e^{\varphi z} + e^{-\varphi z}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}$

$$\text{und damit zu: } c_A = c_{A0} \cdot \frac{\cosh \varphi (1-x/L)}{\cosh \varphi} \quad (8.7)$$

Aus (8.5) und (8.6) mit (8.7) gilt für den Stoff B:

$$-D \cdot \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \cdot \frac{R}{2} - k_1' \cdot c_A + k_2' \cdot c_B = 0 \quad \left| \cdot \frac{L^2}{c_{B0}} \right.$$

$$\text{mit } \lambda = \frac{k_1'}{k_2'}; \quad S = \frac{k_1'}{k_1' + k_3'}; \quad k' = k_1' + k_3'$$

folgt:

$$\frac{\partial^2 (c_B/c_{B0})}{\partial (x/L)^2} + \frac{2 \cdot L^2}{D \cdot R} \left(k_1' \cdot \frac{c_A}{c_{B0}} - \frac{k_1'}{\lambda} \cdot \frac{c_B}{c_{B0}} \right) = 0$$

mit $y = c_B/c_{B0}$ und $z = x/L$ folgt:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + \varphi^2 \cdot S \left(\frac{c_A}{c_{B0}} - \frac{1}{\lambda} \cdot y \right) = 0$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial z^2} - \frac{\varphi^2 \cdot S}{\lambda} \cdot y = -\varphi^2 \cdot S \cdot \frac{c_{A0}}{c_{B0}} \cdot \frac{\cosh \varphi z}{\cosh \varphi}$$

Die Lösung dieser Dgl. erfolgte durch Lösen der homogenen Dgl., Ansetzen eines partikulären Integrals, Koeffizientenvergleich sowie Bestimmung der Konstanten aus den Randbedingungen.

Die Lösung ergibt sich zu:

$$c_B = c_{B0} \left(1 + \frac{\lambda \cdot S}{\lambda - S} \cdot \frac{c_{A0}}{c_{B0}} \right) \cdot \frac{\cosh \varphi \sqrt{S/\lambda} (1-x/L)}{\cosh \varphi \sqrt{S/\lambda}} - \frac{\lambda \cdot S}{\lambda - S} \cdot c_{A0} \cdot \frac{\cosh \varphi (1-x/L)}{\cosh \varphi} \quad (8.8)$$

Für die Kornselektivität S_K des Katalysators gilt per Definition:

$$S_K = - \frac{\dot{n}_B}{\dot{n}_A}$$

Aus (8.4) mit (8.7) und (8.8) folgt:

$$\dot{n}_A = - D \cdot \frac{dc_A}{dx} \Big|_{x=0} \cdot \pi R^2 = - D \cdot \pi R^2 \cdot \frac{c_{A0}}{L} \varphi \operatorname{tgh} \varphi$$

$$\dot{n}_B = - D \cdot \frac{dc_B}{dx} \Big|_{x=0} \cdot \pi R^2 =$$

$$\dot{n}_B = - D \cdot \pi R^2 \cdot \frac{\varphi}{L} \cdot c_{A0} \left(\frac{\lambda \cdot S}{\lambda - S} \operatorname{tgh} \varphi - \left(\frac{c_{A0}}{c_{B0}} + \frac{\lambda \cdot S}{\lambda - S} \right) \cdot \sqrt{S/\lambda} \cdot \operatorname{tgh} \varphi \sqrt{S/\lambda} \right)$$

$$S_K = \frac{\lambda \cdot S}{\lambda - S} - \left(\frac{c_{B0}}{c_{A0}} + \frac{\lambda \cdot S}{\lambda - S} \right) \frac{\sqrt{S/\lambda} \operatorname{tgh} \varphi \sqrt{S/\lambda}}{\operatorname{tgh} \varphi} \quad (8.9)$$

Grenzfallbetrachtung:

$$\varphi \ll 1 \text{ d.h. } \varphi \sqrt{S/\lambda} \ll 1 \text{ und daraus } \operatorname{tgh} \varphi \sqrt{S/\lambda} \rightarrow 0$$

$$\boxed{S_K = S} \quad (8.10)$$

Folgerung: Im diffusionsunbeeinflussten Bereich der Reaktion ($\varphi \ll 1$) sind kornspezifische und intrinsische Selektivität gleich.

B.) 2. Annahme: Teilreaktion 1 und Teilreaktion 3 folgen einem Gesetz 1. Ordnung, Teilreaktion 2 einem Gesetz 0. Ordnung

$$\left. \begin{aligned} r_A' &= (k_1' + k_3') \cdot c_A \\ r_B' &= k_1' \cdot c_A - k_2' \\ r_C' &= k_3' \cdot c_A + k_2' \end{aligned} \right\} \quad (8.11)$$

Für Stoff A ergibt sich die entsprechende Lösung wie in Gleichung 8.7.

Für Stoff B ergibt sich:

$$-D \cdot \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \cdot \frac{R}{2} - k_1' \cdot c_A + k_2' = 0 \quad \left| \cdot \frac{L^2}{c_{B0}} \right.$$

$$\text{mit } \lambda = \frac{k_1' \cdot c_A}{k_2'}; \quad S = \frac{k_1'}{k_1' + k_3'}; \quad \varphi^2 = L^2 \cdot \frac{2 \cdot k_1'}{D \cdot R}$$

folgt:

$$\frac{\partial^2 (c_B/c_{B0})}{\partial (x/L)^2} + \frac{2 L^2}{c_{B0} \cdot R \cdot D} \frac{k_1' \cdot c_A \cdot S}{\lambda} (-1 + \lambda) = 0$$

mit $y = c_B/c_{B0}$ und $z = x/L$ folgt:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + \varphi^2 \cdot \frac{c_{A0}}{c_{B0}} \cdot \frac{S}{\lambda} (\lambda - 1) \cdot \frac{\cos h \varphi z}{\cosh \varphi} = 0$$

Die Lösung dieser Gleichung erfolgte analog wie zuvor beschrieben.

Die Lösung ergibt sich zu:

$$c_B = c_{B0} + c_{A0} \cdot \frac{S}{\lambda} (\lambda - 1) \left(\frac{\cosh \varphi (1-x/L) - 1}{\cosh \varphi} \right) \quad (8.12)$$

$$\text{daraus} \quad S_K = - \frac{\dot{n}_B}{\dot{n}_A} = \frac{S (1 - \lambda)}{\lambda} \quad (8.13)$$

C.) 3. Annahme: Die Teilreaktionen im Reaktionssystem folgen Geschwindigkeitsgesetzen n. Ordnung

$$\left. \begin{aligned} r_A' &= k_1' \cdot c_A^{n_1} + k_3' \cdot c_A^{n_3} \\ r_B' &= k_1' \cdot c_A^{n_1} - k_2' \cdot c_B^{n_2} \\ r_C' &= k_3' \cdot c_A^{n_3} + k_2' \cdot c_B^{n_2} \end{aligned} \right\} \quad (8.14)$$

Die Exponenten n_i geben die jeweils gültigen Geschwindigkeitsgesetze der einzelnen Teilreaktionen im Reaktionssystem an. Wie in den vorangegangenen Beispielen dargestellt, lassen sich damit dimensionslose intrinsische Größen λ und S definieren und die jeweils gültigen Differentialgleichungen herleiten. Diese Gleichungen sind nicht mehr geschlossen lösbar, die Resultate mit numerischen Rechenprogrammen aber prinzipiell zugänglich.

D.) Im Pfropfströmungsreaktor gilt:

$$\frac{V}{\dot{V}} = \frac{c_{i0}}{-v_i} \cdot \int_0^U \frac{dU}{r} \quad \text{mit } U = \frac{c_{i0} - c_i}{c_{i0}} \quad (8.15)$$

sowie $r = k \cdot c_i = k \cdot c_{i0} (1-U)$ für 1. Ordnung

Die Masse des Katalysators beträgt $m_K = \rho_K \cdot V$; damit läßt sich Gleichung 8.12 integrieren und man erhält für den Umsatz U:

$$U = 1 - \exp\left(-\frac{k \cdot m_K}{\rho_K \cdot V}\right) \quad (8.16)$$

Aus der Bilanzierung der einzelnen Komponenten im Reaktionsraum und Integration über den Bilanzraum ergibt sich der Zusammenhang zwischen der reaktorspezifischen Selektivität S_R und U (Gleichung 8.17).

$$-\frac{\dot{n}_A}{V_K} = k \cdot c_{A0} \cdot (1 - U)$$

$$\frac{\dot{n}_B}{V_K} = k_1 \cdot c_{A0} \cdot (1 - U) - k_2 \cdot c_{A0} \cdot U \cdot S_R(U)$$

für 1. Ordnung

Daraus folgt:

$$S_R = \frac{S_K}{1 - S_K/\lambda_K} \left(1 - \frac{1 - (1 - U)^{S_K/\lambda_K}}{U}\right) \quad (8.17)$$

Grenzfallbetrachtung: a) $U \rightarrow 1$ d.h. $S_R \rightarrow 0$

b) $U \rightarrow 0$ d.h. Messung im Pfropfströmungsreaktor bei differentiellen Umsatz

$$\boxed{S_R \approx S_K} \quad (8.18)$$

Folgerung: Im Pfropfströmungsreaktor sind für differentiellen Umsatz' kornspezifische und reaktorspezifische Selektivitäten gleich.

Aus den Gleichungen 8.10 und 8.18 folgt:

Wenn $U \rightarrow 0$ und $\psi \ll 1$ können im Pfropfströmungsreaktor intrinsische katalytische Eigenschaften gemessen werden.

8.3 Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten

Die effektiven Diffusionskoeffizienten der beteiligten Stoffe in den porösen Trägerstrukturen wurden an Katalysatoren bestimmt, die aus dem Vorläufer $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in den unterschiedlichen Trägern resultierten. Dazu wurden die Vorstufen IK3-T1, IK3-T2, IK3-T3, IK3-T4 und IK3-T5 jeweils mit 500 K/h auf 650 K in H_2 aufgeheizt und die Geschwindigkeit der Hydrierung von CO_2 an diesen Kontakten über einen möglichst weiten Temperaturbereich im Integralreaktor bei Umsätzen zwischen 35 und 70 % bestimmt.

Mit der Annahme, daß das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion 0. Ordnung in H_2 und 1. Ordnung in CO_2 ist /105/, wurden volumenspezifische Geschwindigkeitskonstanten k_K (in s^{-1}) nach Gleichung 8.19 bestimmt und logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen.

$$k_K = \frac{\ln \frac{1}{1-U} \cdot \dot{V} \cdot \rho_K \cdot T_R}{m_K \cdot T_0} \quad (8.19)$$

In Gleichung 8.19 ist m_K die Katalysatoreinwaage, \dot{V} der Volumenstrom, T_R die Reaktortemperatur, T_0 die Umgebungstemperatur und ρ_K die Katalysatordichte.

Die Abbildung 8.10 zeigt als Beispiel für den aus der Vorstufe IK3-T1 entstandenen Katalysator die funktionellen Abhängigkeiten.

Nach Kotter et.al. /99/ gilt für den Schnittpunkt S der Ausgleichsgeraden, die den diffusionsunbeeinflussten und diffusionsbeeinflussten Bereich der Reaktion in diesem Diagramm beschreiben $\varphi = 1$. Damit folgt für den effektiven Diffusionskoeffizienten die Beziehung in Gleichung 8.20.

$$D_{\text{eff}} = L^2 \cdot k_K / \varphi^2 = L^2 \cdot k_K \quad (8.20)$$

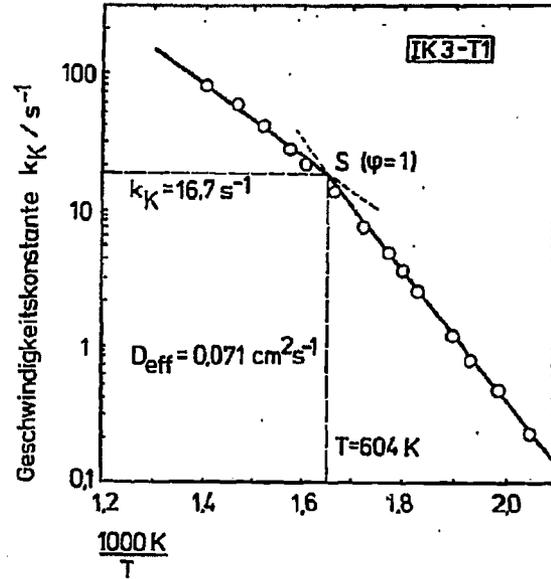


Abb. 8.10 Ermittlung von D_{eff} aus reaktionskinetischen Messungen im Integralreaktor nach Kotter et. al. /99/; Katalysator aus der Vorstufe IK3-T1;

Vorstufe	$F_{\text{Ni}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$T(\varphi = 1) / \text{K}$	$k_K(\varphi = 1) / \text{s}^{-1}$	L / cm	$D_{\text{eff}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
IK3-T1	3,55	604	16,7	0,065	0,071
IK3-T2	3,10	643	16,3	0,065	0,069
IK3-T3	0,40	617	20,0	0,051	0,052
IK3-T4	2,10	611	19,5	0,048	0,046
IK3-T5	2,15	644	14,5	0,054	0,042

Tab. 8.1 Übersicht der in verschiedenen porösen Kontakten ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten

8.4 Liste der verwendeten Symbole		Einheiten
a_{Ni}	Beladungsanteil mit Nickel	-
c	Konzentration	mol m^{-3}
c_i	Gasphasenkonzentration des Stoffes i	mol m^{-3}
c_{i0}	Gasphasenkonzentration des Stoffes i außerhalb des Katalysators	mol m^{-3}
d	Durchmesser	cm
d_{Ni}	Kristallitgröße des Nickels	nm
\bar{d}_{Ni}	Mittlere Kristallitgröße des Nickels	nm
$f()$	Funktionaler Zusammenhang	-
k	Geschwindigkeitskonstante	s^{-1}
k_i'	flächenbezogene Geschwindigkeitskonstante der i -ten Reaktion	m s^{-1}
k_{mi}	massenbezogene Geschwindigkeitskonstante der i -ten Reaktion	$\text{m}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_K	kornspezifische Geschwindigkeitskonstante	s^{-1}
m	Masse	g
m_{Ni}	Masse des Nickels	g
m_K	Masse des Katalysators	g
Δm	Massenverlust	g
n	Stoffmenge	mol
n_s	Sorbierte Stoffmenge	mol
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der i -ten Komponente	mol s^{-1}
n_{Ni}^0	Gesamte Stoffmenge des metallischen Nickels	mol

		Einheiten
n_{Ni}^{2+}	Stoffmenge des unreduzierten Nickels in ionisch gebundener Form	mol
$(m_{Ni}^0)_F$	Stoffmenge des metallischen Nickels in den Grenzflächen zwischen Gas und Festkörper	mol
$\Delta \bar{n}_{s,H_2}$	Chemisorbierte Wasserstoffmenge bei Sättigung (ermittelt aus der Differenz der Sorptionskapazitäten aus Erst- und Zweitbeladung)	mol g ⁻¹
p	Druck	bar (Pa)
p_s	Sättigungsdruck	bar
p_i	Partialdruck der i-ten Komponente	mbar
\bar{r}	Mittlerer Porenradius	nm
r_i'	Flächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit	mol m ⁻² s ⁻¹
r_{mi}	Massenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit	mol g ⁻¹ s ⁻¹
r_K	Kornspezifische Reaktionsgeschwindigkeit	mol m ⁻³ s ⁻¹
r_{eff}	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit	mol m ⁻³ s ⁻¹
t	Zeit	h
Δt	Zeitintervall	h
t_{Red}	Reduktionsdauer	h
x	Laufkoordinate	-
x_i	Molenbruch der i-ten Komponente	-
y	dimensionslose Laufkoordinate	-
z	dimensionslose Konzentration	-
D	Diffusionskoeffizient	cm ² s ⁻¹
D_p	Porendiffusionskoeffizient	cm ² s ⁻¹

		Einheiten
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	$cm^2 s^{-1}$
D_{Ni}	Dispersionsgrad des Nickels	-
E_{ai}	Aktivierungsenergie der i-ten Reaktion	$kJ mol^{-1}$
F	Fläche	m^2
F_{Ni}	Freie Nickeloberfläche pro Gramm Katalysator	$m^2 g^{-1}$
F_D	Druckfestigkeit	N
G_f	Gewicht der feuchten Träger	g
G_t	Gewicht der trockenen Träger	g
L	Charakteristische Länge	cm
M_{Ni}	Molmasse von Nickel	$g mol^{-1}$
N_L	Loschmidt'sche Zahl ($6,023 \cdot 10^{23}$)	mol^{-1}
P_{B_i}	Platzbedarf des i-ten Stoffes	$m^2 mol^{-1}$
R	Gaskonstante (8.3142)	$J mol^{-1} K^{-1}$
S	Intrinsische Selektivität	-
S_K	Kornspezifische Selektivität	-
S_R	Reaktorspezifische Selektivität	-
S_{BET}	Innere Oberfläche poröser Stoffe nach Brunnauer-Emmet-Teller	$m^2 g^{-1}$
T	Temperatur	K
T_0	Umgebungstemperatur	K
T_R	Reaktionstemperatur	K
T_{Red}	Reduktionstemperatur	K
T_{End}	Endtemperatur der Reduktion beim Aufheizen im Wasserstoffstrom	K

		Einheiten
U	Umsatz	-
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ s ⁻¹
V _p	Porenvolumen	cm ³ g ⁻¹
Y	Ausbeute	-
Z	Zersetzungsgrad	-
α	Reduktionsgrad	-
λ	Stabilitätsverhältnis	-
ϵ	Porosität	-
θ	Temperatur	°C
η	Porennutzungsgrad	-
φ	Thielemodul	-
ρ	Dichte	g cm ⁻³
ρ_W	Dichte des Wassers	g cm ⁻³
ρ_T	Dichte des Trägers	g cm ⁻³
ρ_K	Katalysatordichte	g cm ⁻³
ρ_{Ni}	Dichte des Nickels	g cm ⁻³

8.5 Meßdaten

Abb. 3.3

Ni(NO ₃) ₂ auf Al ₂ O ₃			Ni(NO ₃) ₂		
S/°C	T _{Zers.} /K	Z	S/°C	T _{Zers.} /K	Z
235	508	0,11	235	508	0,06
257	530	0,18	237	530	0,10
277	550	0,41	277	550	0,23
292	565	0,68	297	570	0,56
312	585	0,81	307	580	0,92
330	603	0,85	318	591	1,00
360	633	0,90			
420	693	0,97			
477	750	0,99			

Abb. 4.4

Vorstufe: NiO auf Al ₂ O ₃					
T = 525 K		T = 575 K		T = 675 K	
t _{Red} /min	F _{Ni} /m ² g ⁻¹	t _{Red} /min	F _{Ni} /m ² g ⁻¹	t _{Red} /min	F _{Ni} /m ² g ⁻¹
5	0,24	5	0,60	5	1,63
15	0,55	12	1,08	18	1,96
50	0,70	50	1,55	50	2,04
110	0,89	120	1,74	80	2,11
140	0,92	160	1,81	120	2,21
		200	1,95		
T = 775 K		T = 875 K		T = 975 K	
t _{Red} /min	F _{Ni} /m ² g ⁻¹	t _{Red} /min	F _{Ni} /m ² g ⁻¹	t _{Red} /min	F _{Ni} /m ² g ⁻¹
5	1,63	3	1,33	3	1,93
20	2,08	8	2,05	10	1,52
40	2,22	15	1,88	30	1,39
60	2,18	50	1,65	90	1,41
75	2,10	120	1,41	140	1,40
120	2,01	160	1,39		
160	1,86				

Abb. 4.1 Vorstufe: NiO/Al₂O₃

S/°C	T _{Red} / K	α
192	465	0,08
200	473	0,11
206	479	0,25
237	510	0,43
252	525	0,51
277	550	0,65
302	575	0,73
352	625	0,82
402	675	0,92
452	725	0,95
502	775	0,98

Abb. 4.5

Vorstufe: NiO/Al₂O₃

T = 575 K wie in Abb.4.4	
T = 525 K und nach 2 h T = 575 K	
t _{Red} /min	F _{Ni} /m ² g ⁻¹
5	0,24
15	0,55
50	0,70
110	0,89
125	1,28
135	1,55
150	1,73
170	1,88
195	1,96

Abb. 4.2 und Abb.4.3 direkt vom XY-Schreiber

Abb. 4.6 bzw. Abb. 4.12

Vorstufe	IK1-T1	IK2-T1	IK3-T1	IK4-T1	IK5-T1
Vorläufer	NiO (ex.Nitrat)	15% NiO - 85% Ni(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	Ni(HCOO) ₂	NiO (ex.Forniat)
Endtemperatur d.Reduktion in K (500 K/h)	Nickeloberfläche in m ² g ⁻¹				
550	-	-	-	1,5	0,6
575	0,2	1,6	0,8	2,8	1,2
600	0,7	2,6	1,7	3,6	1,8
625	1,3	3,7	2,6	-	2,2
650	1,8	4,9	3,5	4,3	2,7
675	2,2	-	3,6	-	3,1
700	2,5	5,3	3,8	4,0	-
725	-	-	-	-	3,2
750	2,8	4,4	3,6	3,9	3,2
800	3,0	4,1	-	3,3	2,9
850	3,2	-	-	3,0	2,4
875	-	3,8	3,0	2,9	-
975	2,6	-	-	-	2,1

Abb. 4.7

Vorstufe	IK3-T1	IK3-T2	IK3-T3	IK3-T4	IK3-T5
Träger	Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Endtemperatur der Reduktion in K (500 K/h)	Nickeloberfläche in m ² g ⁻¹				
575	0,9	-	-	0,6	0,5
600	1,7	0,6	-	1,7	1,4
625	2,6	1,7	0,2	-	1,9
650	3,5	3,1	0,4	2,2	2,1
675	3,6	3,9	0,4	2,5	-
700	3,8	4,8	-	-	2,2
750	3,6	5,3	-	2,1	1,9
800	-	5,2	-	-	-
825	3,2	-	-	1,8	1,8
850	-	4,5	-	-	-
875	3,0	-	-	1,8	-
925	-	3,5	-	-	1,7

Abb. 4.8

Entwicklung der Nickeloberfläche F _{Ni} in m ² g ⁻¹ in der Vorstufe IK3-T2			
Aufheizrate in H ₂ bis T _{End} / K	200 K/h	500 K/h	1000 K/h
570	1,7	-	-
600	3,2	0,6	-
625	-	1,7	-
640	5,1	-	-
650	-	3,1	-
675	-	3,9	0,4
700	6,6	4,8	1,6
750	-	5,3	3,3
775	5,8	-	4,1
800	-	5,2	-
850	4,7	4,5	4,4
925	3,5	3,4	3,4

Abb. 4.9

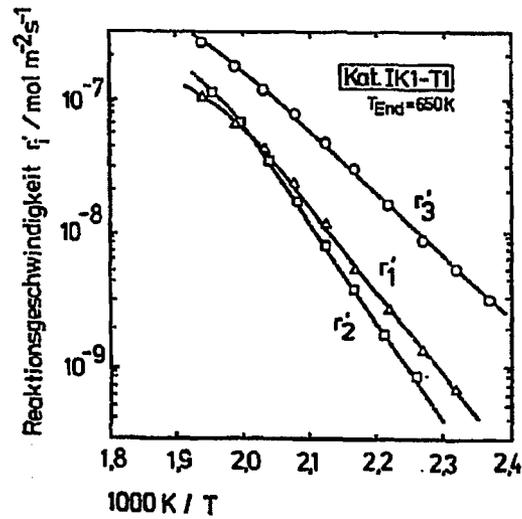
Vorstufe	IK3-T2	FK-T1	FK-T2	VK1
Vorläufer	Ni(NO ₃) ₂	Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂	Ni-verbund. d. Manasseit- struktur
Träger	γ-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	
Endtemperatur der Reduktion in K (500 K/h)	Nickeloberfläche in m ² g ⁻¹			
575	-	1,8	-	0,2
600	0,6	4,2	-	-
625	1,7	5,5	1,7	-
650	3,1	5,7	-	-
675	3,9	-	5,3	4,8
700	4,8	6,1	-	-
725	-	6,0	8,4	13,5
750	5,3	-	-	-
775	-	5,0	9,2	23,9
800	5,2	-	-	-
825	-	-	8,1	26,0
875	-	4,1	-	28,0
925	2,1	-	7,5	24,7
975	-	-	-	20,6

Abb. 4.10

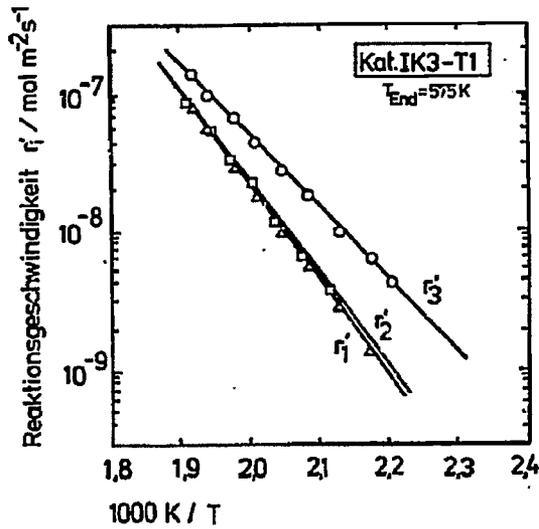
Vorstufe NiO/Al ₂ O ₃ (IK1-T1)				
T / K	F _{Ni} / m ² g ⁻¹	α	α	d _{Ni} / 10 ⁻⁹ m
470	0,1	0,11	0,05	49
480	0,3	0,25	0,15	29,5
510	0,7	0,43	0,25	23
525	0,9	0,51	0,35	17
550	1,3	0,65	0,45	14,5
575	1,7	0,73	0,55	12,5
625	1,9	0,82	0,65	10,5
675	2,2	0,92	0,75	9
775	2,1	0,97	0,85	12
875	1,5	0,99	0,93	22
			0,98	27

Reaktionskinetische Daten: Differentialreaktor

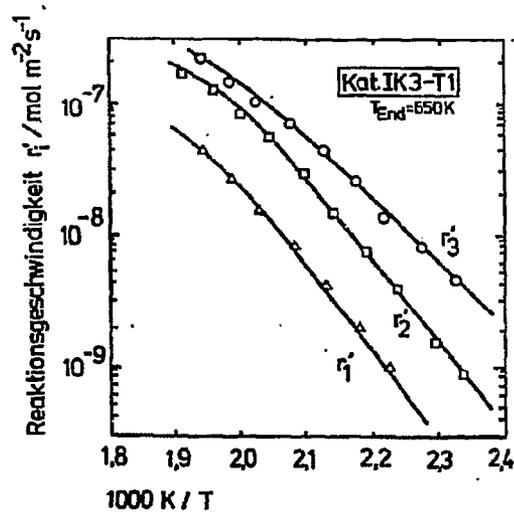
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ ' / mol m ⁻² s ⁻¹
422	2,370	5,9 · 10 ⁻¹⁰	3,5 · 10 ⁻⁹	442	2,262	9,0 · 10 ⁻¹⁰
431	2,320	7,2	5,5	452	2,212	1,7 · 10 ⁻⁹
441	2,268	1,4 · 10 ⁻⁹	9,9	462	2,165	3,8
451	2,217	2,8	1,8 · 10 ⁻⁸	471	2,123	8,4
461	2,169	5,7	3,1	481	2,079	1,8 · 10 ⁻⁸
471	2,123	1,3 · 10 ⁻⁸	4,8	491	2,037	3,4
482	2,075	2,3	8,0	502	1,992	6,3
493	2,028	4,0	1,3 · 10 ⁻⁷	512	1,953	1,1 · 10 ⁻⁷
504	1,984	6,5	1,8			
516	1,938	1,0 · 10 ⁻⁷	2,6			



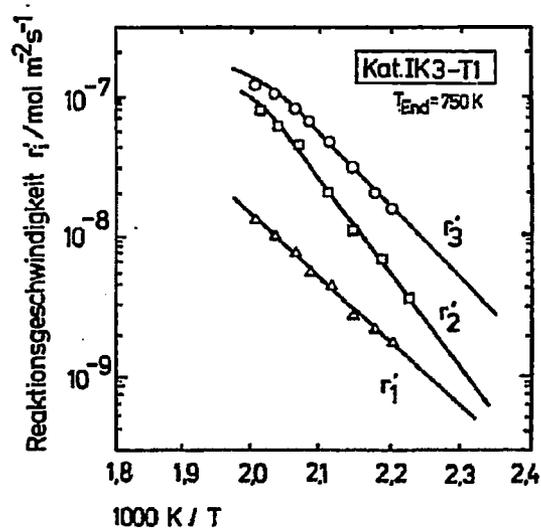
Katalysator aus Vorstufe <u>K3-T1</u> (durch Reduktion mit 500 K/h auf $T_E = 575$ K; $F_{Ni} = 1,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)						
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ ' / mol m ⁻² s ⁻¹
453	2,208	-	4,1 · 10 ⁻⁹	471	2,123	3,4 · 10 ⁻⁹
460	2,174	1,5 · 10 ⁻⁹	6,3	482	2,075	6,3
471	2,123	3,0	9,6	491	2,037	1,2 · 10 ⁻⁸
480,5	2,081	5,2	1,9 · 10 ⁻⁸	507	1,972	3,2
489	2,045	1,1 · 10 ⁻⁸	2,7	515	1,942	5,1
506	1,976	3,0	4,2	524	1,908	8,7
515	1,942	5,1	9,3			
522	1,916	8,0	1,3 · 10 ⁻⁷			



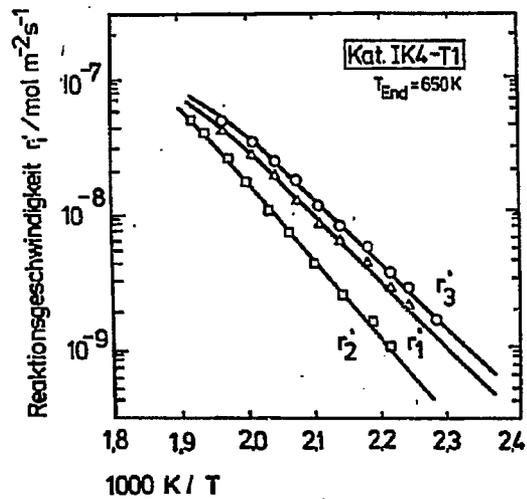
Katalysator aus Vorstufe <u>IK3-T1</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 650 K; F _{Ni} = 3,55 m ² g ⁻¹)						
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ ' / mol m ⁻² s ⁻¹
421	2,375	4,5 · 10 ⁻¹⁰	3,2 · 10 ⁻⁹	428	2,336	9,5 · 10 ⁻¹⁰
430	2,326	4,8	4,8	437	2,288	1,7 · 10 ⁻⁹
440	2,273	6,3	8,9	448	2,232	3,9
451	2,217	1,1 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁸	457	2,188	7,8
460	2,174	2,1	2,7	468	2,137	1,6 · 10 ⁻⁸
470	2,128	4,2	4,2	477	2,096	2,9
481	2,079	8,9	6,9	489	2,045	5,4
493	2,028	1,7 · 10 ⁻⁸	1,1 · 10 ⁻⁷	500	2,000	8,5
504	1,984	2,7	1,5	510	1,961	1,1 · 10 ⁻⁷
515	1,942	4,3	2,2	523	1,912	1,9



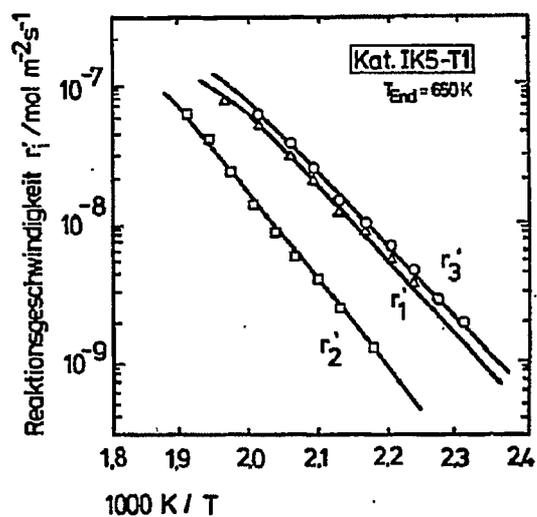
Katalysator aus Vorstufe <u>IK3-T1</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 750 K; F _{Ni} = 3,65 m ² g ⁻¹)						
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ ' / mol m ⁻² s ⁻¹
454	2,203	1,9 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁸	449	2,227	3,3 · 10 ⁻⁹
459	2,179	2,3	2,1	457,5	2,186	6,3
466	2,146	2,7	3,1	466	2,146	1,2 · 10 ⁻⁸
473	2,114	4,0	4,1	474	2,110	2,0
479,5	2,086	5,1	5,7	483	2,070	4,0
484	2,066	6,7	7,1	492	2,033	5,5
492	2,033	1,1 · 10 ⁻⁸	1,0 · 10 ⁻⁷	498	2,008	7,1
498,5	2,006	1,4	1,2			



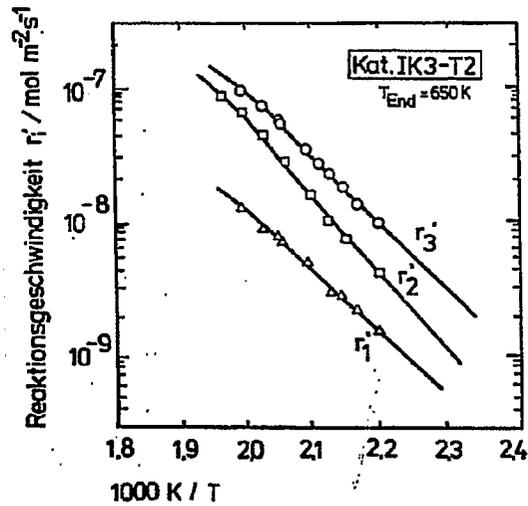
Katalysator aus Vorstufe <u>IK4-T1</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 650 K; F _{N1} = 4.30 m ² g ⁻¹)						
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ ' / mol m ⁻² s ⁻¹
439	2,278	-	2,1 · 10 ⁻⁹	452,5	2,210	1,4 · 10 ⁻⁹
447,5	2,235	2,8 · 10 ⁻⁹	3,4	458,5	2,181	2,1
453	2,208	3,8	4,6	468	2,137	3,1
460,5	2,172	5,1	7,1	477,5	2,094	5,4
469	2,132	6,2	1,1 · 10 ⁻⁸	486	2,058	9,4
476	2,101	1,2 · 10 ⁻⁸	1,6	493,5	2,026	1,4 · 10 ⁻⁸
483	2,070	1,6	2,3	501,5	1,994	2,2
491	2,037	2,4	3,2	507,5	1,970	3,2
499	2,004	3,6	4,3	516,5	1,936	5,0
510	1,961	5,2	5,6	522	1,916	5,9



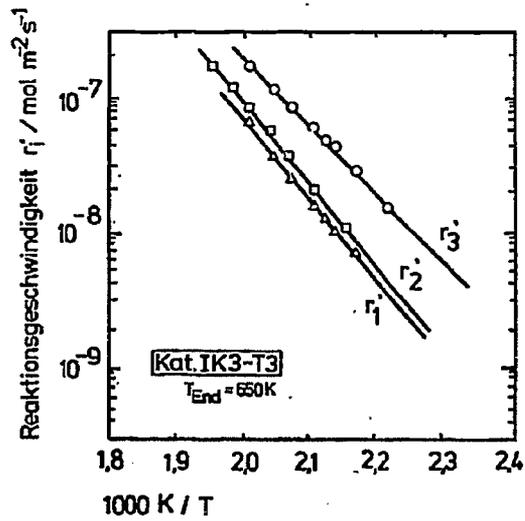
Katalysator aus Vorstufe <u>IK5-T1</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 650 K; F _{Ni} = 2,70 m ² g ⁻¹)						
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ ' / mol m ⁻² s ⁻¹
434	2,304	-	1,6 · 10 ⁻⁹	461	2,169	1,2 · 10 ⁻⁹
441	2,268	-	2,4	471	2,123	2,1
448	2,232	3,1 · 10 ⁻⁹	3,6	478	2,092	3,2
455	2,198	4,4	5,6	486	2,058	4,8
463	2,160	8,5	8,8	492	2,033	7,6
471,5	2,121	1,1 · 10 ⁻⁸	1,3 · 10 ⁻⁸	500	2,000	1,2 · 10 ⁻⁸
479,5	2,086	1,7	2,0	508	1,969	2,0
487,5	2,051	2,6	2,9	516	1,938	3,4
498	2,008	4,1	4,6	524	1,908	4,8
510	1,951	6,4	6,1			



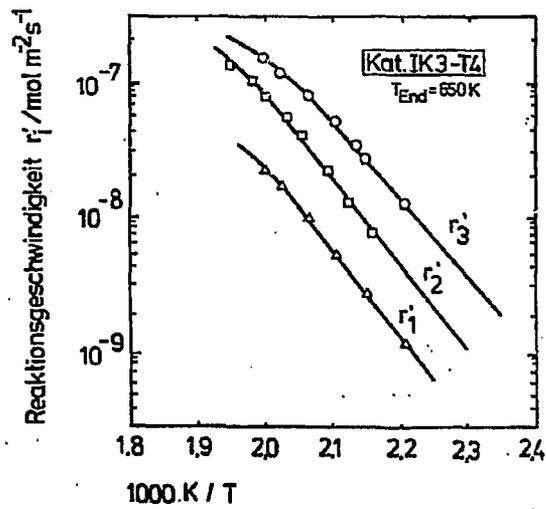
Katalysator aus Vorstufe <u>IK3-T2</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 650 K; F _{Ni} = 3.10 m ² g ⁻¹)						
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ ' / mol m ⁻² s ⁻¹
455	2,198	1,7 · 10 ⁻⁹	1,0 · 10 ⁻⁸	454,5	2,200	4,0 · 10 ⁻⁹
461,5	2,167	2,2	1,4	465	2,151	7,4
466	2,146	2,8	1,8	471	2,123	1,1 · 10 ⁻⁸
470	2,128	2,9	2,1	477	2,096	1,7
474	2,110	4,4	2,6	486	2,058	2,7
478	2,092	4,5	3,2	494	2,024	4,1
487	2,053	6,3	4,8	502	1,992	6,0
488	2,049	7,3	5,3	510	1,961	8,7
494	2,024	8,9	6,4			
502,5	1,990	1,4 · 10 ⁻⁸	9,0			



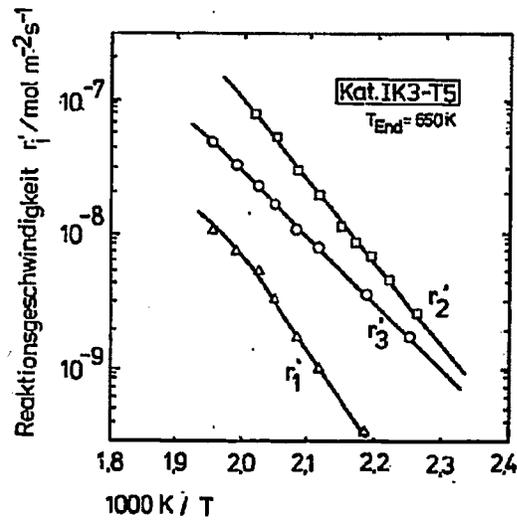
Katalysator aus Vorstufe <u>IK3-T3</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 650 K; F _{Ni} = 0,40 m ² g ⁻¹)						
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ ' / mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ ' / mol m ⁻² s ⁻¹
461	2,169	7,9 · 10 ⁻⁹	2,7 · 10 ⁻⁸	476	2,101	1,9 · 10 ⁻⁸
468	2,137	1,1 · 10 ⁻⁸	4,0	485	2,062	3,5
471	2,123	1,3	4,7	491	2,037	5,0
476	2,101	1,6	5,9	499	2,004	8,0
483	2,070	2,4	8,2	505,5	1,978	1,2 · 10 ⁻⁷
490	2,041	3,7	1,2 · 10 ⁻⁷	513	1,949	1,8
499	2,004	6,1	1,7	520	1,923	2,5



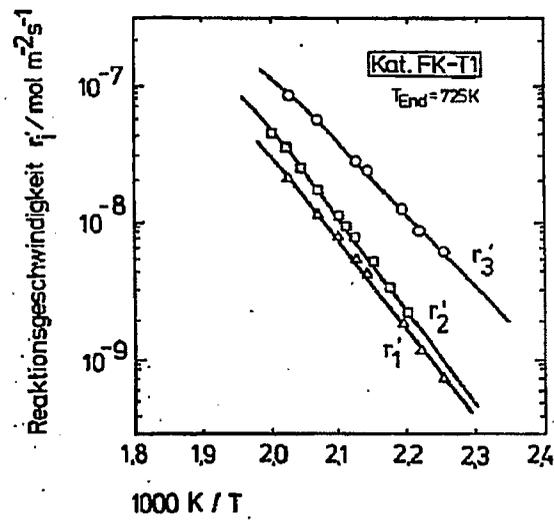
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ '/mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ '/mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ '/mol m ⁻² s ⁻¹
454	2,203	1,4 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁸	464	2,155	8,4 · 10 ⁻⁹
465,5	2,148	2,8	2,9	471,5	2,121	1,5 · 10 ⁻⁸
468,5	2,134	7,1	3,8	478	2,092	2,4
475	2,105	5,1	5,0	487	2,053	4,1
484	2,066	1,2 · 10 ⁻⁸	8,0	492,5	2,030	5,7
494,5	2,022	1,8	1,2 · 10 ⁻⁷	500,5	1,998	8,5
501	1,996	2,4	1,5	505	1,980	1,1 · 10 ⁻⁷
				513,5	1,947	1,4



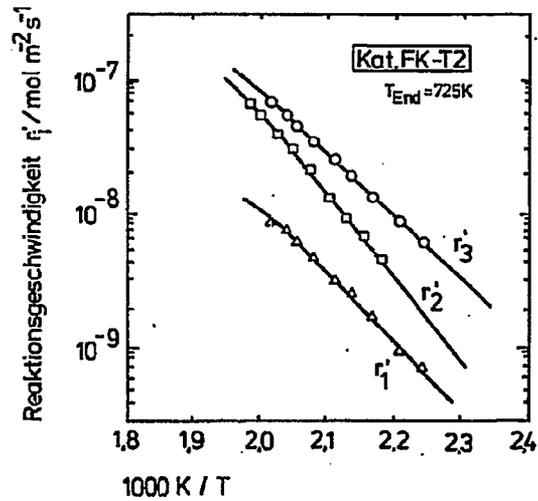
Katalysator aus Vorstufe <u>IK3-T5</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 650 K; F _{Ni} = 2,15 m ² g ⁻¹)				
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ '/mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ '/mol m ⁻² s ⁻¹	r ₂ '/mol m ⁻² s ⁻¹
444	2,252	-	1,8 · 10 ⁻⁹	451 2,217 4,7 · 10 ⁻⁹
458	2,183	3,5 · 10 ⁻¹⁰	3,5	456,5 2,191 6,6
473	2,114	1,1 · 10 ⁻⁹	8,0	461,5 2,167 9,6
480,5	2,081	1,8	1,2 · 10 ⁻⁸	466 2,146 1,2 · 10 ⁻⁸
488,5	2,047	3,3	1,7	473 2,114 2,0
494	2,024	5,3	2,2	480,5 2,081 3,0
503	1,988	7,5	3,1	488 2,049 4,9
512,5	1,951	1,1 · 10 ⁻⁸	4,5	496 2,016 7,5



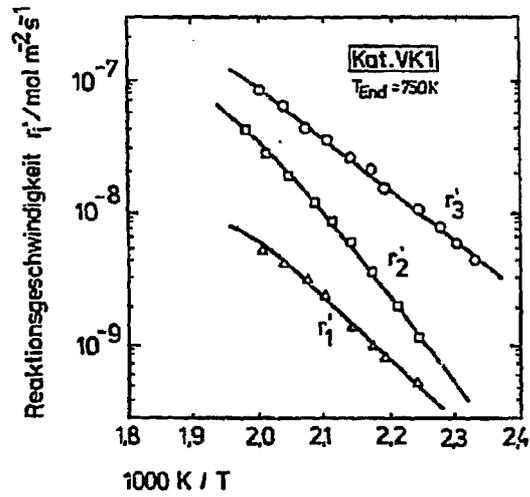
Katalysator aus Vorstufe FK-T1 (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 725 K; F _{Ni} = 5,90 m ² g ⁻¹)					
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung	
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ '/mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ '/mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹ r ₂ '/mol m ⁻² s ⁻¹
444	2,252	8,0 · 10 ⁻¹⁰	6,7 · 10 ⁻⁹	455	2,198 2,5 · 10 ⁻⁹
451	2,217	1,4 · 10 ⁻⁹	9,4	460	2,174 3,6
456	2,193	2,3	1,4 · 10 ⁻⁸	465	2,151 5,3
467	2,141	4,6	2,4	471	2,123 8,3
470,5	2,125	5,7	2,8	473,5	2,112 1,0 · 10 ⁻⁸
477	2,096	8,8	4,3	476,5	2,099 1,2
483,5	2,068	1,3 · 10 ⁻⁸	5,2	490	2,041 2,7
494	2,024	2,1	8,2	495	2,020 3,6
				500	2,000 4,2



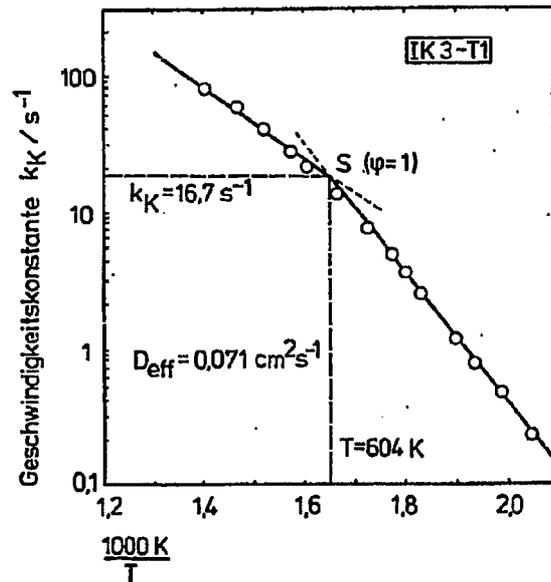
Katalysator aus Vorstufe <u>FK-T2</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 725 K; F _{Ni} = 8,20 m ² g ⁻¹)						
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ '/mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ '/mol m ⁻² s ⁻¹	r ₂ '/mol m ⁻² s ⁻¹		
446,5	2,240	7,8 · 10 ⁻¹⁰	5,9 · 10 ⁻⁹	459	2,179	4,2 · 10 ⁻⁹
454	2,203	1,0 · 10 ⁻⁹	9,1	465	2,151	6,8
462	2,165	1,9	1,4 · 10 ⁻⁸	470,5	2,125	1,0 · 10 ⁻⁸
468,5	2,134	2,6	1,9	475	2,101	1,4
474	2,110	3,2	2,5	482,5	2,073	2,2
480,5	2,081	4,3	3,4	488,5	2,047	3,0
487	2,053	5,6	4,2	494	2,024	3,7
491	2,037	7,0	5,2	500	2,000	5,1
497	2,012	8,1	6,4	504	1,984	6,1



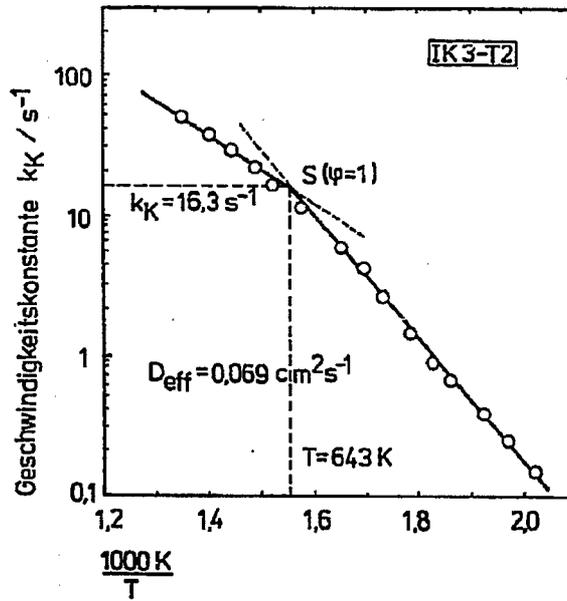
Katalysator VK1 (Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 750 K; F _{Ni} = 17,20 m ² g ⁻¹)						
CO ₂ -Hydrierung				CO-Hydrierung		
T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₁ ¹ /mol m ⁻² s ⁻¹	r ₃ ¹ /mol m ⁻² s ⁻¹	T/K	1/T · 10 ⁻³ /K ⁻¹	r ₂ ¹ /mol m ⁻² s ⁻¹
429	2,331	2,3 · 10 ⁻¹⁰	4,8 · 10 ⁻⁹	446	2,242	1,4 · 10 ⁻⁹
435	2,299	2,9	5,7	452,5	2,210	2,4
439	2,278	4,8	9,0	460	2,174	3,7
446	2,242	5,3	1,1 · 10 ⁻⁸	467	2,141	5,9
456	2,193	8,9	1,7	473,5	2,112	9,1
460	2,174	1,1 · 10 ⁻⁹	2,0	479,5	2,086	1,3 · 10 ⁻⁸
467	2,141	1,6	2,7	488	2,049	1,8
475,5	2,103	2,5	3,6	496	2,016	2,7
482,5	2,073	3,2	4,6	503	1,988	4,1
490	2,041	4,0	6,2			
499	2,004	4,7	8,7			



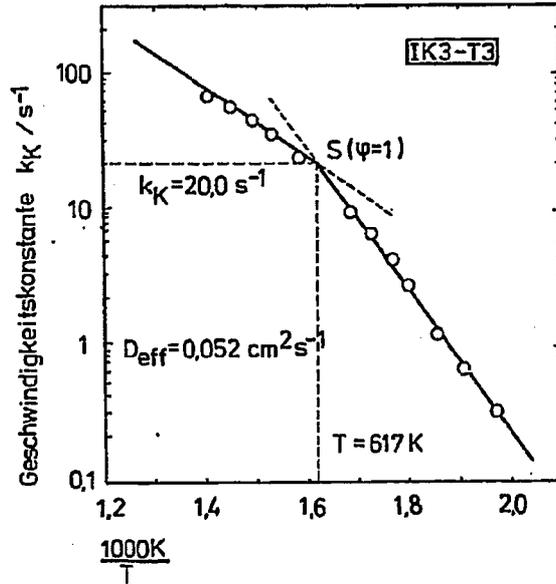
Reaktionskinetische Daten: Integralreaktor



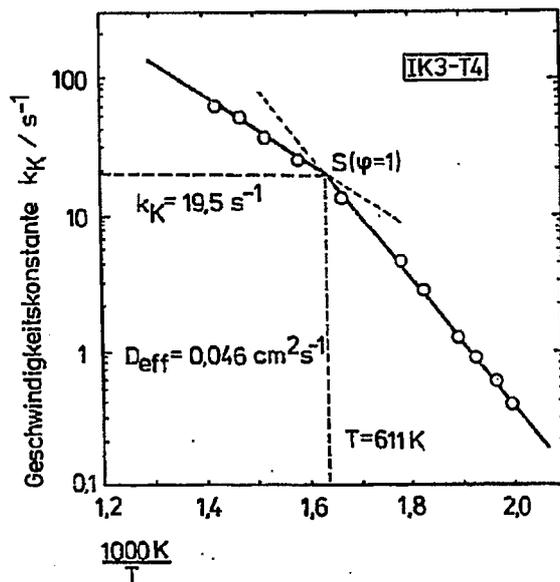
Katalysator aus Vorstufe <u>IK3-T1</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 650 K; F _{Ni} = 3,55 m ² g ⁻¹)			
1000 K/T	k _K / s ⁻¹	1000 K/T	k _K / s ⁻¹
2,051	0,22	1,727	7,1
1,976	0,47	1,667	14,0
1,927	0,78	1,608	22,7
1,890	1,15	1,577	26,7
1,832	2,5	1,527	35,0
1,809	3,5	1,466	58,4
1,779	4,6	1,408	76,3



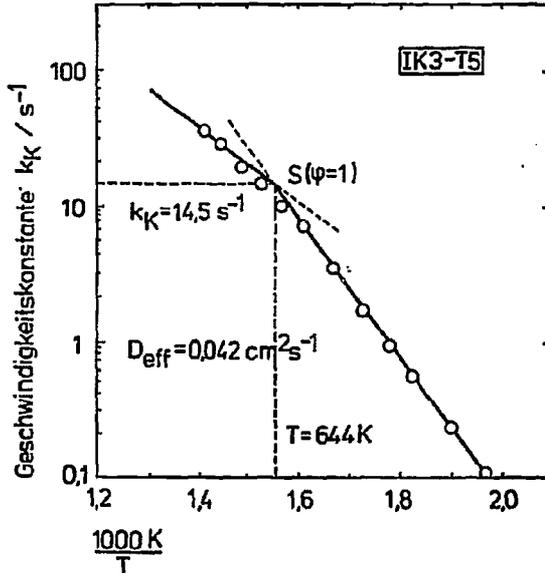
Katalysator aus Vorstufe <u>IK3-T2</u> (durch Reduktion in H_2 mit 500 K/h auf $T_E = 650 K$; $F_{N_1} = 3.10 m^2 g^{-1}$)			
1000 K/T	k_K / s^{-1}	1000 K/T	k_K / s^{-1}
2.002	0.15	1.695	3.9
1.957	0.25	1.658	5.4
1.919	0.36	1.580	12.2
1.862	0.65	1.523	17.8
1.828	0.88	1.495	22.5
1.779	1.4	1.447	28.7
1.730	2.5	1.406	38.7
		1.351	49.9



Katalysator aus Vorstufe <u>IK3-T3</u> (durch Reduktion in H ₂ mit 500 K/h auf T _E = 650 K; F _{N1} = 0.40 m ² g ⁻¹)			
1000 K/T	k _K / s ⁻¹	1000 K/T	k _K / s ⁻¹
1,965	0,34	1,668	9,3
1,905	0,66	1,586	22,0
1,855	1,15	1,531	33,4
1,799	2,25	1,488	42,2
1,727	5,5	1,451	53,5
		1,404	65,4



Katalysator aus Vorstufe <u>IK3-T4</u> (durch Reduktion in H_2 mit 500 K/h auf $T_E = 650 \text{ K}$; $F_{\text{Ni}} = 2,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)			
1000 K/T	k_K / s^{-1}	1000 K/T	k_K / s^{-1}
1,996	0,37	1,667	13,1
1,961	0,61	1,577	23,6
1,923	0,89	1,524	35,2
1,889	1,25	1,471	48,5
1,818	2,6	1,422	56,1
1,773	4,3		



Katalysator aus Vorstufe IK3-T5 (durch Reduktion in H_2 mit 500 K/h auf $T_E = 650 K$; $F_{Ni} = 2,15 m^2 g^{-1}$)			
1000 T/K	k_K / s^{-1}	1000 K/T	k_K / s^{-1}
1,965	0,11	1,616	6,7
1,899	0,23	1,570	9,8
1,821	0,58	1,528	14,9
1,779	0,94	1,493	18,9
1,733	1,65	1,451	27,2
1,672	3,3	1,413	32,8

L E B E N S L A U F

Rudolf Kirch

geboren am 12. Februar 1950 in Ludwigshafen/Rhein

1956 - 1961	Volksschule in Mutterstadt
1961 - 1969	Otto Hahn Gymnasium in Landau/Pfalz
Juni 1969	Abitur
Okt. 1969 - März 1971	Wehrdienst
Apr. 1971 - Sept. 1971	Maschinenbau-Praktikum bei der Fa. Mohr & Federhaff AG, Neustadt/Weinstraße
Okt. 1971 - Mai 1977	Studium: Chemieingenieurwesen an der Universität Karlsruhe (TH)
März 1974	Vordiplom
Mai 1977	Hauptdiplom
Sept. 1977 - Nov. 1979	Dipl. Ing. bei der Fa. Siemens AG, Bereich Meß- und Prozeßtechnik, Karlsruhe
seit Dez. 1979	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für chemische Ver- fahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH)

SATISFACTION GUARANTEED

NTIS strives to provide quality products, reliable service, and fast delivery. Please contact us for a replacement within 30 days if the item you receive is defective or if we have made an error in filling your order.

▲ **E-mail: info@ntis.gov**

▲ **Phone: 1-888-584-8332 or (703)605-6050**

Reproduced by NTIS

National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

This report was printed specifically for your order from nearly 3 million titles available in our collection.

For economy and efficiency, NTIS does not maintain stock of its vast collection of technical reports. Rather, most documents are custom reproduced for each order. Documents that are not in electronic format are reproduced from master archival copies and are the best possible reproductions available.

Occasionally, older master materials may reproduce portions of documents that are not fully legible. If you have questions concerning this document or any order you have placed with NTIS, please call our Customer Service Department at (703) 605-6050.

About NTIS

NTIS collects scientific, technical, engineering, and related business information – then organizes, maintains, and disseminates that information in a variety of formats – including electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.

The NTIS collection of nearly 3 million titles includes reports describing research conducted or sponsored by federal agencies and their contractors; statistical and business information; U.S. military publications; multimedia training products; computer software and electronic databases developed by federal agencies; and technical reports prepared by research organizations worldwide.

For more information about NTIS, visit our Web site at <http://www.ntis.gov>.

NTIS

**Ensuring Permanent, Easy Access to
U.S. Government Information Assets**



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161 (703) 605-6000
