



GRÜNE ENERGIESPEICHERUNG UND GRUNDCHEMIKALIEN

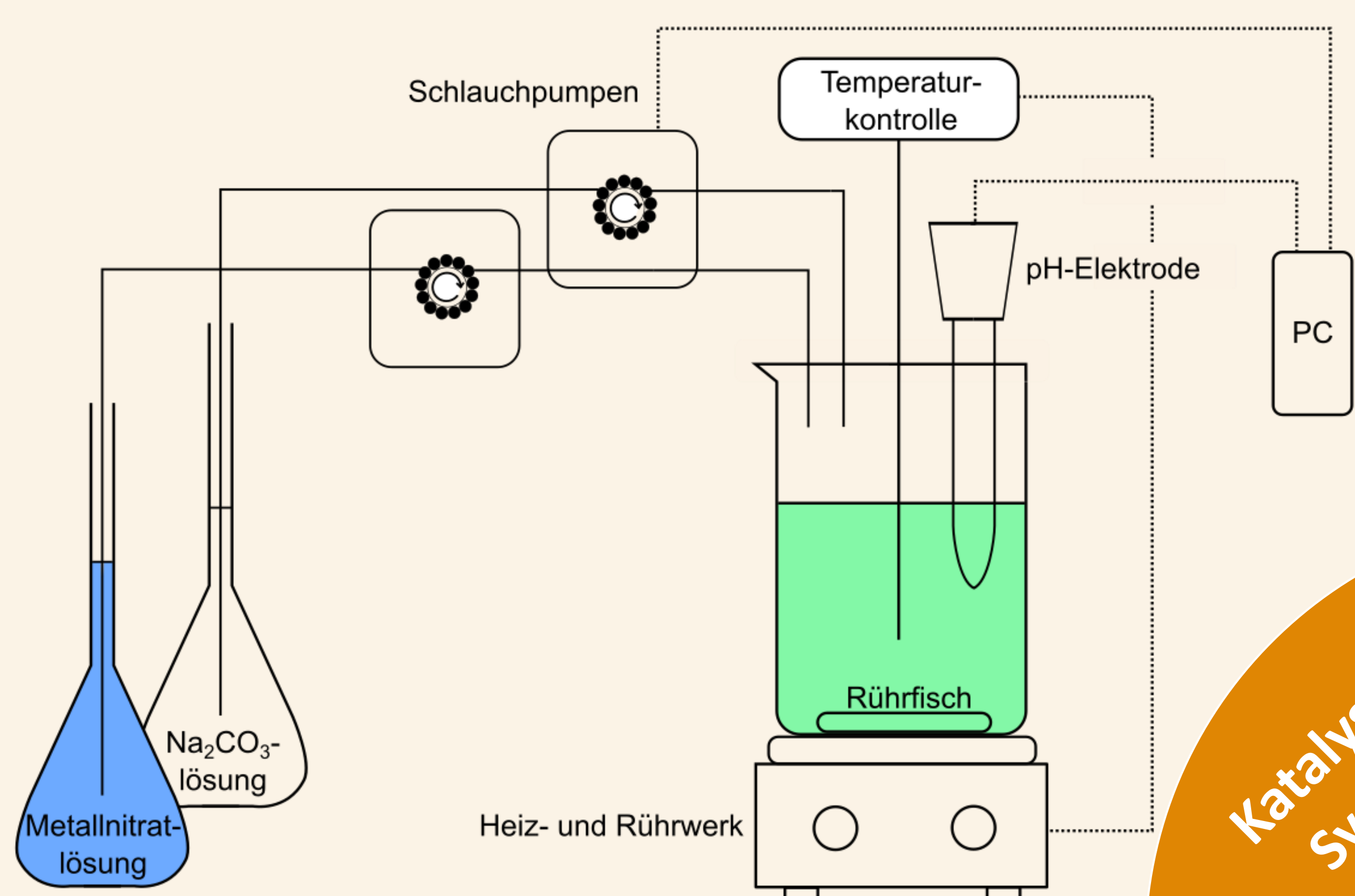
Heterogene Katalyse zur CO₂-Hydrierung zu Methanol und Methan

Ansprechpartner: Dipl.-Chem. Dominic Walter, Dr. Andreas Lißner

Eine Synthesemethode für Katalysatoren ist die Cofällung. Dabei werden die katalytisch aktiven Zentren mit dem Trägermaterial gleichzeitig gefällt. Dadurch wird eine feine Verteilung der aktiven Komponente erzielt, wodurch die katalytische Aktivität zunimmt. Parameter wie der pH-Wert und die Reaktionstemperatur beeinflussen die Eigenschaften des synthetisierten Katalysators, wie z.B. die Struktur (Bsp.: Hydrotalcit-Struktur), die spezifische Oberfläche und die Verteilung der aktiven Zentren. Zur Steigerung der katalytischen Aktivität sind die verschiedenen Cofällungsparameter daher stetig zu optimieren.

Zweck der Apparatur (Abb. unten) ist es, während der Katalysatorsynthese eine konstante Reaktionstemperatur und einen stabilen pH-Wert zu gewährleisten. Die konstante Temperatur im Reaktionsgemisch wird durch die Heiz- und Rührplatte und den Temperatursensor erzielt. Die Metallnitratlösung wird kontinuierlich zugetropft und die Fällungslösung (Na₂CO₃-Lösung) pH-Wert-kontrolliert zugegeben. Die Suspension wird nach vollständiger Zugabe der Metallnitratlösung für eine bestimmte Zeit gerührt.

Die Alterungszeit führt beispielsweise bei kupferbasierten Katalysatoren (eingesetzt in der Methanolsynthese) zu einer Umsetzung von tiefblauem basischem Kupfercarbonat zu grünem Malachit.

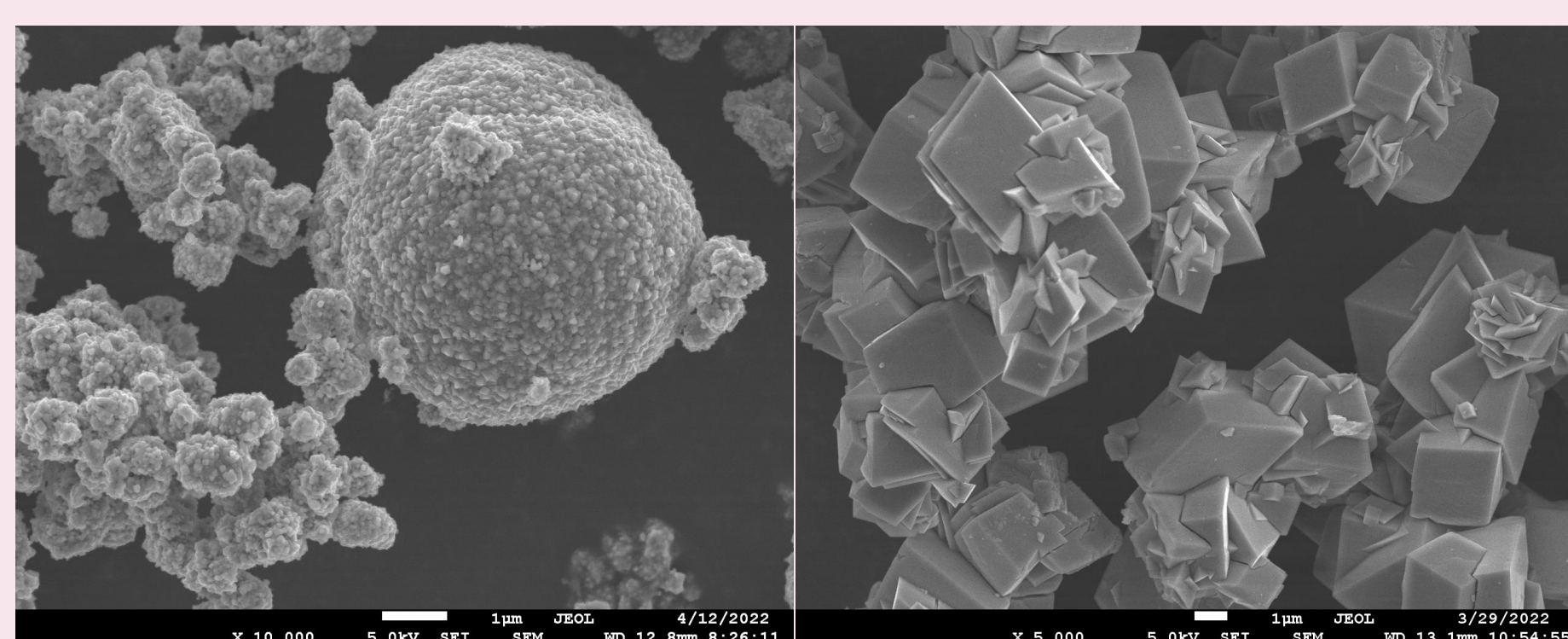
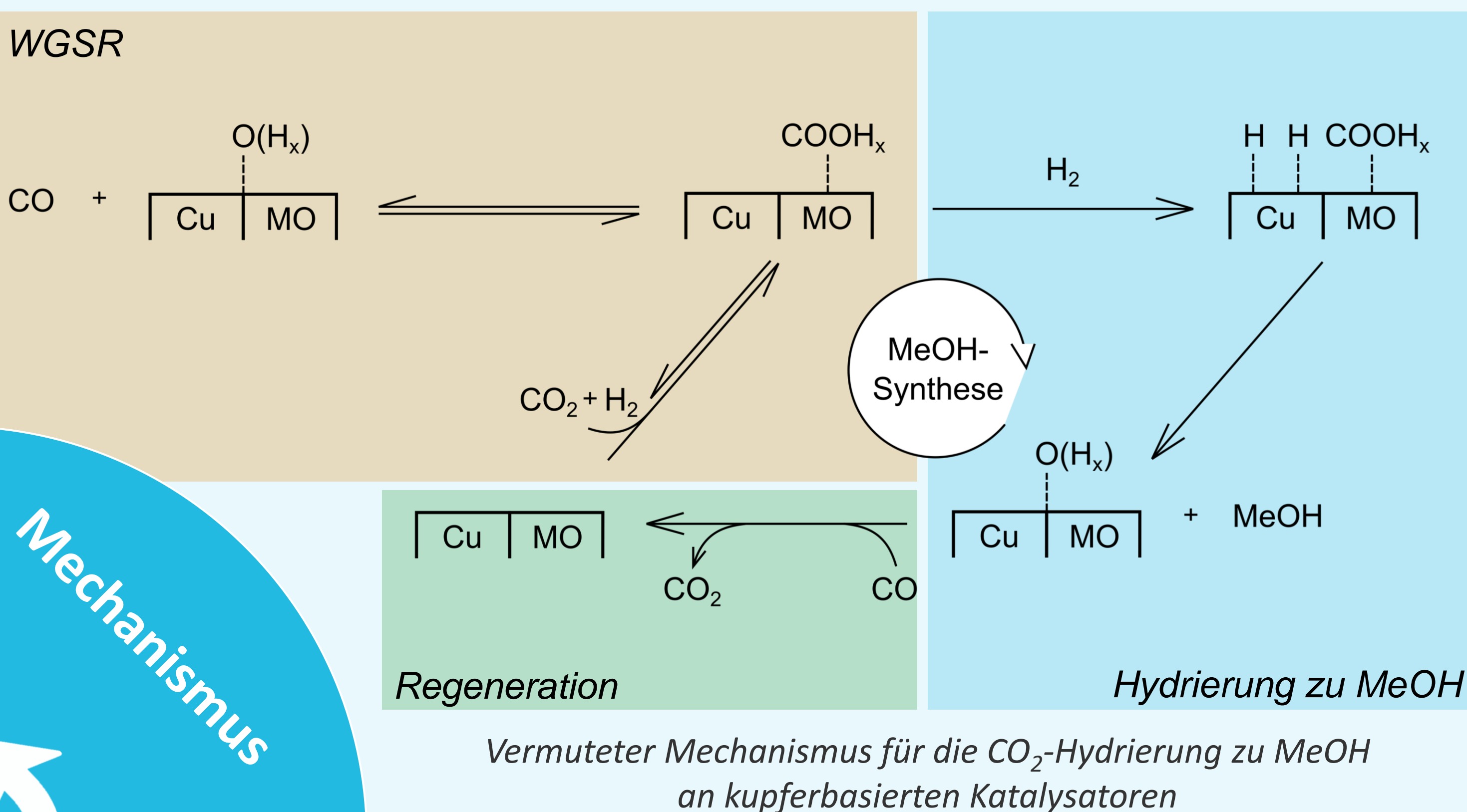


Das gleiche Intermediat der Formel COOH_x ist sowohl nach der CO₂-, als auch nach der CO-Hydrierung zu Methanol vorzufinden. Das am Zinkoxid gebundene COOH_x-Intermediat wird schrittweise durch das benachbarte Kupfer hydriert. Diese Reaktion wird oft als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angenommen.

Eine unerwünschte Nebenreaktion ist die Zersetzung des Intermediats analog zur Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR). Diese kann z.B. durch Veränderung der Bindungsstärke des Intermediats am Katalysator beeinflusst werden.

Der Unterschied zwischen einer CO₂- und CO-haltigen Gasphase ist dessen Reduktionsstärke. So kann der oxidierte Katalysator nach erfolgter Methanolbildung deutlich schneller von CO regeneriert werden, als es allein mit Wasserstoff möglich wäre. Die Bedeckung des Katalysators mit oberflächengebundenem Sauerstoff ist ein möglicher Desaktivierungsprozess. Daher kommt dessen Regenerationsschritt eine besondere Bedeutung zu.

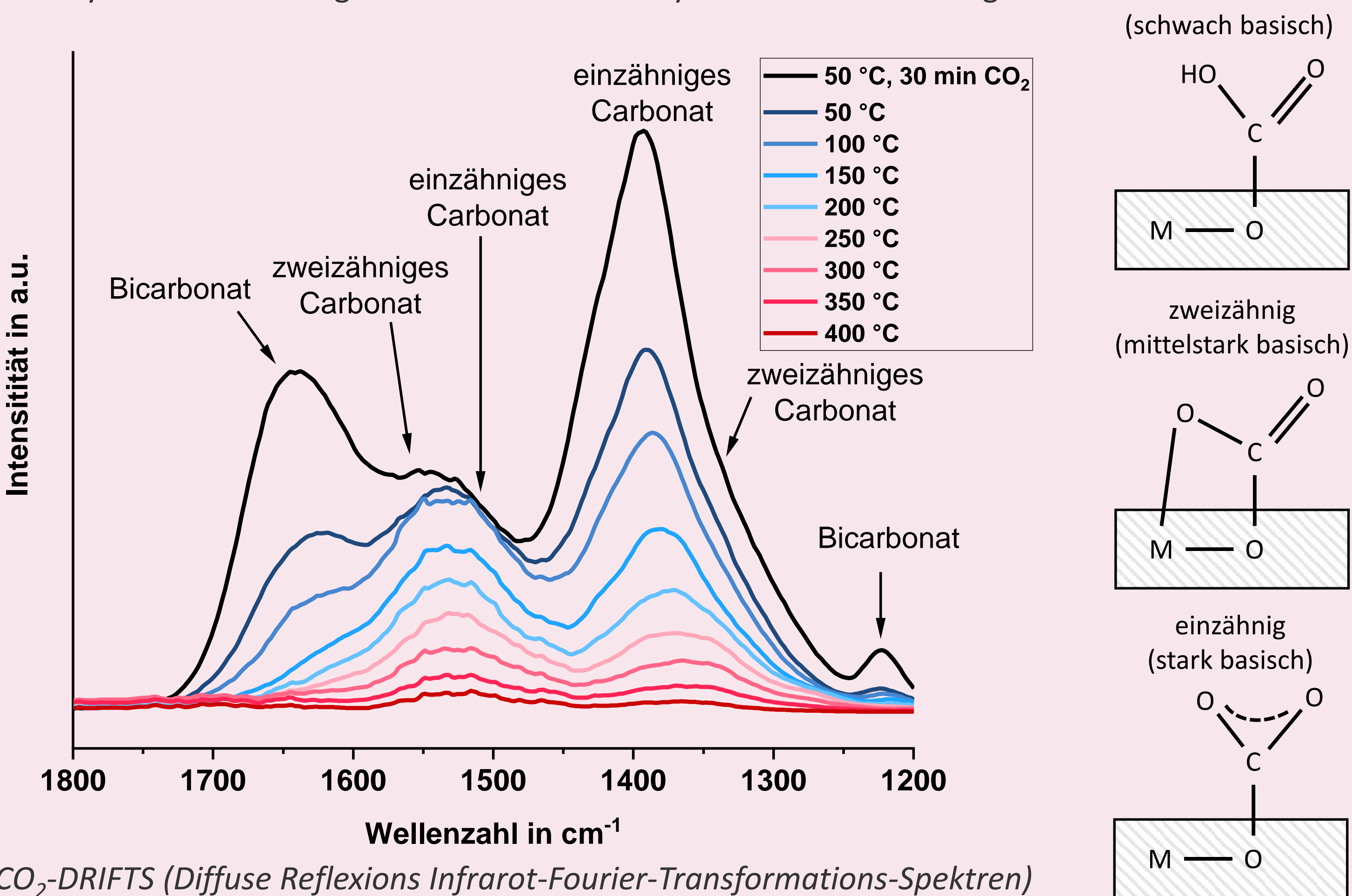
Anhand dieser drei Erkenntnisse kann die Katalysatorstruktur (z.B. Veränderung der Kupfer-Zink-Dispersion), die Selektivität des Katalysators (Dotierung mit basischeren Verbindungen) und die Gasphasenzusammensetzung (hin zu reduzierenden Ausgangsstoffen) angepasst und für zukünftige Experimente verbessert werden.



REM-Bilder von Katalysatorkomponenten

Die Charakterisierung der Präkursoren und Katalysatoren liefert Informationen über die Zusammensetzung (ICP-OES, EDX, XPS), die Kristallstruktur (XRD), die Partikelgrößen und -formen (REM – Abb. oben), die spezifische Oberfläche (BET) sowie Oxidationszustände (XPS). Bei letzterem spielt insbesondere der Reduktionsgrad der aktiven Komponenten eine wichtige Rolle (TPR, XPS, TG-DSC-FTIR). Außerdem kann über die Wechselwirkung mit Gasen die Basizität bzw. das Adsorptionsvermögen der Proben untersucht werden (TPD, TG-DSC-FTIR).

Eine umfassende Charakterisierung ist essentiell um die Katalysatorsynthese zu überprüfen und um Struktur-Aktivitäts-Korrelationen bestimmen zu können. Dabei finden insbesondere oberflächensensitive Methoden (z.B. XPS, DRIFTS – Abb. unten) Anwendung, da die katalytische Umsetzung ebenfalls auf der Katalysatoroberfläche erfolgt.



Aktivitätsuntersuchungen können diskontinuierlich in Autoklaven (Abb. links) oder kontinuierlich in einem Festbettreaktor (Abb. rechts) erfolgen. Autoklaven (Abb. links) werden dazu in einer Glovebox mit dem zuvor bereits reduzierten Katalysator befüllt, danach auf Reaktionstemperatur geheizt und anschließend mit den Reaktivgasen beaufschlagt. Dabei sind Drücke bis zu 150 bar möglich. Über eine spezielle Vorrichtung können nach verschiedenen Zeitpunkten Proben genommen werden welche extern mittels Gaschromatographie analysiert werden. Der Vorteil von Autoklaven liegt in ihrem einfachen Aufbau, wodurch die flexibel eingesetzt werden können und relativ schnell Ergebnisse liefern.

In einem kontinuierlichen Festbettreaktor (Abb. rechts) kann der Katalysator-Präkursor meist direkt im Reaktor reduziert werden. Für die Aktivitätsuntersuchungen wird das Reaktivgas mittels MFCs (Mass Flow Controller) stetig über den Katalysator geleitet. Das Produktgas wird dabei zur Analyse direkt in den Gaschromatographen geführt. Die Reaktionsbedingungen können während der Untersuchung vielfältig variiert werden, ohne den Katalysator wechseln zu müssen. Zu den veränderlichen Parametern zählen der Druck (bis 90 bar), die Temperatur und der Gasstrom (Zusammensetzung und Fließgeschwindigkeit). Kontinuierliche Anlagen liefern dadurch deutlich mehr und vielfältigere Aktivitätsdaten. Im ZeHS steht uns zudem ein kontinuierlicher Katalysatorstand (HORAS) zur Verfügung, der Raman-Untersuchungen auf der Katalysatoroberfläche während der Reaktion ermöglicht.

