Werkstofftechnik

Universität Siegen

*Kevin Suta*

# Synthese und Untersuchung nanostrukturierter, katalytischer Beschichtungen auf Keramikschwämmen für das Power-to-Gas-Forschungscluster

**Schriftenreihe der Arbeitsgruppe des Lehrstuhls für Oberflächen- und Werkstofftechnologie im Institut für Werkstofftechnik**

**Herausgeber: Prof. Dr. rer. nat. habil. Xin Jiang**

**Band 21**

universi
UNIVERSITÄTSVERLAG SIEGEN

**Kevin Suta**

# Synthese und Untersuchung nanostrukturierter, katalytischer Beschichtungen auf Keramikschwämmen für das Power-to-Gas-Forschungscluster

universi
UNIVERSITÄTSVERLAG SIEGEN

**Schriftenreihe der Arbeitsgruppe**
**des Lehrstuhls für Oberflächen und Werkstofftechnik**
**im Institut für Werkstofftechnik**

Herausgeber: Prof. Dr. rer. nat. habil. Xin Jiang

Band 21

# Synthese und Untersuchung nanostrukturierter, katalytischer Beschichtungen auf Keramikschwämmen für das Power-to-Gas-Forschungscluster

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

im Department Maschinenbau

der Universität Siegen

Siegen 2025

vorgelegt von

M.Sc. Kevin Suta

| | |
|---|---|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 22. April 2024 |
| Betreuer u. erster Gutachter: | Prof. Dr. rer. nat. habil. Xin Jiang |
| Zweiter Gutachter: | Prof. Dr.-Ing. habil. Wofgang Krumm |

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über **http://dnb.dnb.de** abrufbar.

## Impressum

**Herausgeber:**
Prof. Dr. rer. nat. habil. Xin Jiang
Lehrstuhl für Oberflächen- und Werkstofftechnologie
Institut für Werkstofftechnik
Universität Siegen
57076 Siegen

**Druck:**
Uni Print, Universität Siegen

Siegen 2025: univers*i* – Universitätsverlag Siegen
www.uni-siegen.de/universi

**ISSN 2194-0096**
**ISBN 978-3-96182-207-2**
**doi.org/10.25819/ubsi/10720**

Gedruckt auf alterungsbeständigem holz- und säurefreiem Papier

Der Band erscheint unter der
Creative Commons Lizenz CC-BY-SA

# Danksagung

Mein größter Dank gilt Prof. Dr. rer. nat. habil. Xin Jiang für die Betreuung dieser Arbeit, der Bereitstellung der Laborausrüstung am Lehrstuhl für Oberflächen- und Werkstofftechnologie (LOT) und für seine stetige Unterstützung, ohne die die Entstehung dieser Dissertation nicht möglich gewesen wäre. Ich bedanke mich ganz herzlich für Ihr entgegengebrachtes Vertrauen und die fortwährende Motivation in den letzten Jahren. Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Krumm vom Lehrstuhl für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (LEUVT) bedanken, der als Projektleiter zur Bewilligung des Projekts maßgeblich beigetragen hat.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Prof. Dr. Nianjun Yang, für die stets konstruktive Kritik und hilfreichen Diskussionen zu dieser Arbeit, die für mich von unschätzbarem Wert waren. Herrn Dr. Hartmut Sauer (kap AG) möchte ich ebenso meinen ganz besonders großen Dank aussprechen, durch dessen fachliche und finanzielle Unterstützung die Durchführung der Forschungsarbeiten am LOT erst möglich waren. Auch Ihnen einen herzlichen Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die tolle Zusammenarbeit mit Ihnen und der kap AG.

Prof. Dr. rer. nat. Robert Brandt vom Lehrstuhl für Werkstoffsysteme für den Fahrzeugleichtbau bin ich äußerst dankbar für seine Bereitschaft, mich bei meinem Promotionsverfahren zu unterstützen. Prof. Dr. rer. nat. Benjamin Butz vom Lehrstuhl für Mikro- und Nanoanalytik bin ich für die sehr ertragreichen Gespräche, vor allem zum Ende der Projektphase, dankbar, die für mich einen sehr wichtigen Input dargestellt haben.

Hervorheben möchte ich insbesondere die Mitarbeiter am Lehrstuhl für Oberflächen- und Werkstofftechnologie, an dem diese Arbeit entstanden ist. Das harmonische und sehr freundliche Klima sorgten immer für eine äußerst schöne Arbeitsatmosphäre, die mir stets im Gedächtnis bleiben wird. Ganz besonders danke ich Andrea Brombach vom Sekretariat des LOT für ihre große Unterstützung, vor allem bei organisatorischen Herausforderungen, und ihrer immer warmen und sehr herzlichen Art, die zu jeder Zeit ein offenes Ohr für mich hatte. Allen meinen Kollegen möchte ich für die vielen tollen Diskussionen und die immer große Hilfsbereitschaft danken. Vielen Dank auch an Dr. Thorsten Staedler für die (außer-)fachlichen Diskussionen in deinem Büro, die mir immer sehr willkommen waren.

Meinen herzlichen Dank möchte ich an dieser Stelle auch Herrn Dr.-Ing. Alwin Heupel aussprechen, nicht nur für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und Durchführung der katalytischen Versuche, sondern auch für die Verantwortung, die er in diesem Projekt übernahm, durch die es so erfolgreich verlaufen konnte. Danke für deinen großen Arbeitseifer und dein immer wertvolles Feedback. Ein großer Dank gilt auch M. Sc. Felix Hof für die wertvolle Unterstützung zu Beginn und während der Projektphase, für die fruchtvollen Gespräche und zahlreichen Anreize, die diese Arbeit maßgeblich getragen haben. Ich danke dir für die viele Hilfe bei der Einführung in die Mikroskopie und bei meinen Laborarbeiten. Außerdem möchte ich den studentischen Mitarbeitern und meiner Masterstudentin, Nadine Schöttes, danken, die mir mit ihrem persönlichen Einsatz die Durchführung zahlreicher Untersuchungen ermöglicht hat.

M. Eng. Stewart Leith, Prof. Dr. Sandra Afflerbach und B. Sc. Markus Hartmann danke ich vielmals für die Einführung in die Röntgendiffraktometrie, die Durchführung zahlreicher XRD-Analysen und die hilfreichen fachlichen Gespräche.

M. Sc. Koray Kuzkaya danke ich für seine große Hilfe bei der Erstellung dieser Arbeit. M. Sc. Chirag Shah gebührt mein Dank für die Durchführung der computertomographischen Versuche. Für die TEM-Untersuchungen danke ich Dr.-Ing. Julian Müller und M. Sc. Charles Ogolla am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoanalytik und -tomographie der Universität Siegen. Ich danke Yvonne Jungbluth für ihre Unterstützung bei der Konfokalmikroskopie und dafür, dass sie sich immer Zeit nahm, wenn ich ihre Hilfe brauchte.

Ich danke vor allem auch meinem Bruder, Jun.-Prof. Dr. Markus Suta, der durch sein umfangreiches Fachwissen im Gebiet der Naturwissenschaften zu jeder meiner Fragestellungen eine Antwort wusste. Ohne deine Hilfe wäre ich nicht so weit gekommen. Meinen Eltern danke ich aus tiefstem Herzen für ihren Rückhalt während meines Studiums und meiner Promotion und ihre nie endende Unterstützung.

Nicht zuletzt bin ich zutiefst dankbar für meine Frau, Fidan. Ohne dich hätte ich diese Zeit niemals durchgestanden, was deine Hilfe und Unterstützung für mich bedeutet, kann ich nicht in Worte fassen.

# Kurzfassung

Die thermochemische Methanisierung von $H_2$ und $CO_2$ zur langfristigen Energiespeicherung auf industrieller Ebene mit Hilfe heterogener Katalysatoren und erneuerbarer Energien als Mittel zur Dekarbonisierung hat eine gewisse kommerzielle Reife erlangt. Herausforderungen liegen jedoch nach wie vor bei der Integration der Technologie in die bestehende Infrastruktur und der Wärmekontrolle in Folge der hohen Exothermie der Methanisierungsreaktion im dynamischen Betrieb. In diesem Kontext kommt dem Katalysator eine Schlüsselrolle zu.

Aktueller Stand der Technik sind Festbettreaktoren mit nickelbasierten Kugelschüttungen, die so im stationären Reaktorbetrieb eingesetzt werden. Diese werden häufig unter reaktionskinetisch ungünstigen Bedingungen in einem schmalen Betriebsfenster genutzt. Strukturierte Katalysatoren bieten hier eine vielversprechende Alternative unter dem Aspekt gesteigerter Effizienz und günstiger Wärme- und Strömungstransporteigenschaften. Offenzellige Keramikschwämme mit hochporöser, netzartiger Struktur werden als mögliche Trägersubstrate für katalytische Aktivschichten bereits seit Jahren erwogen.

In der vorliegenden Arbeit wurden mechanisch stabile Katalysator-Keramikträger-Kombinationen auf $TiO_2$- wie auch SiC-Basis entwickelt. Hierzu wurden nanostrukturierte Ni-$TiO_2$-Katalysatoren synthetisiert und für die dynamische Methanisierung im Labormaßstab untersucht. Die Präparation der Katalysatorschicht erfolgte mittels Sol-Gel-Synthese.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass silziumkarbidbasierte Träger mit hoher thermischer Leitfähigkeit, großen Poren und einer geringen spezifischen Oberfläche, in Kombination mit einer Aktivschicht aus Nickeloxid (NiO) und Nickeltitanat ($NiTiO_3$), einen sicheren und stabilen Betrieb ermöglichen. Trotz der äußerst geringen spezifischen Oberfläche und einer durchschnittlich hohen Partikelgröße im Vergleich (ca. 30 nm) weist der Katalysator eine hohe Effizienz im untersuchten Betriebsbereich auf.

Das Aktivmaterial ist für mindestens 120 h langzeitstabil und erzielt über ein breites Betriebsfenster Methanproduktivitäten nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht bei hohen Zündtemperaturen von 400 °C, Umgebungsdruck und einer stöchiometrischen Gaszusammensetzung am Reaktoreinlass und erlaubt damit einen sicheren und wirtschaftlichen Lastwechselbetrieb.

# Abstract

The thermochemical methanation of $H_2$ and $CO_2$ for long-term energy storage on an industrial scale with the aid of heterogeneous catalysts and renewable energies as a means to expedite systematic decarbonization has reached a certain level of technological maturity. Challenges however are still posed by the integration of the present technology into the existing infrastructure and the temperature control of the highly exothermic reaction under dynamic operating conditions. The utilized catalyst plays a pivotal role in this context.

Across all technically relevant methanation systems, fixed-bed reactors with nickel-based packed-bed catalysts depict the state of the art and are mostly used in steady-state operation today. These catalyst systems are often operated in a narrow operating range under unfavorable conditions in terms of reaction kinetics.

Structured catalysts offer a promising alternative to address the aforementioned issues in order to increase the efficiencies of heat and mass transfer. Ceramic open-cell foams with a highly porous, net-shaped structure have been discussed and investigated as catalyst supports for many years.

In this study, mechanically stable support-catalyst combinations based on ceramic open-cell foam supports consisting of titanium dioxide or silicon carbide alike and nano-structured Ni-$TiO_2$ catalysts are developed and transferred to pilot-scale dynamic methanation plants. The preparation of the catalyst layer is realized by means of the sol-gel method.

The experimental results show that silicon-carbide-based supports with high thermal conductivity, large pores and a comparatively small specific surface area in combination with a mixed oxide catalyst consisting of nickel oxide (NiO) and nickel titanate ($NiTiO_3$) enable a safe and stable operation. Despite the very low specific surface area and a large average crystallite size of about 30 nm, the catalyst exhibits a high efficiency in the investigated operating range. The active material is long-term stable for at least 120 hours and achieves methane productivities close to thermodynamic equilibrium over a wide operating range at high ignition temperatures of 400 °C, ambient pressure and an undiluted stoichiometric reactant mixture at the reactor inlet. Under dynamic conditions, safe and economical operation is feasible.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Diese Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und nicht anderweitig veröffentlicht. Ich habe diejenigen Paragraphen der für mich geltenden Prüfungsordnung, welche etwaige Betrugs- und Täuschungsversuche betreffen, zur Kenntnis genommen.

Der Speicherung meiner Studienarbeit zum Zwecke der Plagiatsprüfung stimme ich zu. Ich versichere, dass die elektronische Version dieser Arbeit mit der gedruckten Ausgabe übereinstimmt.

Siegen, Januar 2024

## Affidavit

I solemnly declare in lieu of an oath that I have written this thesis and conducted the associated research by myself. The assistance of others in case of group work has been mentioned accordingly and I have not made use of unauthorized assistance of third parties, nor have I resorted to any unauthorized resources. I have only utilized literature cited in this volume.

This work has not been submitted to any examination board, neither in the present version or any other, and has not been published elsewhere. I duly noted the relevant paragraphs of the respective examination regulation, which address any fraud attempts.

I agree to the storage of my thesis for plagiarism assessment purposes and I assure that the electronic version is in accordance with the printed one.

Siegen, January 2024

# Inhaltsverzeichnis

**Abbildungen** **xi**

**Tabellen** **xii**

**Abkürzungsverzeichnis** **xiii**

**1 Einleitung und Motivation** **1**

**2 Theoretische Grundlagen** **5**

2.1 Power-to-Gas als Speichertechnologie . . . . . 5
2.2 Vergleich zwischen Erdgassubstituten (SNG) und Wasserstoff . . . . . 6
2.3 Grundlagen der heterogenen Katalyse . . . . . 8
2.4 Charakteristika der thermo-katalytischen Methansynthese . . . . . 11
2.5 Katalysatorkenngrößen . . . . . 14
2.6 Berechnung des chemischen Gleichgewichts . . . . . 16
2.7 Auswahl der katalytischen Materialien . . . . . 18
2.7.1 Einfluss auf Sorptionsverhalten und Reaktionskinetik . . . . . 20
2.7.2 Einfluss der Trägerpaarung . . . . . 21
2.7.3 Einfluss von Promotoren . . . . . 23
2.8 Deaktivierungsmechanismen in Nickelkatalysatoren . . . . . 24
2.9 Reaktorkonzepte . . . . . 27
2.9.1 Festbettreaktoren . . . . . 27
2.9.2 Wirbelschichtreaktoren . . . . . 30
2.9.3 Drei-Phasen-Reaktor . . . . . 30
2.10 Katalysatorklassifizierung . . . . . 31
2.10.1 Wabenkatalysatoren . . . . . 31
2.10.2 Zeolithkatalysatoren . . . . . 31
2.10.3 Raney-Katalysatoren . . . . . 32
2.11 Offenzellige Schaumkeramiken . . . . . 32
2.11.1 Herstellung offenporiger Keramikschäume . . . . . 35
2.11.2 Morphologie und Charakterisierung der keramischen Schwämme . . . . . 36
2.12 Metall-Träger-Interaktionen (SMSI) . . . . . 39
2.13 Exkurs: Additive Fertigung von Trägerkatalysatoren (POCS) . . . . . 42

**3 Zielsetzung** **45**

**4 Material und experimentelle Methoden** **49**

4.1 Verwendete Chemikalien und Probenbeschichtung . . . . . 49
4.2 Verwendete Oxidkeramikschwämme . . . . . 49
4.3 Analysemethoden . . . . . 50
4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie . . . . . 50
4.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . . 54

4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie . . . 54
4.3.4 Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . 55
4.3.5 Lichtmikroskopie . . . 58
4.4 Konfokal-Laser-Rastermikroskop . . . 60
4.4.1 3D-Röntgenmikroskopie µCT . . . 60
4.4.2 Simultane thermische Analyse (STA) . . . 62
4.4.3 Induktiv gekoppelte plasma-optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES) . . . 63
4.4.4 Quecksilberdruckintrusion . . . 63
4.4.5 Temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation . . . 64
4.4.6 $N_2$-Kr-Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) . . . 65
4.4.7 Chemisorptionsmessungen . . . 67
4.5 Versuchsaufbauten und -durchführung . . . 69
4.5.1 Sol-Gel-Synthese und Variation der Synthesebedingungen . . . 69
4.5.2 Beschichtung der Schaumkeramikträger . . . 70
4.5.3 Gasphasenanlage zur Methanisierung . . . 71
4.5.4 Katalysator-Screening . . . 73
4.5.5 Bewertung der Katalysatoraktivität . . . 74

**5 Experimentelle Untersuchung, Auswertung und Diskussion 77**
5.1 Morphologische Charakterisierung der Keramikschwämme . . . 77
5.1.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen . . . 78
5.1.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche . . . 83
5.1.3 Stoffliche Zusammensetzung der Rohkörper . . . 85
5.1.4 Bestimmung der Porenradienverteilung durch Hg-Druckporosimetrie . . . 86
5.2 Thermogravimetrische Untersuchungen . . . 86
5.3 Visualisierung des Schaumkeramikaufbaus durch µCT-Untersuchung . . . 88
5.4 Versuchsreihe #1: Untersuchung der $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$-Nadelphase auf ph-$TiO_2$-Trägern . 89
5.4.1 Oberflächenanalyse und Schichtmorphologie . . . 89
5.4.2 Aufschlüsselung der Kristallstruktur und Phasenzusammensetzung . . . 90
5.4.3 Quantitative Phasenbestimmung . . . 94
5.4.4 Festlegung der Katalysetemperatur . . . 96
5.4.5 Aktivierung des Katalysators und Bewertung der katalytischen Leistung . . . 96
5.4.6 Untersuchung der Schichtmorphologie . . . 101
5.4.7 Aktivität und Langzeitstabilität der Katalysatoren mit niedriger Natriumtetraboratbeladung . . . 105
5.5 Versuchsreihe #2: Untersuchung von NiO/$NiTiO_3$ auf sintergebundenen $TiO_2$-Trägern . 107
5.5.1 Einfluss des Substrats . . . 107
5.5.2 Kalzinierbedingungen . . . 108
5.5.3 Volumenstrom-Screening . . . 110
5.5.4 Einfluss der Reaktortemperatur am Einlass . . . 111
5.5.5 Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die katalytische Leistung . . . 111
5.5.6 Vergleich der Katalysatoren . . . 112
5.5.7 Morphologische Eigenschaften der NiO/$NiTiO_3$-Mischkatalysatoren . . . 113

5.5.8 Katalytisches Verhalten der $NiO/NiTiO_3$-Mischkatalysatoren . . . . . 117
5.6 $NiO/NiTiO_3$ auf offenzelligen SiSiC-Schäumen . . . . . 120
5.7 Versuchsreihe #3: Benchmark – kommerzieller Kugelkatalysator Meth®134 . . . . . 121
5.8 Versuchsreihe #4: p25-$TiO_2$ und AluC als alternative Washcoats . . . . . 126
5.9 Versuchsreihe #5: $NiO/NiTiO_3$ auf $TiO_2$ mit Fe-Promotor . . . . . 129
5.10 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) / Oxidation (TPO) . . . . . 131
5.11 Deaktivierungsverhalten . . . . . 136
5.12 Wärmetransporteigenschaften . . . . . 138
5.12.1 Bestimmung der verschiedenen Raum-Zeit-Ausbeuten . . . . . 141
5.12.2 Messung der $CH_4$-Produktivität . . . . . 142
5.12.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie . . . . . 143

**6 Fazit und Ausblick** **147**

**Literaturverzeichnis** **151**

**Anhang** **169**
A1 Weitere charakteristische Eigenschaften der untersuchten Keramikschwämme . . . . . 169
A2 Koeffizenten der Shomate-Gleichungen nach NIST (Web) . . . . . 169
A3 Parameter für die µCT-Messungen . . . . . 170
A4 REM-Aufnahme einer geätzten $TiO_2$-Probe . . . . . 171
A5 REM-Aufnahmen beschichteter $TiO_2$-Träger mit pH-Wert-Modifikation . . . . . 171
A6 Chemisorptionsmessung . . . . . 172

# Abbildungen


1.1 Ausspeicher- bzw. Entladezeit und Speicherkapazitäten verschiedener technisch relevanter Speichertechnologien [5, 6]. . . . . 2
2.1 Fließbild des Power-to-Gas Konzeptes zur Konversion elektrischer Energie in $CH_4$ nach Biegger und Schmid et al. [17, 18]. . . . . 5
2.2 Sankey-Diagramm für die SNG-Synthese auf Basis erneuerbarer Energien [22]. . . . . 7
2.3 Auswirkung des $H_2$-Anteils auf die Transportkapazität einer Erdgasleitung, nach Müller-Syring et al. [18, 28]. . . . . 8
2.4 Ablauf einer heterogen katalysierten Reaktion in einem porösen Katalysator, nach Behr et al. [29]. . . . . 9
2.5 Wirkungsweise eines Katalysators, veranschaulicht mit Hilfe eines Energieschemas der Reaktion A $\rightarrow$ P. . . . . 10
2.6 Ellingham-Diagramm für die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie relevanter Reaktionen für die Methanisierung in Abhängigkeit der Temperatur, nach Sophiana et al. und Biegger [18, 37]. . . . . 12
2.7 Gleichgewichtszustände für die Methanausbeute (db = dry basis) als Funktion der Temperatur und des Drucks (in barg). Zusammensetzung Eduktgas: 80 vol.-% $H_2$; 20 vol.-% $CO_2$, adaptiert nach Schmidt et al. [19]. . . . . 14
2.8 Auftragung der Reaktionsenthalpie sowie der freien Standardenthalpie für die Sabatier-Reaktion. . . . . 17
2.9 Gleichgewichtsumsatz und -ausbeute gemäß der Autoren Gao et al. und Vergleich mit eigener Modellberechnung, jeweils für einen Druck von 1 bar. . . . . 18
2.10 Katalytische Aktivkomponenten für die chemische Methanisierung nach Dace et al. [65]. 19
2.11 Aktivitäten verschiedener geträgerter Übergangsmetall-Katalysatoren in Abhängigkeit der Reaktionsenergie für die dissoziative Kohlenmonoxid- Chemisorption nach Bligaard et al. [66]. . . . . 19
2.12 (a) Detailliertes Schema zur intrinsischen Kinetik der Dampfreformierung, $CO_2$-Methanisierung und RWGS-Reaktion, nach Xu und Froment [70], (b) Mögliche Reaktionspfade für die $CO_2$-Methanisierung nach Vogt et al. [30]. . . . . 21
2.13 Gängige Ursachen der Katalysatordeaktivierung nach Reschetilowski: Ablagerung/-Blockierung (a), Vergiftung (b), Sintererscheinungen (c), Verlust über die Gasphase (d) [52]. . . . . 24
2.14 Abfall der spezifischen Oberflächengröße von Ni/$\gamma$-$Al_2O_3$-Katalysatoren für verschiedene Betriebstemperaturen bei einem Druck von 25 bar; $H_2$:CO = 9:1, adaptiert nach Barrientos [116]. . . . . 26
2.15 Schematischer Betriebsbereich und Restriktionen für die $CO_2$-Methanisierung in Festbettreaktoren, adaptiert nach Gruber [10]. . . . . 27
2.16 Vereinfachte Darstellung des Lurgi-Prozesses im Fließbild, adaptiert nach Kopyscinski und Biegger [18, 32]. . . . . 28
2.17 Schematische Darstellung der Replica-Methode, adaptiert nach Goodall et al. [152] . . 36

2.18 Darstellung einer unbeschichteten $TiO_2$-Schaumkeramik (phosphatisch gebunden, 30 ppi) und korrespondierende stereomikroskopische Aufnahme mit Definition von Steg-, Fenster- und Zellendurchmessern. . . . . 37
2.19 Schematischer Ablauf der Katalysatoraktivierung in Abhängigkeit verschiedener Reduktionstemperaturen und dabei auftretende Phänomene, adaptiert nach Pan et al. [172] 41
2.20 Effekt reduktiver und oxidativer Behandlungen auf die Bildung von geträgerten Metallclustern in Folge von SMSI, adaptiert nach Pan et al. [172] . . . . . 42
2.21 Illustration der verschiedenen Katalysatorsysteme für die in Tab. 2.4 beschriebenen Festbettreaktorkonzepte nach Schwieger et al. und Busse et al.; (a) Offenzellige Schäume, (b) regellose Festbettschüttung, (c) Wabenkatalysator, (d) POCS [183, 184]. . . . . 43
3.1 Trilemma der Anforderungen an die Schaumkeramiken für den Reaktoreinsatz [17]. . . 45
3.2 Schematischer Ablauf der Sol-Gel-Synthese mit anschließender Beschichtung und Kalzination der Keramikschwämme. Unten links dargestellt ist die stereomikroskopische Aufnahme eines phosphatisch gebundenen $\gamma$-$Al_2O_3$-Trägers nach Durchlaufen der Syntheseroute. . . . . 47
4.1 Verschiedene Trägerkeramiken, die als Substrate zur Beschichtung dienten: (a) ph-$TiO_2$ (30 ppi), (b) ph-$TiO_2$ (20 ppi), (c) si-$TiO_2$ (30 ppi), (d) si-$TiO_2$ (20 ppi). . . . . 50
4.2 Verwendetes Rasterelektronenmikroskop *Zeiss Gemini Ultra 55* (links) und Skizzendarstellung des Wechselwirkungsvolumens bei Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf der Probe (rechts), nach Rösler et al. [188]. . . . . 51
4.3 Schematischer Aufbau des REM *Zeiss Gemini Ultra 55* mit verschiedenen Bauteilkomponenten [190]. . . . . 53
4.4 Strahlengang der Elektronen im konventionellen Hellfeld- /Dunkelfeld-TEM (links) und im Beugungsmodus (rechts). . . . . 55
4.5 (a) Interferenz an einer Reihe von Punkten, (b) Erfüllung der BRAGGschen Bedingung nach Gl. 4.1 und Reflexion von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar [196]. . . . 56
4.6 Röntgendiffraktometer Malvern Panalytical Empyrean (links) und Prinzipdarstellung des verwendeten Theta-Theta-Goniometers (rechts). . . . . 58
4.7 Funktionsprinzip eines konfokalen Laser-Rastermikroskops. . . . . 60
4.8 Schematisches Funktionsprinzip eines XµCT. . . . . 61
4.9 Beschichtungsplan für die anschließende Wärmebehandlung und den Reaktortest. . . . 70
4.10 Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage. Beide dargestellten Reaktoren können in Reihe geschaltet werden. . . . . 72
4.11 Detaillierte Ansicht des labormaßstäblichen Rohrreaktors mit Positionierung der Thermoelemente zur Messung der axialen Temperaturprofile der Katalysatorproben. . . . . 73
5.1 Vergleich der Schichthomogenität einer phosphatisch (ph) gebundenen $TiO_2$- Schaumkeramik (30 ppi) und einer ph-$Al_2O_3$-Schaumkeramik (20 ppi). (a) $TiO_2$ unbeschichtet; (b) $Al_2O_3$ unbeschichtet; (c) $TiO_2$ beschichtet; (d) $Al_2O_3$ beschichtet. . . . . 79
5.2 Aufnahmen der Stegoberflächen zur Ermittlung der Stegrauheiten. (a) ph-$TiO_2$ (30 ppi), (b) ph-$Al_2O_3$ (20 ppi), (c) ph-$TiO_2$ (20 ppi), (d) ph-$TiO_2$ (20 ppi); (a) bis (c) im Laser-Raster-Modus. . . . . 80
5.3 Aufnahme einer beschichteten und kalzinierten ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi). . . . 81

5.4 Vergleich der Steggeometrien einer (a) unbehandelten und (b) gespritzten, nachverrundeten Variante einer ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi). . . . . 82
5.5 Vergleich der Steggeometrien verschiedener Schaumkeramiken. (a) ph-$TiO_2$ (30 ppi); (b) ph-$TiO_2$ (20 ppi); (c) si-$TiO_2$ (30 ppi); (d) si-$TiO_2$ (20 ppi); (e) ph-$Al_2O_3$ (20 ppi); (f) ph-$Al_2O_3$ (20 ppi) beschichtet. . . . . 82
5.6 BET-Auswertung einer ph-$TiO_2$-Schaumkeramik. . . . . 83
5.7 Differentielle Porenradienverteilung der verschiedenen in der Arbeit untersuchten Keramikschwämme, ermittelt über Hg-Druckporosimetrie. . . . . 86
5.8 Thermogravimetrische Analysen zweier Sole mit unterschiedlicher Natriumtetraborat-Konzentration. (a) Hohe Natriumtetraborat-Konzentration (3,35 M, B:Ni = 9:3); (b) geringe Natriumtetraborat-Konzentration (0,41 M, B:Ni = 9:25). . . . . 87
5.9 Computertomographische Aufnahmen einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik, abgebildet sind drei verschiedene Schichtebenen (a) bis (c) auf jeweils unterschiedlichen Höhen der Keramik. . . . . 88
5.10 Fotoaufnahmen zweier ph-$TiO_2$-Schaumkeramiken, die den dreifachen Beschichtungsprozess durchlaufen haben, mit (a) niedriger Natriumtetraborat-Konzentration (0,41 M) und (b) hoher Natriumtetraborat-Konzentration (3,35 M). . . . . 90
5.11 TEM-Aufnahmen der synthetisierten Nadelstruktur (a, b). (c) HRTEM-Aufnahme des in (b) aufgelösten Nanodrahts. (d) Beugungsmuster entlang [110]-ZA (invertiert). (e) Beugungsmuster entlang [100]-ZA (invertiert). (f) EDX-Spektrum des in (a) gezeigten Nanodrahts. Das Inset illustriert den Bor-Peak. . . . . 91
5.12 HAADF-Aufnahme des in Abb. 5.11 (a) dargestellten Nanodraths und zugehörige Element-Mappings. . . . . 93
5.13 (a) REM-Aufnahme der synthetisierten Nanopartikel für eine ph-$TiO_2$-Probe mit niedriger NTB-Beladung. (b) EDX-Point-Scan der in (a) markierten Stelle. . . . . 93
5.14 (a) TEM-Aufnahme eines Nanopartikels. (b) Beugungsmuster aufgenommen entlang der [2-1-10]-Zonenachse (invertiert). . . . . 94
5.15 Röntgendiffraktogramme der bei 950 °C kalzinierten Sole mit (a) geringer (0,41 M) und (b) hoher (3,35 M) Natriumtetraborat-Beladung. . . . . 95
5.16 $CO_2$-Umsatz bzw. $CH_4$-Selektivität einer beschichteten ph-$TiO_2$- Schaumkeramik in Abhängigkeit der Temperatur (30 ppi, geringe Natriumtetraborat- Konzentration: 0,41 M, B:Ni = 9:25). . . . . 96
5.17 Wasserstoff- und Wasser-Anteil am Gesamtgasgemisch sowie Temperatur in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei der zweistufigen Reduktion (750 und 950 °C) des Katalysatormaterials in Wasserstoff-Atmosphäre (ph-$TiO_2$, 30 ppi, hohe Natriumtetraborat-Konzentration: 3,35 M, B:Ni = 9:3). . . . . 97
5.18 Kristallstruktur der Phase $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$. (a) Dreidimensionale Darstellung der Einheitszelle; in grün: Nickel, grau: Titan, rot: Sauerstoff, rosa: Bor. (b) Blick entlang der c-Achse der Einheitszelle [221, 224, 225]. . . . . 98

5.19 Naphthalin-Umsatzrate für die Katalysatoren $Ni_5TiO_7$, G117 und Olivin in Abhängigkeit der Temperatur [217]. . . . . 99
5.20 REM-Aufnahmen einer beschichteten ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (30 ppi, hohe Natriumtetraborat-Konzentration: 3,35 M, B:Ni = 9:3) vor und nach Aktivierung in $H_2$-Atmosphäre. (a) Nanodrähte in einer Pore vor der Aktivierung (2.000-fache Vergrößerung); (b) Nanopartikel in einer Pore nach der Aktivierung (2.000-fache Vergrößerung); (c) Nanodrähte auf einem Steg vor der Aktivierung (5.000-fache Vergrößerung); (d) Nanopartikel auf einem Steg nach der Aktivierung (2.000-fache Vergrößerung); (e, f) EDX-Mappings für die Elemente Nickel, Sauerstoff, Phosphor und Titan sowie zugehörige REM-Aufnahme in einer Pore mit Markierung des mit EDX untersuchten Bereichs (2.000-fache Vergrößerung). . . . . 100
5.21 $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten ausgewählter beschichteter ph-$TiO_2$-Schaumkeramiken mit geringer (0,41 M, B:Ni = 9:25) und hoher (3,35 M, B:Ni = 9:3) Natriumtetraborat-Konzentration sowie einer unbeschichteten ph-$TiO_2$-Schaumkeramik zum Vergleich ($H_2/CO_2$ : 8/1). . . . . 101
5.22 Korrelation zwischen mittlerem Drahtdurchmesser und dem Bor-Anteil der Beschichtungslösung (getestet wurden hierzu folgende Natriumtetraborat-Konzentrationen in der Sol-Gel-Suspension: 1,52 M; 1,86 M; 2,61 M; 3,35 M). . . . . 102
5.23 Aufnahme der gezüchteten Nanostrukturen für hohe Natriumtetraborat-Konzentrationen (3,35 M) auf einem Steg einer ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (30 ppi). (a) Fotoabbildung der beschichteten Schaumkeramik, (b) REM-Aufnahme eines mit Nanodrähten beschichteten Stegs an der in (a) markierten Stelle (via Inlens-Detektor). . . . . 102
5.24 REM-Aufnahmen unterschiedlicher Schichtstrukturen; Bildung von Nanopartikeln bei geringer Natriumtetraborat-Konzentration (0,41 M) im Sol-Gel bei (a) 500-facher Vergrößerung und (b) 5.000-facher Vergrößerung. Nadelwachstum für hohe Bor-Anteile (3,35 M) bei (c) 500-facher Vergrößerung und (d) 2.000-facher Vergrößerung. . . . . 103
5.25 3D-Darstellung des Probenhalters für die REM-Untersuchungen der Schichtstrukturen vor und nach dem Reaktoreinsatz der Katalysatoren. . . . . 104
5.26 Vergleich einer ausgewählten Stelle eines beschichteten ph-$TiO_2$- Keramikschwamms (20 ppi) mit geringer Natriumtetraborat-Beladung (0,41 M): (a) vor und (b) nach dem Einsatz im Reaktor, aufgenommen mit dem REM (20.000-fache Vergrößerung). Darunter der Vergleich für eine beschichtete Probe mit hoher Beladung (3,35 M) (c) vor und (d) nach Reaktorbetrieb (REM-Aufnahme, 5.000-fache Vergrößerung). . . . . 104
5.27 Langzeitstabilitätsstudie. Oben: Kontinuierlicher Langzeitaktivitätsversuch einer ph-$TiO_2$-Probe mit niedriger Natriumtetraborat-Beladung (0,41 M), Aktivierung bei 550 °C für 50 h. Unten: Zyklischer Langzeittest derselben Probe; tägliche Aktivierung bei 500 °C, anschließende Herunterkühlung und Spülung der Reaktorkammer über Nacht. . . . . 106
5.28 (a) REM-Aufnahme der in Abb. 5.27 beschriebenen ph-$TiO_2$-Langzeitprobe mit niedriger Natriumtetraborat-Beladung (0,41 M) nach mehr als 50 h Reaktorbetrieb. (b) Punkt-EDX-Messung an der in (a) markierten Stelle. . . . . 107

5.29 $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten für verschiedene Trägermaterialien, jeweils mit gleicher 0S1-Beschichtung in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Durchfluss von 7,5 $L_N\,h^{-1}$. . . . . 108
5.30 Vergleich zweier sintergebundener $TiO_2$-Proben (20 ppi) mit 0,41S1-Beschichtung, unterschiedlich kalziniert nach Tab. 5.10. Zu sehen sind die REM-Aufnahmen einer (a) bTi950-Probe (40.000-fache Vergrößerung) und (b) cTi750-Probe (75.000-fache Vergrößerung). . . . . 109
5.31 $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten der in Tab. 5.10 aufgeführten Proben mit variablen Kalzinierbedingungen in Abhängigkeit der Temperatur, Durchfluss von 7,5 $L_N\,h^{-1}$, $H_2$:$CO_2$ = 6:1. . . . . 110
5.32 $CH_4$-Ausbeuten der verschiedenen in Tab. 5.10 angegebenen Katalysatorsysteme, jeweils bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten unter stöchiometrischen Bedingungen, Atmosphärendruck, bei einer Temperatur von 500 °C am Reaktoreinlass. . . . 112
5.33 Vergleich der $CH_4$-Ausbeuten zwischen kommerziell erhältlichen Katalysatoren (volle Linien, volle Quadrate) und der Katalysator-Schaumkeramik d750oNTB auf $TiO_2$-Basis (gestrichelte Linien, offene Dreiecke) in Abhängigkeit der Reaktortemperatur am Einlass und der Raumgeschwindigkeit. . . . . 112
5.34 Vergleich der Schichtzustände auf der Trägeroberfläche eines $TiO_2$-Keramikschwamms in verschiedenen Etappen; (a) mit 0,41S1-Sol-Gel-Suspension beschichtet, getrocknet und kalziniert bei 750 °C, (b) gleicher Träger aus (a), reduziert in $H_2$-Atmosphäre und aktiviert bei 650 °C. . . . . 114
5.35 Röntgendiffraktogramm einer sintergebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi) mit 0S1-Beschichtung ohne NTB-Anteile. . . . . 114
5.36 Nanostrukturierung, gewachsen auf einem Steg einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi) mit 0S1-Beladung, kalziniert bei 750 °C, REM-Aufnahmen; (a) 50-fache Vergrößerung eines Stegs (SE2-Detektor), (b) Vergrößerte Ansicht einer markierten Insel auf dem Steg und dessen Nanostruktur (25.000-fache Vergrößerung, Inlens-Detektor), (c) Aufnahme benachbarter Inseln auf dem Steg mit dem SE2-Detektor (20.000-fache Vergrößerung). 116
5.37 Röntgendiffraktogramm einer sintergebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi) mit 0S1-Beschichtung, reduziert in $H_2$-Atmosphäre. . . . . 117
5.38 Schematische Darstellung des optimalen Reaktionspfades für die $CO_2$-Methanisierung entlang Ni (111)-Facetten, adaptiert nach Huang et al. 2019 [245]. . . . . 118
5.39 Potentialenergiediagramm für die $CO_2$-Methanisierung auf Ni-(111)-facettierten Oberflächen, adaptiert nach Huang et al. 2019 [245]. . . . . 119
5.40 Potentialenergien für die CO-Methanisierung auf Ni (111)-Facetten und auf NiO (ohne Übergangszustände), berechnet mit VASP. . . . . 120
5.41 Vergleich zwischen einer mit 0S1-Lösung beschichteten (a) SiSiC- und (b) sintergebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik nach Kalzination bei 750 °C, auf Keramiktiegeln platziert. 121
5.42 Nanopartikelstruktur, gewachsen auf einem Steg einer SiSiC-Schaumkeramik (20 ppi) mit 0S1-Beladung, kalziniert bei 750 °C, REM-Aufnahmen; (a) 50-fache Vergrößerung eines Stegs (SE2-Detektor), (b) Vergrößerte Ansicht des Stegs und dessen Nanopartikellandschaft auf der Oberfläche (100.000-fache Vergrößerung, SE2-Detektor). . . . . 121

5.43 Darstellung des nickelbasierten Kugelkatalysators Meth®134 der Fa. Clariant; (a) Fotoaufnahme der Kugelschüttung, (b) REM-Aufnahme einer Kugeloberfläche im ungenutzten Zustand (2.000-fache Vergrößerung, SE2-Detektor). . . . . 122
5.44 (a) Differentielle und (b) kumulative Porenradienverteilung verschiedener Katalysatorsysteme (Messungen durchgeführt mittels Hg-Druckintrusion), jeweils einfach logarithmisch aufgetragen. . . . . 124
5.45 $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten verschiedener Katalysatorsysteme unter jeweils stöchiometrischen Bedingungen bei einem Eingangsstrom von 7,5 $L_N\,h^{-1}$. . . . . 125
5.46 $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten verschiedener Katalysatorsysteme in Abhängigkeit der massenbezogenen Raumgeschwindigkeit bei variablen Temperaturen. . . . . 126
5.47 REM-Aufnahmen einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik, beschichtet mit AluC-Washcoat nach Kalzination bei 600 °C. (a) Ansicht eines Stegs (30-fache Vergrößerung, SE2), (b) Vergrößerte Darstellung einer isolierten Schichtinsel (1.000-fache Vergrößerung, SE2), (c) Inlens-Aufnahme derselben Insel aus (b) bei 20.000-facher Vergrößerung. . . . . 127
5.48 REM-Aufnahmen einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik, beschichtet mit p25-$TiO_2$-Washcoat nach Kalzination bei 750 °C. (a) Ansicht eines Stegs (40-fache Vergrößerung, SE2), (b) Vergrößerte Darstellung einer isolierten Schichtinsel (700-fache Vergrößerung, SE2), (c) Inlens-Aufnahme derselben Insel aus (b) bei 50.000-facher Vergrößerung. . . . . 128
5.49 $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten der sintergebundenen $TiO_2$-Keramikschwämme, beschichtet mit 0S1-Lösung und alternativ mit den angegebenen Washcoats bei variablen Kalzinierbedingungen, $H_2/CO_2$=6:1, bei einem Eingangsstrom von 7,5 $L_N\,h^{-1}$. . . 128
5.50 $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten des 0S1-Katalysatorsystems und der mit Washcoats versehenen $TiO_2$-Träger in Abhängigkeit der massenbezogenen Raumgeschwindigkeit im Vergleich, Reaktortemperatur = 500 °C für die Versuchsführung. . . . . 129
5.51 REM-Aufnahmen einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik mit Beschichtung auf Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat-Basis, kalziniert nach Standardverfahren bei einer Temperatur von 750 °C. (a) Nahaufnahme eines Stegs (500-fache Vergrößerung, SE2) mit erkennbar zerklüfteter Schichtlandschaft, (b) Vergrößerte Darstellung einer isolierten Schichtinsel (10.000-fache Vergrößerung, SE2), (c) Inlens-Aufnahme derselben Insel aus (b) bei 70.000-facher Vergrößerung. . . . . 130
5.52 $CO_2$-Umsatz und $CH_4$-Selektivität des 0S1-Katalysatorsystems mit Eisen-Promotor (Fe:Ni = 3:7) auf einem snt-$TiO_2$-Träger in Abhängigkeit der Zeit, Reaktortemperatur = 400 °C für die Versuchsführung. . . . . 131
5.53 $H_2$-TPR-Profil einer sintergebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik mit (a) 0,41S1- und (b) 3,35S1-Beschichtung, jeweils kalziniert bei 950 °C und einer Heizrate von 5 °C $min^{-1}$, die Schichtmorphologien vor und nach Aktivierung der 3,35S1-Probe in Wasserstoffatmosphäre sind in Abb. 5.20 (a) und (b) dargestellt. Die Schichtmorphologien vor und nach Aktivierung der 0,41S1-Probe in Wasserstoffatmosphäre sind in Abb. 5.34 (a) und (b) zu finden. . . . . 132
5.54 $H_2$-TPR-Profile verschiedener Katalysatorsysteme, die in Tab. 5.10 näher spezifiziert sind. . . . . 133

5.55 Vollständiger TPR-TPO-Zyklus des Katalysatorsystems 0S1 auf snt-$TiO_2$, kalziniert bei 750 °C und einer Heizrate von 15 °C/min; (a) TPR-Verläufe, (b) TPO-Verläufe. . . . . 135
5.56 Deaktivierungsstudie. (a) Methanausbeute einer 0,41S1-beschichteten snt-$TiO_2$-Probe in Abhängigkeit der Expositionszeit in $H_2$-Atmosphäre unter isothermen Bedingungen bei einer Temperatur von 700 °C. Nach 7 h wurde ein TPO-Schritt dazugeschaltet. (b) TPO-Signal derselben Probe. . . . . 136
5.57 Oberflächenstruktur einer ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (30 ppi) mit 0,41S1-Beschichtung nach 10 h Deaktivierung und 50 h Langzeitbetrieb. (a) REM-Aufnahme eines Stegs dieser Probe im Inlens-Detektor (400-fache Vergrößerung), (b) Vergrößerte Ansicht der Struktur, die Partikelketten offenbart (15.000-fache Vergrößerung, Inlens), (c) Detailansicht der Partikelstruktur aus (b) (100.000-fache Vergrößerung). . . . . 137
5.58 Erweiterte Aktivierung der 0,41S1-Probe auf ph-$TiO_2$ (30 ppi) in Wasserstoffatmosphäre. (a) $H_2$-TPR-Signal für verschiedene Temperaturen, (b) korrespondierende Aktivitätssignale. . . . . 138
5.59 Schematische Darstellung des zu erwartetenden Temperaturprofils in Abhängigkeit der Katalysatorpackungslänge, nach Kiewidt (2017) [180]. . . . . 139
5.60 (a) Fotoaufnahme eines gradierten SiSiC-Schwamms, bestehend aus einem 10-ppi- und einem 20-ppi-Schaum. (b) Illustration der Gradierungskonzepte für gradierte katalytische Keramikschwämme in Anlehnung an Kiewidt (2017), im Rahmen dieser Arbeit wurde das Konzept gleicher Packungsbreiten gewählt [180]. . . . . 139
5.61 Temperaturprofile verschiedener Katalysatorsystemvarianten in Abhängigkeit der Packungslängenkoordinate, Reaktortemperatur am Einlass = 400 °C, stöchiometrische Bedingungen, Durchfluss 210 $L_N\,h^{-1}$, unter Angabe der jeweiligen Methanausbeuten A. . . . . 140
5.62 Temperaturprofile von SiSiC-Schwämmen mit verschiedenen ppi-Zahlen in Abhängigkeit der Packungslängenkoordinate, Reaktortemperatur am Einlass = 400 °C, stöchiometrische Bedingungen, Durchfluss 210 $L_N\,h^{-1}$, unter Angabe der jeweiligen Methanausbeuten. . . . . 141
5.63 Hot-Spot-Temperaturen in Abhängigkeit der Raumzeitausbeuten verschiedener Katalysatorausführungen, Reaktortemperatur am Einlass = 400 °C, Umgebungsdruck und stöchiometrische Reaktionsbedingungen. . . . . 142
5.64 Aufzeichnung der Methanproduktivitäten verschiedener Katalysatorsystemvarianten in Abhängigkeit des Volumenstroms im Vergleich, Reaktortemperatur am Einlass = 400 °C, Umgebungsdruck und stöchiometrische Reaktionsbedingungen. . . . . 143
5.65 Arrhenius-Plot zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für das Katalysatorsystem 0S1 auf sintergebundenem $TiO_2$-Schaum (20 ppi), ermittelt für stöchiometrische Reaktionsbedingungen und Atmosphärendruck bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C. . . . 145
A1 Gewählte Parameter für die µCT-Messung am sintergebundenen $TiO_2$-Keramikschwamm (20 ppi). . . . . 170

A2 REM-Aufnahmen einer sintergebundenen $TiO_2$-Probe bei 2.000-facher Vergrößerung; (a) geätzt mit 37 %iger Salzsäure (HCl), (b) unbehandelte Stelle derselben Probe im Vergleich (2.500-fache Vergrößerung). Da ein Anätzen der Proben keine besonderen Vorteile für die Schichthaftung oder -güte erzielen konnte, wurden keine weiteren Proben mehr geätzt. . . . . 171

A3 REM-Aufnahmen (SE2) sintergebundener $TiO_2$-Proben mit 0S1-Beschichtung bei variablen Ammoniumhydroxid-Konzentrationen ($NH_4OH$) zur Einstellung der Basizität des Sol-Gels; (a) Darstellung eines Stegs bei einer Einstellung von pH = 10 (100-fache Vergrößerung), (b) Ansicht des in (a) dargestellten Stegs bei 4.000-facher Vergrößerung, (c) Aufnahme einer Probe mit höherer $NH_4OH$-Beladung für pH = 11 (2.000-fache Vergrößerung), (d) Nahaufnahme der in (c) dargestellten Schicht bei 5.000-facher Vergrößerung. Aufgrund der äußerst geringen katalytischen Aktivitäten der Proben wurde die Versuchsreihe frühzeitig beendet. . . . . 171

A4 CO-Chemisorption, zu Testzwecken durchgeführt an einer $TiO_2$-Probe mit niedriger NTB-Beladung (0,41S1) bei 35 °C; zu erkennen sind 10 CO-Pulse in Helium (He), die aufgrund ihrer identischen Peakpositionen und -verläufe nur eine verschwindend geringe chemisorbierte Stoffmenge preisgeben. . . . . 172

# Tabellen


2.1 Kennwerte einiger metallbasierter Katalysatoren nach Dace et al. [65]. . . . . 20
2.2 Aktuelle $CO_2$-Methanisierungsprojekte im Pilot- und kommerziellen Maßstab (ohne Einsatz von Koksofengas), chronologisch sortiert, nach Rönsch et al. (2016) [62]. . . . 29
2.3 Eigenschaften: - - sehr schlecht, - schlecht, 0 neutral, + gut, + + sehr gut . . . . . 30
2.4 Vergleich verschiedener Katalysatorträgertypen im Festbettreaktoreinsatz, adaptiert nach Schwieger et al. [184] . . . . . 43
4.1 Versuchsmatrix für die Beschichtungstests. . . . . 71
5.1 In der Arbeit verwendete Keramikschwämme und korrespondierende Untersuchungsparameter. . . . . 78
5.2 Stegrauheiten für verschiedene Keramikschwämme. . . . . 79
5.3 Angaben geometrischer Abmessungen der untersuchten Keramikschwämme. . . . . 80
5.4 Spezifische Oberflächen einer phosphatisch und silikatisch gebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik. . . . . 84
5.5 Angabe einiger Eckdaten der untersuchten Keramikschwämme. . . . . 85
5.6 Materialzusammensetzung verschiedener Schaumkeramiksubstrate. . . . . 85
5.7 Simulierte und gemessene Abstände bestimmter Beugungsreflexe zum Nullstrahl für die [110]- und [110]-Zonenachsen. . . . . 92
5.8 Quantitative Elementzusammensetzung eines Nanodrahts. . . . . 92
5.9 Simulierte und gemessene Abstände bestimmter Beugungsreflexe zum Nullstrahl für die [2-1-10]-ZA. . . . . 94
5.10 Variation der Kalzinationsparameter. . . . . 109
5.11 Literaturvergleich verschiedener Katalysatorsysteme für die $CO_2$-Methanisierung. . . . 113
5.12 Eckdaten des Kugelkatalysators Meth®134. . . . . 122
5.13 Physiko-chemische Eigenschaften einiger untersuchter Katalysatoren. . . . . 123
5.14 Verfügbare Aktivierungsenergien von Nickel-Katalysatoren für die $CO_2$-Methanisierung, sortiert nach Jahr der Veröffentlichung. . . . . 146
A1 Angabe weiterer geometrischer und morphologischer Eckdaten der untersuchten Keramikschwämme. . . . . 169
A2 Shomate-Koeffizienten für die Berechnung des chemischen Gleichgewichts, aus [57]. . 169

# Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

| Zeichen | Einheit | Benennung |
|---|---|---|
| $a$ | $-$ | normierte Aktivität |
| $A$ | $-$ | (Methan-)Ausbeute |
| $A_i$ | $\mathrm{m}$ | Querschnitt der Komponente $i$ |
| $c_i$ | $\mathrm{mol\,L^{-1}}$ | Konzentration der Komponente $i$ |
| $D_i$ | $-$ | Dispersionsgrad der Komponente $i$ |
| $D_K$ | $\mathrm{m}$ | Kristallit- bzw. Partikelgröße |
| $E_A$ | $\mathrm{J\,mol^{-1}}$ | Aktivierungsenergie |
| $\Delta G$ | $\mathrm{J\,mol^{-1}}$ | Gibbs-Energie, allgemein |
| $\Delta H$ | $\mathrm{J\,mol^{-1}}$ | Reaktionsenthalpie, allgemein |
| $\Delta S$ | $\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ | Entropieänderung |
| $k$ | $\mathrm{s^{-1}}$ | Geschwindigkeitskonstante (1. Ordnung), allgemein |
| $k_D$ | $\mathrm{s^{-1}}$ | Deaktivierungskonstante (1. Ordnung) |
| $K_{eq}$ | $-$ | Gleichgewichtskonstante (nur im GG dim.los) |
| $m_i$ | $\mathrm{kg}$ | Masse der Komponente $i$ |
| $n_i$ | $\mathrm{mol}$ | Stoffmenge der Komponente $i$ |
| $\dot{n}_i$ | $\mathrm{mol\,s^{-1}}$ | Molenstrom der Komponente $i$ |
| $N_A$ | $\mathrm{mol^{-1}}$ | Avogadro-Konstante |
| $p_i$ | $\mathrm{Pa}$ | Partialdruck der Komponente $i$ |
| $S_i$ | $-$ | Selektivität der Komponente $i$ |
| $S_V$ | $\mathrm{m^2\,m^{-3}}$ | Volumenspezifische Oberfläche der Schäume |
| $T$ | $\mathrm{K}$ | Temperatur, allgemein |
| $U_i$ | $-$ | Umsatz der Komponente $i$ |
| $V$ | $\mathrm{m^3}$ | Volumen, allgemein |
| $\dot{V}$ | $\mathrm{m^3\,s^{-1}}$ | Volumenstrom, allgemein |
| $Y_i$ | $-$ | Ausbeute der Komponente $i$ |
| $y_i$ | $-$ | Molenbruch der Komponente $i$ |

## Griechische Zeichen

| Zeichen | Einheit | Benennung |
|---|---|---|
| $\delta$ | $\mathrm{K\,mol^{-1}}$ | Heizrate |
| $\varepsilon$ | $-$ | Porosität, allgemein |

| | | |
|---|---|---|
| $\eta$ | $\mathrm{N\,s\,m^{-2}}$ | Dynamische Viskosität, allgemein |
| $\lambda$ | $\mathrm{m}$ | Wellenlänge, allgemein |
| $\nu$ | $-$ | stöchiometrischer Koeffizient |
| $\sigma$ | $\mathrm{m^{-2}}$ | Oberflächenbelegung |
| $\theta$ | $^\circ$ | Bragg-Winkel |
| $\theta_B$ | $-$ | Bedeckungsgrad |
| $\varphi$ | $-$ | Formfaktor |
| $\rho$ | $\mathrm{kg\,m^{-3}}$ | Dichte, allgemein |
| $X_i$ | $-$ | Umsatz der Komponente $i$ |

## Abkürzungen

| **Zeichen** | **Benennung** |
|---|---|
| 3D | dreidimensional |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BSE | Backscattered-Electron |
| CT | Computertomographie |
| DUG | Drache Umwelttechnik GmbH |
| DSC | Differential scanning calorimetry |
| EE | Erneuerbare Energien |
| EnGW | Energiewirtschaftsgesetz |
| EDX | Energy dispersive X-ray spectroscopy |
| FIB | Focused-Ion-Beam |
| FT-IR | Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie |
| FWHM | Full Width at Half Maximum, dt. Halbwertsbreite |
| GHSV | Gas Hourly Space Velocity |
| HRTEM | Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie |
| ICP-OES | Inductively coppled plasma optical emission spectroscopy |
| LEUVT | Lehrstuhl für Energie- und Umweltverfahrenstechnik |
| LOT | Lehrstuhl für Oberflächen- und Werkstofftechnologie |
| NTB | Natriumtetraborat |
| OpEx | Operational Expenditures, dt. Betriebsausgaben |
| PE | Primärelektron |
| POCS | Periodic Open Cellular Structures |
| ppi | pores per inch |
| PtG | Power-to-Gas |

| | |
|---|---|
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RFA | Röntgenfloureszenzanalyse |
| RWGS | Reverse-Wassergas-Shift |
| RZA | Raum-Zeit-Ausbeute |
| SE | Sekundärelektron |
| SMSI | Strong-Metal-Support-Interaction |
| SNG | Synthetic Natural Gas |
| STA | Simultane thermische Analyse |
| TCD | Thermal Conductivity Detector |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TG | Thermogravimetrie |
| TIPT | Tetraisopropylorthotitanat |
| TOF | Turnover Frequency (dt. Wechselzahl) |
| TPD | Temperaturprogrammierte Desorption |
| TPO | Temperaturprogrammierte Oxidation |
| TPR | Temperaturprogrammierte Reduktion |
| VASP | Vienna Ab initio simulation package |
| VESTA | Visualization for Electronic and Structural Analysis |
| WHSV | Weight Hourly Space Velocity |
| XRD | Röntgenpulverdiffraktometrie |

## Indizes

| | |
|---|---|
| cat | Katalysator |
| i | Reaktand bzw. Komponente i |
| N | Norm |

# 1 Einleitung und Motivation

Die Konsequenzen des Klimawandels werden immer greifbarer und Maßnahmen zu dessen Bekämpfung werden für die Gesellschaft wichtiger denn je. Um der globalen Erderwärmung entgegenzusteuern, müssen die Emissionen von Treibhausgasen reduziert werden, doch sind diese in der heutigen Zeit höher als je zuvor und stellen die Menschheit damit vor nie dagewesene Herausforderungen. Dem Bericht des Weltklimarats (IPCC) zufolge könnte die 1,5-Grad-Grenze, wie in den Klimaschutzzielen des Kyoto-Protokolls und des Pariser Abkommens vereinbart, bereits in den frühen 2040er Jahren überschritten werden, wenn nicht rechtzeitig tiefgreifende Veränderungen in der Energieinfrastruktur vorgenommen werden [1].

Hierzu ist der Umstieg auf erneuerbare Energieträger, eine Elektrifizierung aller Energiesektoren und der systematische Ausstieg aus der Nutzung fossiler Brennstoffe wie Erdöl, Erdgas oder Kohle unumgänglich [2].

Die Energiewende und der damit einhergehende stetig wachsende Bedarf an erneuerbaren Energien am verfügbaren Energieangebot gewinnen dadurch zunehmend an Bedeutung. Derzeit kann die Nachfrage nach regenerativ erzeugtem Strom im erforderlichen Umfang nur durch Wind- und Solarenergie gedeckt werden, die aber aufgrund ihrer inhärenten Saisonalität im Energieangebot stark volatil sind und die Erforschung weiterer Optionen notwendig machen. Vor allem die effiziente Nutzung, Speicherung und Einspeisung in unser bestehendes Energienetz stellen dabei eine besondere Herausforderung dar. Um das bestehende Energiesystem gemäß Energiewirtschaftsgesetz (EnGW) zu einer umweltverträglichen Energieversorgung zu führen, die gleichzeitig sicher und bezahlbar bleibt, sind aufgrund dieser Volatilität großtechnische Speicher notwendig.

Bis 2050 sieht das EnGW vor, den Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttoendenergieverbrauch auf 60 % und den Anteil an der Stromerzeugung auf 80 % anzuheben [3]. Um diese ambitionierten Ziele zu erreichen, sollen bis 2030 die Solarenergieleistung jährlich um 2,5 GW, die Windenergieleistung an Land jährlich um 2,5 GW und auf See jährlich sogar um 15 GW erhöht werden. Damit die zweiwöchigen Sonnen- und Windschwachphasen überbrückt und Spitzenlasten abgedeckt werden können, ergeben sich hierdurch notwendige Langzeitspeicherkapazitäten zwischen 80 und 170 $TWh_{el}$ [4].

Ein vielversprechendes Konzept zur Realisierung der stofflichen Speicherung von Energie stellt das sog. Power-to-Methan-Verfahren (PtM) im Rahmen der Power-to-Gas- (PtG) / Power-to-X-Technologien (PtX) dar, das hierzu chemische Energiespeicher mit sehr hoher Energiedichte nutzt. Wie Abb. 1.1 zeigt, werden derzeit die höchsten Speicherkapazitäten mittels Poren- und Kavernenspeichern zur Speicherung von Methan erreicht, die zur Klasse der PtG-Verfahren gehören. Chemische Energiespeicher stellen die einzig technisch sinnvolle Lösung zur langfristigen Speicherung großer Mengen an Überschüssen aus erneuerbarer Energie dar, die auch bedarfsgerecht und mit hohen Leistungen bereitgestellt werden können.

Hierbei spielt die Herstellung von synthetischem Methan ($CH_4$) eine Schlüsselrolle. Wegen der noch immer fehlenden Infrastruktur für Wasserstoff wie auch den hohen Systemkosten wird die Erzeugung von Methan über die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid ($CO_2$), der sog. Sabatier-Reaktion, realisiert. Das Grundprinzip basiert auf der Erzeugung von Wasserstoff ($H_2$) mit Hilfe regenerativer Energie (Power), der in einem weiteren Verfahrensschritt mit punktuell abgeschiedenem Kohlenstoffdioxid katalytisch zu Methan umgesetzt wird.

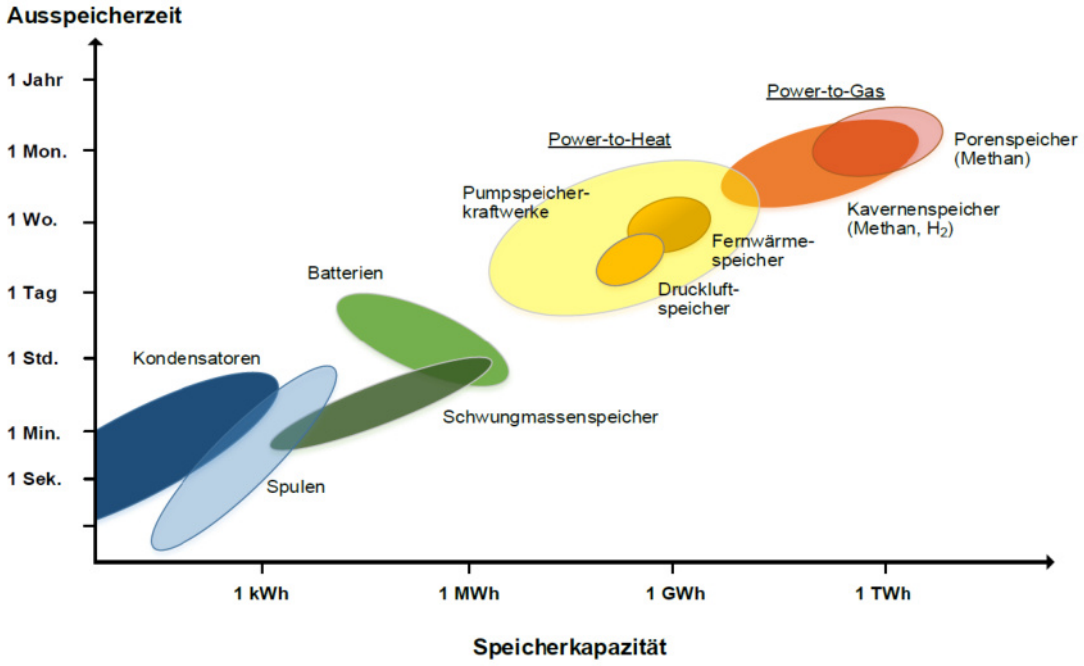



Abb. 1.1: Ausspeicher- bzw. Entladezeit und Speicherkapazitäten verschiedener technisch relevanter Speichertechnologien [5, 6].

Dieses Verfahren erlaubt aufgrund seiner Skalierbarkeit eine zuverlässige Energieversorgung trotz Schwankungen im Energieangebot, lässt sich zeitgleich in die bestehende Erdgasinfrastruktur einbinden und ermöglicht so eine Substitution von fossilem Erdgas; zusätzlich können durch die Nutzung punktueller $CO_2$-Quellen auch Kohlenstoffkreisläufe geschlossen werden. Solche punktuellen Einträge stellen vor allem Biogase dar, die in Form von Klärgas in kommunalen Klärwerken anfallen und Verwendung in Biogas-Blockheizkraftwerken (BHKW) finden. Durch das PtG-Verfahren werden also gleich zwei von der Bundesregierung geforderte Ziele zur Umsetzung des Energiekonzepts aus dem Jahr 2010 bedient; zum einen die Erforschung neuer Speichertechnologien zur Kompensation der steigenden Angebotsvolatilität in Folge des Ausbaus von Wind- und Solarenergieanlagen, zum anderen die Rückführung von $CO_2$-Emissionen in technische Prozesse, die einen großen Beitrag zur Dekarbonisierung leisten. Problematisch erweisen sich dabei aber die Umwandlungsverluste der einzelnen Prozesse sowie die Länge der Prozesskette, da mit zunehmender Anzahl an Prozessschritten auch die Anfälligkeit für Verluste steigt. Gleichzeitig stellen der hohe Strombedarf, die hohen Gestehungskosten der PtX-Produkte im Vergleich zu fossilen Äquivalenten sowie die fehlende Betriebserfahrung Probleme dar, die nicht in absehbarer Zeit zu bewältigen sind [7]. Trotz oder gerade wegen dieser Herausforderungen wird der Bedarf an leistungsfähigen Katalysatoren langfristig enorm steigen.

Derzeit existiert eine Vielzahl verschiedener Reaktorkonzepte für die katalytische Methanisierung, jedoch sind Festbettreaktoren mit nickelbasierten Schüttschichtkatalysatoren aktueller Stand der Technik [8, 9]. Ein zentrales Problem, das alle derzeitigen Katalysatorkonzepte für die Methanisierung gemein haben, ist die mangelnde Wärmeabfuhr beim stark exothermen Sabatier-Prozess. Um die frei werdende Wärme abführen zu können und eine ausreichende Prozesskontrolle zu gewährleisten, müssen mehrere adiabatisch betriebene Reaktoren in Reihe geschaltet werden, wodurch die Methanisierung nur schrittweise erfolgen kann.

Hier erlauben Wirbelschichtreaktoren durch ihre nahezu isotherme Betriebsweise eine bessere Wärmekontrolle, die aber die Nachteile einer schnelleren Abnutzung in Folge der höheren mechanischen Beanspruchung und den dadurch anfallenden Mehrkosten nicht aufwiegt. Monolithen und Wabenstrukturen würden nicht nur eine bessere Wärmeleitung, sondern auch einen geringeren Druckverlust bei Durchströmung mit Speisegasen ermöglichen, problematisch wären hierbei wiederum allerdings die Beschichtung und der aufwändige Austausch der Katalysatoren, der lange Rüstzeiten zur Folge hätte.

Ein möglicher Lösungsansatz stellt der Einsatz von Schaumkeramiken dar, die aufgrund ihrer porösen, offenzelligen Struktur und hohen spezifischen Oberfläche längere Gas-/Feststoff-Kontaktzeiten realisieren könnten. Diese wären gegenüber monolithischen Strukturen sowohl beim Aufwand an katalytisch aktiver Spezies wie auch am Trägersubstrat materialeffizienter. Zusätzlich haben Schaumkeramiken den Vorteil einer radialen Durchmischung über dem gesamten Querschnitt inne, wodurch nicht nur eine homogenere Durchströmung, sondern auch ein kleinerer Temperatur- und Konzentrationsgradient entstünde. Schaumkeramiken (in der Literatur per Definition häufiger als „Keramikschwämme“ bezeichnet) werden in der Industrie bereits als Gießfilter zur Reinigung von Schmelzen eingesetzt und sind daher kostengünstig herstellbar, haben gegenüber Festbettreaktoren einen deutlich niedrigeren Druckverlust, wären im Gegensatz zu Wabenstrukturen auch leichter austauschbar und sind für den exothermen Betrieb besonders geeignet.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung eines neuartigen Katalysators auf Nickelbasis, der $TiO_2$-Schaum-keramiken als Katalysatorträger nutzt, um die Erzeugung von synthetischem Methan zur stofflichen Speicherung von regenerativ erzeugtem Strom unter gezielter Anpassung der Geometrie und Stoffeigenschaften der Träger zu katalysieren. Dabei soll der Katalysator gegenüber handelsüblichen Alternativen keine nachteiligen Eigenschaften im Hinblick auf den Umsatz von Kohlenstoffdioxid, der Selektivität zu Methan sowie der Gasverweilzeit im Reaktor bei gleichzeitig niedrigem Aufwand an katalytischem Aktivmaterial aufweisen. So kann die Katalysatordichte im Reaktor optimiert und eine bessere Wärmekontrolle erzielt werden. Durch diesen Ansatz können Methanisierungsreaktoren zukünftig für ein größeres Betriebsfenster bei gleichbleibender Prozesskontrolle ausgelegt werden, ohne in katalysatorschädigende Bereiche vordringen zu müssen [10].

Dennoch kann die Verwendung neuartiger Materialien und Geometrien nur begrenzt Abhilfe schaffen, da für eine hohe Wärmekontrolle eine niedrigere Raumzeitausbeute in Kauf genommen werden muss. Zudem sind die meisten chemischen Reaktoren in der Industrie für stationäre Prozesse ausgelegt, d. h. sie werden unter konstanten Prozessbedingungen betrieben, wodurch die Implementierung neuer Ansätze erschwert wird [11].

Die vorliegende Dissertation ist Teil des Projekts „Schaumkeramiken mit nanostrukturierten, katalytischen Beschichtungen für Power-to-Gas Anwendungen“. Das Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) gefördert und entstand im Rahmen der gemeinsamen Initiative der „Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung - neue technologische Optionen - Methanisierung (Power to Gas)“.

Hinsichtlich der Entwicklung des neuartigen Katalysators in Bezug auf dessen Beschichtung ergeben sich folgende wesentliche Forderungen:

- **Homogenität der Beschichtung bei gleichzeitiger Ausnutzung der offenporigen Netzstruktur:**
  Die Beschichtung soll die bestehende offenporige Geometrie möglichst vollständig ausnutzen. Die Stege der Schaumkeramiken sollten dabei im besten Fall vollständig bedeckt sein, des Weiteren darf die Schicht die Vorteile des geringeren Druckabfalls und der radialen Wärmeabfuhr nicht oder nur geringfügig schmälern.
- **Erzeugung von Nanostrukturen auf der Trägeroberfläche:**
  Durch Nanostrukturen kann die spezifische Katalysatoroberfläche drastisch erhöht werden, wodurch zumindest in der Theorie eine höhere Katalysatorleistung zu erwarten sein dürfte.
- **Vergleichbare katalytische Aktivität:**
  Auch bei erfolgreicher Herstellung von Nanostrukturen auf der Trägeroberfläche muss eine katalytische Aktivität gewährleistet sein. Eine insgesamt gute Katalysatorleistung kann nur durch homogen auf dem Träger aufgebrachtem, katalytisch aktivem Material mit einer hohen spezifischen Oberfläche erreicht werden.

# 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel widmet sich den theoretischen Aspekten der vorliegenden Arbeit. Hierbei werden die Grundlagen der heterogenen Katalyse und ihre Bedeutung im Kontext der Methanisierung sowie dem Power-to-Gas-Verfahren abgedeckt. Des Weiteren werden die für die Arbeit relevanten Kenngrößen, Materialien und die einzelnen Reaktorkonzepte näher beleuchtet.

## 2.1 Power-to-Gas als Speichertechnologie

Das Power-to-Gas-Konzept beschreibt das Verfahren zur stofflichen Speicherung von regenerativ erzeugtem Strom über chemische Energiespeicher. Die fluktuierende Elektrizität wird aus erneuerbarer Energie, insbesondere aus Photovoltaik und Windenergie, gewonnen und dient der elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff, der zusammen mit Kohlenstoffdioxid in einem Synthesegasreaktor zu Methan umgesetzt wird und so als Erdgassubstitut (engl. SNG; Substitute Natural Gas) seinen Weg in das bestehende Erdgasnetz findet [12]. Das Power-to-Gas-Verfahren läuft im Wesentlichen in drei Schritten ab; zunächst wird in der Erzeugungsphase Strom in sog. Erneuerbare-Energien-Anlagen (kurz „EE“) produziert. Dabei wird regenerativ erzeugte elektrische Energie durch Gewinnung von EE-Gasen in chemische Energie umgewandelt, der zugeführte Strom spaltet anschließend in einem zweiten Schritt Wasser elektrolytisch in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff auf. Der Wasserstoff dient wie oben beschrieben als Eduktgas in der Prozesskette zur Methanumsetzung, kann aber auch direkt als Brennstoff bzw. Kraftstoff verwendet werden. Da der zugeführte Wasserstoff jedoch eine deutlich geringere Energiedichte als das im Gasnetz bestehende Methan aufweist, muss die Einspeisung kontrolliert und in begrenzter Menge erfolgen [12–16].

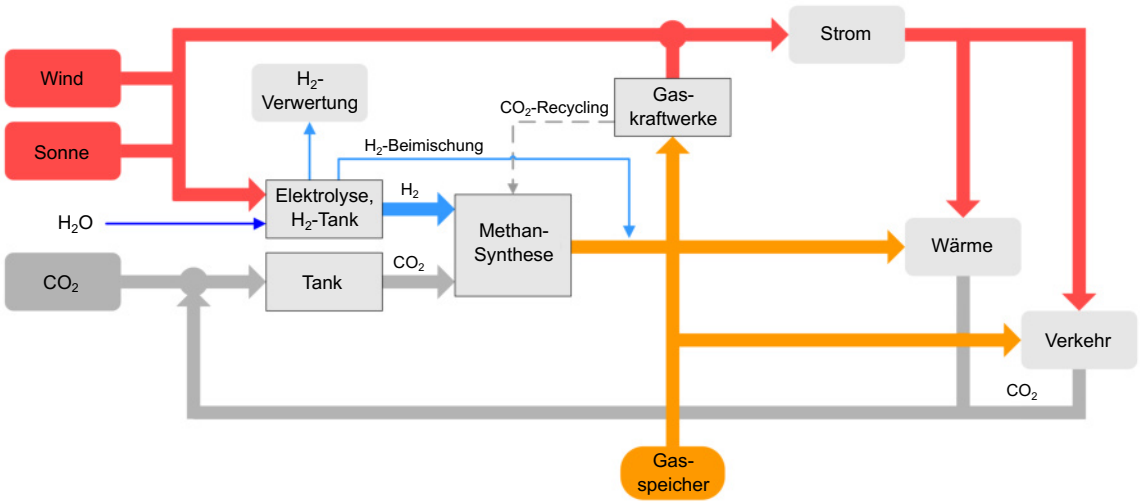



Abb. 2.1: Fließbild des Power-to-Gas Konzeptes zur Konversion elektrischer Energie in $CH_4$ nach Biegger und Schmid et al. [17, 18].

Aus diesem Grund wird Wasserstoff in diesem Stadium größtenteils zusammen mit Kohlenstoffdioxid zu Methan und Wasserdampf umgesetzt. Die vorherige Umsetzung hat den entscheidenden Vorteil, dass im Rahmen der Methanumwandlung sowohl ausgestoßenes Kohlenstoffdioxid abgegriffen als auch synthe-

tisches Erdgas gewonnen wird. Wegen der hohen Speicherfähigkeit von synthetischem Methangas spielt dieser Verfahrensweg eine besondere Rolle im Bereich der regenerativen Energien [19].

Bereits heute wird Erdgas aus Biomasse in das bestehende Erdgasnetz eingespeist. Geplant ist die Zusammenführung verschiedener Gasströme in das Gasleitungsnetz als ein Gesamtsystem. Die Entscheidung zum Ausbau der PtG-Technologie bietet gleich mehrere Vorteile; erhöhte $CO_2$-Emissionen können durch Bindung bei der Methanisierung reduziert werden, hierzu können vor allem Abgase genutzt werden. Auf diese Weise können im gleichen Zuge $CO_2$-Kreisläufe geschlossen werden, da hierdurch Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre oder aus anderen punktuellen Quellen gebunden wird. Gleichzeitig bietet das produzierte Erdgassubstitut eine hervorragende Alternative zum sog. grauen Wasserstoff, der noch vorwiegend aus fossilen Brennstoffen gewonnen wird, aber auch grüner Wasserstoff oder herkömmliches Erdgas können problemlos durch umweltfreundlichere EE-Gase ersetzt werden [14]. Das so gewonnene Methangas ist grün, kann vollständig in das bestehende Gasnetz eingespeist werden und so fossil erzeugtes Synthesegas systematisch substituieren. Durch seine Langfristspeichereignung kann das Gas in Gasspeichern gelagert werden und die hohe Transportkapazität des Gasnetzes erschließen. Da das synthetisch erzeugte Erdgas auch wieder in elektrischen Strom umgewandelt werden kann, ist dessen Langfristspeicherung insbesondere für Zeiten energetischer Engpässe durchaus sinnig [14–16].

Nichtsdestotrotz ist die PtG-Technologie deswegen noch kein Allheilsbringer. Eine Langfristspeicherung ist zum aktuellen Zeitpunkt nicht wirtschaftlich, da die Energieüberschüsse aus regenerativ erzeugten Energien noch nicht in einem industriell sinnvollen Maßstab vorhanden sind. Darüber hinaus übersteigen die Produktionskosten für Power-to-Gas-Anlagen die derzeitigen Marktpreise für fossiles Erdgas und sind somit auch aus ökonomischer Perspektive wenig sinnvoll. Auch zur heutigen Zeit ist noch nicht absehbar, wann der Ausbau von PtG-Anlagen wirtschaftlich rentabel sein wird. Zusätzlich führen die hohen Energieverluste bei der elektrolytischen Spaltung von Wasser und bei der Methanisierung zu relativ schlechten Wirkungsgraden bei PtG-Anlagen; lediglich ein Drittel der zugeführten Energie kann zur Rückverstromung von EE-Gasen genutzt werden. Aufgrund der hohen Exothermie der Methanisierungsreaktion bei der sogenannten katalytischen Hydrierung kommt es zu einer hohen Abwärme, die ungenutzt als Dissipationsenergie zu weiteren Verlusten führt. Jedoch existieren hier verschiedene Ansätze, um den Wirkungsgrad zumindest teilweise zu erhöhen, sei es durch eine Kraft-Wärme-Kopplung oder eine bessere Nutzung der Abwärme [16, 20]. Dennoch besticht die Technologie gegenüber konventionellen Energiespeichern durch ihre deutlich höhere Speicherkapazität und kann bei zukünftig wachsendem Anteil an erneuerbaren Energien zu einer größeren Versorgungssicherheit beitragen. Sie ermöglicht es, überschüssige Energie aus Wind- oder Photovoltaik-Anlagen im Gasnetz zwischenzuspeichern, um sie an energieschwachen Tagen zum Stromabnehmer transportieren zu können (Demand-Side-Management) [21].

## 2.2 Vergleich zwischen Erdgassubstituten (SNG) und Wasserstoff

Bei der Methansynthese kommt es durch Wasserelektrolyse und Methanisierung zu erheblichen Energieverlusten chemischer oder thermischer Natur in Form von Umwandlungs- oder Abwärmeverlusten. Der Prozesswirkungsgrad für das PtG-Verfahren kann durch das folgende Sankey-Diagramm in Abb. 2.2 gut nachvollzogen werden:

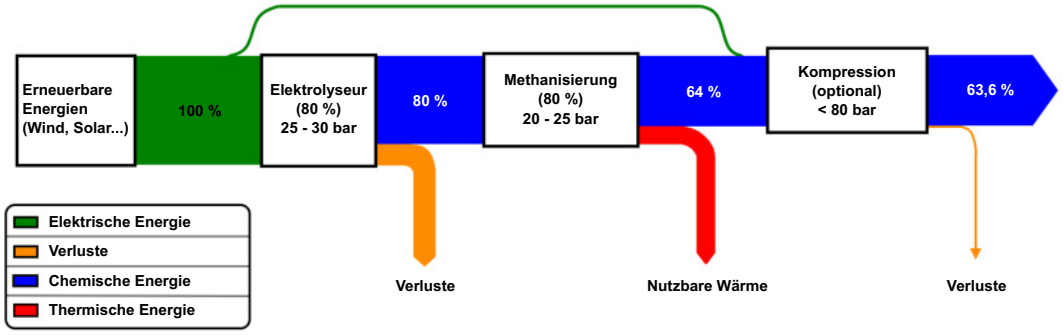



Abb. 2.2: Sankey-Diagramm für die SNG-Synthese auf Basis erneuerbarer Energien [22].

Bei Betrachtung der Energieverluste kommt die berechtigte Frage auf, warum zur Speicherung erneuerbarer Energien überhaupt auf die Methanisierung zurückgegriffen wird, da der Prozesswirkungsgrad bei einer alleinigen Wasserelektrolyse zur Speicherung immerhin bei rd. 80 % liegt. Auch die Kavernen- und Porenspeicher erlauben für beide Gase ähnliche Ausspeicherzeiten bei vergleichbaren Speicherkapazitäten, sodass sich auch hier noch nicht die Sinnhaftigkeit erschließt. Hinzu kommen die abnehmerspezifischen Anforderungen an Erdgassubstitute, die eine weitere Konfliktstelle bieten. Der entscheidende Vorteil, der die Methanisierung des Wasserstoffs rechtfertigt, liegt in der nahezu vollständigen Nutzbarkeit in der bestehenden Erdgasinfrastruktur, die die Möglichkeiten der nur eingeschränkt vorhandenen Wasserstoffinfrastruktur bei weitem übersteigt. Immerhin 50 % der EU-Haushalte sind an das Erdgasnetz angeschlossen, noch 25 % befinden sich in unmittelbarer Nähe und haben somit Zugang zu Erdgas [23].

Die Erdgasnutzung ist bereits flächendeckend etabliert und findet Anwendung als Prozessgas oder bei der Wärmebereitstellung, während Abnehmer für Wasserstoff oftmals erst über entsprechende Endgeräte verfügen müssen. Erst kürzlich haben die Arbeiten am Auf- und Ausbau der Wasserstoffinfrastruktur an Fahrtwind gewonnen, dennoch existieren aktuell in Deutschland keine Wasserstoffindustrienetze, die den Anforderungen des EnGW gerecht werden [24]. Eine stufenweise Beimischung von bis zu 20 vol.-% Wasserstoff in das bestehende Erdgasnetzwerk wurde bereits im Rahmen eines Gemeinschaftsprojekts der DVGW mit E.ON und Avacon in Sachsen-Anhalt diskutiert [25]. Der Deutsche Bundestag empfiehlt aus Sicherheitsgründen derzeit Grenzwerte von maximal 2 vol.-% $H_2$ gemäß dem Arbeitsblatt G262 aus dem DVGW-Regelwerk (Stand 2019) [26]. Jedoch zeigten erste Laboruntersuchungen im Rahmen des Innovationsprojekts vielversprechende Ergebnisse, die eine $H_2$-Beimischung von bis zu 30 vol.-% für einige Haushaltsgeräte belegen [25]. Xue et al. haben 2018 eine Studie zur Beimengung von $H_2$ zu Methan durchgeführt und stellten fest, dass sich die Speicherkapazität des Gasgemischs nahezu verdoppelt. Sie schreiben die hervorragenden Speichereigenschaften den intermolekularen Anziehungskräften zwischen $CH_4$ und $H_2$ zu, die die Abstoßungskräfte der Methanmoleküle untereinander übertreffen [27]. Der volumenspezifische Brennwert von Methan ist um den Faktor 3 höher als der von $H_2$, die relativen Dichten der beiden unterscheiden sich gar um das Achtfache. Das hat den entscheidenden Vorteil, dass bei einer $H_2$-Beimengung deutlich weniger Masse je Volumeneinheit transportiert werden muss, wodurch sich bei gleichem Transportvolumen ein geringerer Druckabfall als bei Methan allein einstellt. So könnte im Umkehrschluss der Transportdurchsatz bei gleichbleibendem Druckverlust sogar erhöht werden [28].

Allerdings muss mit steigendem $H_2$-Gehalt durch seinen niedrigeren Brennwert eine geringere Energiemenge des Gasgemischs in Kauf genommen werden. Bereits ein Mischanteil von 10 vol.-% $H_2$ führt zu einer Verringerung der Transportkapazität von rd. 6 % und müsste durch höhere Volumenströme kompensiert werden, die gleichzeitig wieder zu höheren Druckverlusten führen würden und eine gesteigerte Kompressorleistung erfordern [28]. Müller-Syring et al. berechnen in ihrer Arbeit die prozentuale Abnahme der Transportkapazitäten in Erdgasleitungen in Abhängigkeit des zugeführten $H_2$-Anteils, die in Abb. 2.3 dargestellt ist.

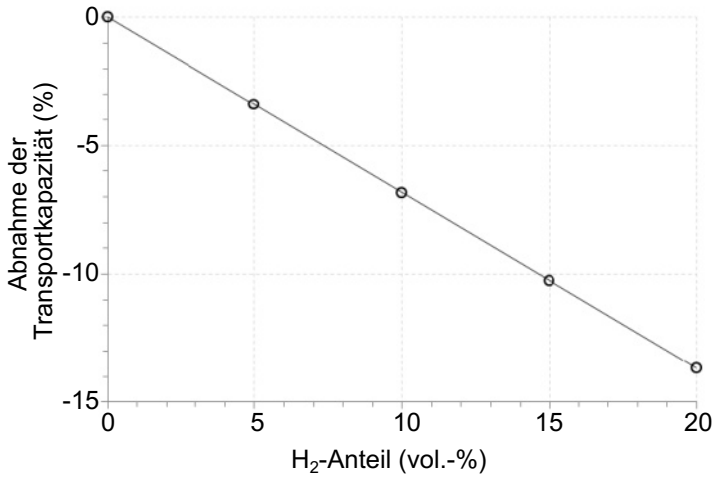



Abb. 2.3: Auswirkung des $H_2$-Anteils auf die Transportkapazität einer Erdgasleitung, nach Müller-Syring et al. [18, 28].

Zusammenfassend müssen die Vor- und Nachteile zwischen $CH_4$ und $H_2$ gründlich abgewogen werden, um eine fundierte Entscheidung treffen zu können. Zwar ist aus rein energetischer Sicht die Verwendung von Wasserstoff zu bevorzugen, aufgrund der fehlenden Infrastruktur fänden sich hierdurch aber nur wenige Abnehmer. Wegen der bestehenden Erdgasinfrastruktur ist Methan deutlich vielversprechender und durch die mögliche Beimischung von $H_2$ zu SNG auch gleichzeitig die kostengünstigste Option. Dennoch bedarf es aufgrund der hohen Anforderungen des DVGW und EnGW für die Wasserstoffbeimengung weiterer Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.

## 2.3 Grundlagen der heterogenen Katalyse

Allgemein wird in der Katalysatorforschung zwischen heterogener und homogener Katalyse unterschieden. Bei der homogenen Katalyse stimmen der Aggregatzustand des Katalysators und der der umliegenden Reaktandenphase überein. Sie liegen also in derselben Phase wie die Reaktanden bzw. Produkte einer Reaktion vor und weisen im Gegensatz zu Festkörperkatalysatoren zumeist höhere Dispersionsgrade bzw. eine bessere Verteilung im Raum auf. Dadurch kann im Gegensatz zu heterogenen Katalysatoren die eingesetzte Katalysatormenge besser ausgeschöpft werden, da in Theorie jedes Molekül mit der Reaktion wechselwirken kann.

Heterogene Katalysatoren liegen demgegenüber in einer anderen Phase als die Reaktanden vor, für gewöhnlich als Feststoff, sind oft robust und besonders geeignet für den Betrieb unter harschen Bedingun-

gen. Dabei findet die Reaktion hauptsächlich auf der Feststoffoberfläche, genauer gesagt der Grenzfläche zwischen Feststoff und Fluid, statt, bei der an den katalytisch aktiven Oberflächenzentren zusammen mit den einströmenden Edukten hochreaktive Intermediate ausgebildet werden. Dadurch müssen bei heterogen katalysierten Reaktionen zusätzlich Stofftransportmechanismen berücksichtigt werden, da die Voraussetzung für einen reaktionsfähigen Zustand eines Moleküls eine Adsorption auf der Katalysatoroberfläche ist. Das wiederum bedeutet, dass für eine erfolgreiche heterogene Katalyse mindestens einer der Reaktionspartner chemisch gebunden, also chemisorbiert werden muss.

Die Reaktionsvorgänge der heterogenen Katalyse setzen sich nicht nur aus chemischen, sondern auch physikalischen Reaktionsschritten zusammen. Damit die Katalyse ablaufen kann, müssen die Eduktmoleküle zunächst zur Katalysatoroberfläche transportiert werden, daher spielen neben der chemischen Reaktion selbst auch Stofftransportphänomene, im Detail Diffusions-, Adsorptions- wie auch Desorptionsvorgänge für die Gesamtreaktion eine Rolle. In Abb. 2.4 werden die Teilschritte der katalysierten Gasreaktion am einfachen Beispiel eines porösen Katalysators dargestellt.

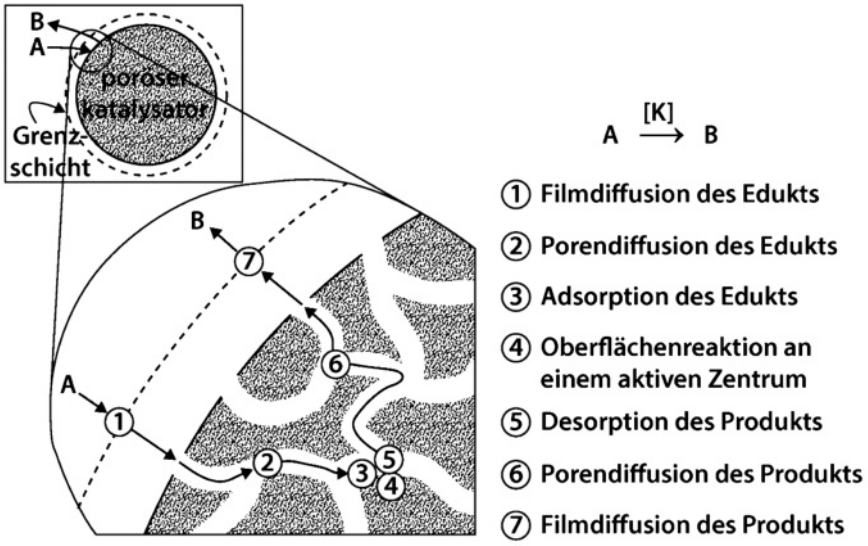



Abb. 2.4: Ablauf einer heterogen katalysierten Reaktion in einem porösen Katalysator, nach Behr et al. [29].

Im ersten Schritt diffundieren die Eduktmoleküle zur Fluid-Feststoff-Grenzschicht auf der Katalysatoroberfläche (1), von dort dringen diese in die Poren des Feststoffkatalysators ein (2). Dort kann nun die Chemisorption stattfinden, indem die Reaktanden an der inneren Oberfläche der Poren adsorbieren (3) und so die chemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche in Gang setzen (4). Nach Abschluss der Reaktion desorbieren die frisch entstandenen Produkte von der Oberfläche (5) und diffundieren wieder aus den Poren heraus (6), wo sie dann durch erneute Filmdiffusion vom Katalysator weg zum äußeren Gasstrom geleitet werden (7). Durch die Vielzahl an Teilschritten bei der heterogenen Katalyse wird die gesamte Makrokinetik maßgeblich durch die Diffusionsvorgänge beeinflusst und messen dem Stofftransport sowie der Physi- und Chemisorption eine tragende Rolle bei.

Der Reaktionsablauf in einem System hängt von der Temperatur, der Konzentration und dem vorherrschenden Druck ab und wird durch die Anwesenheit von Katalysatoren beeinflusst. Hierbei spielt der

eingesetzte Katalysator eine Schlüsselrolle für den chemischen Stoffumwandlungsprozess. Eine weitere Einschränkung bei der heterogenen Katalyse entsteht durch die begrenzte Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Plätze, bedingt durch eventuelle Stofftransportlimitierungen durch den Katalysator- oder Reaktoraufbau.

In industriellen Synthesen sind Katalysatoren aufgrund ihrer für die Reaktion begünstigenden Wirkungsweise praktisch nicht mehr wegzudenken. Sie beruht darauf, Reaktionswege mit hoher Aktivierungsenergie durch einen energetisch günstigeren Pfad zu umgehen, der von der chemischen Aktivkomponente abhängt. Grundvoraussetzung hierfür ist eine entsprechend hohe Selektivität des Katalysators für die gewünschte chemische Reaktion, d. h. die Fähigkeit, trotz mehrerer thermodynamisch möglichen Reaktionen nur eine bestimmte Reaktion zu beschleunigen. Da der Katalysator lediglich in die Reaktionskinetik bzw. in den zeitlichen Ablauf der Reaktion eingreift, stellt sich auch bei dessen Anwesenheit nach ausreichend verstrichener Zeit ein Gleichgewicht in der Reaktion ein.

Das allgemeine Wirkungsprinzip der Katalyse ist in Abb. 2.5 für eine monomolekulare, exotherme Reaktion des Typs A $\rightarrow$ P dargestellt.

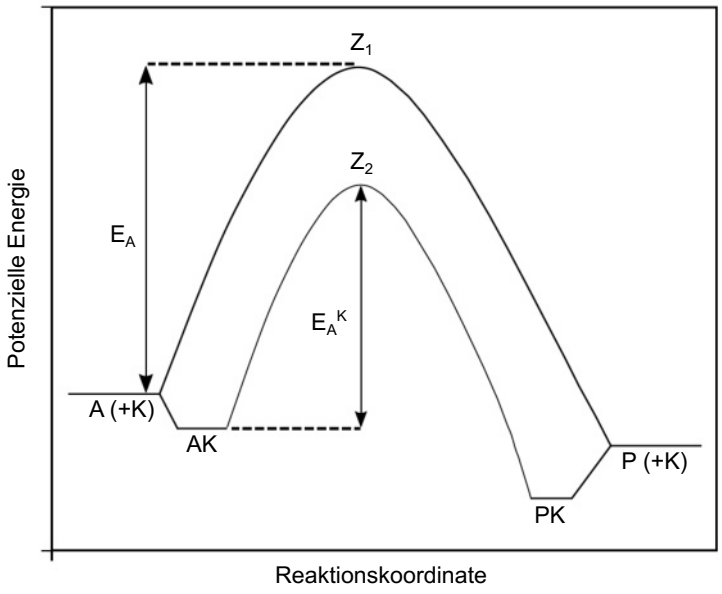



Abb. 2.5: Wirkungsweise eines Katalysators, veranschaulicht mit Hilfe eines Energieschemas der Reaktion A $\rightarrow$ P.

Im Diagramm ist die potenzielle Energie über der Reaktionskoordinate aufgetragen und beschreibt den Reaktionsverlauf. Ohne Einsatz eines Katalysators ist eine Aktivierungsenergie $E_A$ erforderlich, um ein Edukt A über die Zwischenstufe $Z_1$ zum Endprodukt P umzusetzen. Wird jedoch ein Katalysator verwendet, so reduziert sich die benötigte Aktivierungsenergie auf ein niedrigeres Niveau $E_A^K$, wobei die Reaktion dem folgenden Verlauf unterliegt

$$A + K \rightarrow AK \tag{2.1}$$

$$AK \rightarrow P + K \tag{2.2}$$

Die Reaktion ist hier in vereinfachter Weise dargestellt und läuft in mehreren Teilschritten ab. Bei Anwesenheit eines Katalysators bilden Reaktand A und Katalysator K ein Zwischenprodukt AK, dessen Umwandlung zu einem weiteren Intermediat PK weniger Energie erfordert als der direkte Weg von A zu P. Nach Bildung des Zwischenprodukts PK entsteht das Produkt P unter Rückbildung des Katalysators K, der nach Ablauf der Reaktion wieder in seinem Ausgangszustand zur Verfügung steht.

## 2.4 Charakteristika der thermo-katalytischen Methansynthese

Die katalytische Umsetzung von Kohlenstoffoxiden mit Hilfe von Wasserstoff zu Methan ist bereits seit dem frühen 20. Jahrhundert bekannt und gilt als Paradebeispiel für die heterogene Katalyse. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind bereits seit langer Zeit Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen, bedürfen aber auch heute nach wie vor noch Aufklärung [30, 31]. Auf industrieller Ebene wurde dieser Prozess vor allem bei der Kohlevergasung eingesetzt, um kohlenstoffmonoxidreiches Synthesegas katalytisch zu Methan umzusetzen. Mittlerweile hat auch die katalytische Methanisierung durch regenerativ erzeugten Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid aus Punktquellen an großer Bedeutung gewonnen; schon seit einigen Jahrzehnten hat dieser Prozess die technologische Reife für den kommerziellen Einsatz erreicht und ist nun Gegenstand zahlreicher Optimierungsarbeiten zur Prozessintensivierung im Rahmen von Power-to-Methan [19, 32, 33]. Die Umsetzung von $CO_2$ und $H_2$ zu $CH_4$ gehorcht der Reaktionsgleichung nach Sabatier und wird durch folgende Hauptreaktionen beschrieben:

$$\mathrm{CO} + 3\,\mathrm{H_2} \leftrightarrows \mathrm{CH_4} + \mathrm{H_2O}, \quad \Delta H_0^R = -206{,}1\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.3}$$

$$\mathrm{CO_2} + 4\,\mathrm{H_2} \leftrightarrows \mathrm{CH_4} + 2\mathrm{H_2O}, \quad \Delta H_0^R = -165\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.4}$$

Benannt nach dem französischen Chemiker Paul Sabatier beschreibt sie die der $CO_2$-Methanisierung zugrundeliegende Reaktion, die 1912 mit einem Nobelpreis zu seinen und zu Händen Jean-Baptiste Senderens geehrt wurde. Sie konnten überdies in ihren Forschungsarbeiten die hervorragenden katalytischen Eigenschaften von Nickel in Pulverform nachweisen, denen vor allem bei der Umsetzung von organischen Stoffen mit Wasserstoff eine zentrale Bedeutung zukommt [34].

Die katalytische Umsetzung von Kohlenstoffdioxid zu Methan und Wasserdampf läuft bei Temperaturen zwischen 200 und maximal 550 °C und Betriebsdrücken von bis zu 100 bar ab (bereits angedeutet in Diagramm 2.7). Der chemische Prozess wird von Gas-Feststoff-Wechselwirkungen dominiert, weshalb die Optimierung der Katalysatoroberfläche oder besser gesagt der Anzahl und Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren eine tragende Rolle spielt. Oberhalb des genannten Betriebsfensters kommt es zu Versinterung und Katalysatordeaktivierung durch Kohlenstoffablagerungen [35]. Beim Einsatz von Nickelkatalysatoren unterhalb der Grenztemperatur kann es zur Entstehung von Nickeltetracarbonyl ($Ni(CO)_4$) kommen, das eine Vergiftung des Katalysators und damit ebenfalls dessen Deaktivierung hervorruft.

Die beiden möglichen Reaktionswege zur Methanisierung sind durch die sogenannte Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Gl. 2.5) miteinander gekoppelt.

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \leftrightarrows \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2}, \quad \Delta H_0^R = -41{,}5\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.5}$$

Hierbei herrscht in der Literatur Uneinigkeit darüber, ob bei der $CO_2$-Methanisierung in einem ersten Schritt $CO_2$ durch Rückreaktion der sogenannten Retroshift-Reaktion (Rückreaktion der Gl. 2.5) zu CO umgewandelt wird, um anschließend ebenfalls in die CO-Methanisierung zu münden, oder ob die $CO_2$-Methanisierung nach Gl. 2.4 direkt abläuft [19, 35, 36].

Da die $CO_2$-Methanisierung von konkurrierenden Reaktionen begleitet wird, die je nach Temperatur und freier Reaktionsenthalpie der Hydrierung zu Methan vorgezogen werden, ist eine nähere Betrachtung der möglichen Reaktionen im relevanten Betriebsfenster durchaus sinnvoll. Abb. 2.6 gibt hierzu eine Übersicht:

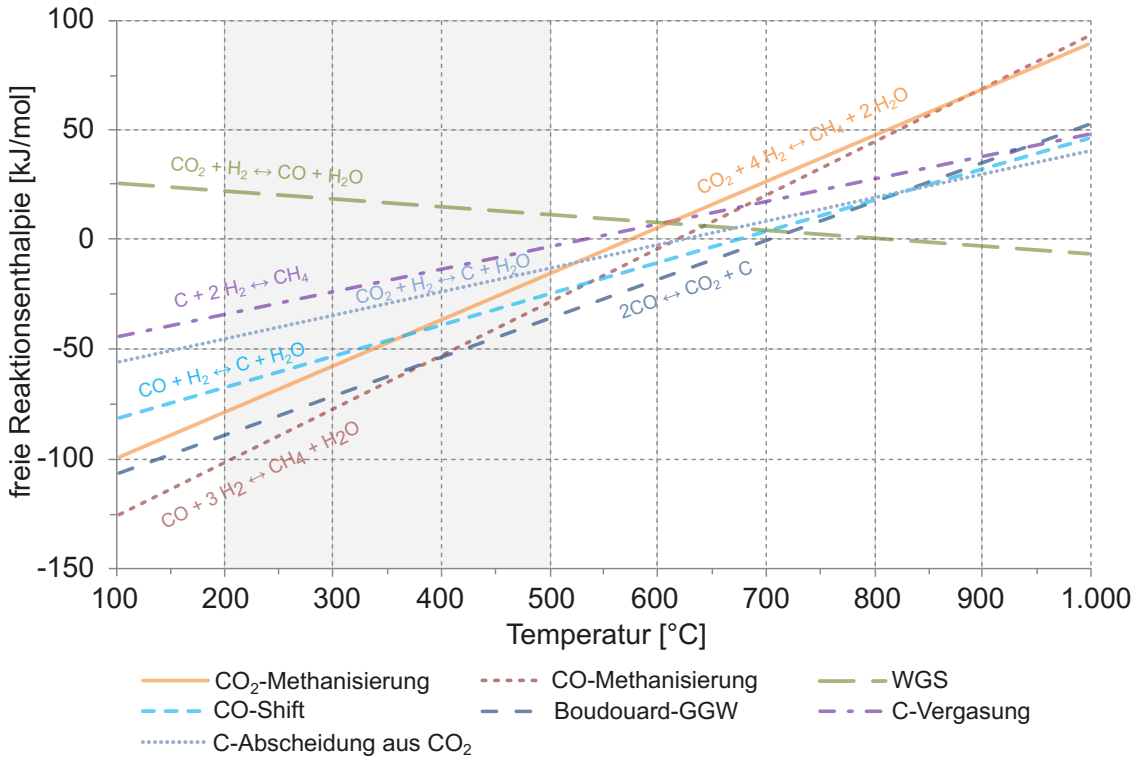



Abb. 2.6: Ellingham-Diagramm für die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie relevanter Reaktionen für die Methanisierung in Abhängigkeit der Temperatur, nach Sophiana et al. und Biegger [18, 37].

Der graue Bereich beschreibt die Reaktionsbedingungen für den Sabatier-Prozess und deutet auf das für die Arbeit relevante Betriebsfenster hin. Tatsächlich wird die CO-Methanisierung der Methanerzeugung über $CO_2$ in diesem Bereich bevorzugt, da die Reaktionsenthalpie hierfür niedriger ist und erst bei Temperaturen über 750 °C energetisch ungünstiger wird. Eine rein thermodynamische Betrachtung reicht jedoch nicht völlig aus, um die ablaufenden Reaktionen bei der $CO_2$-Methanisierung vollständig zu erfassen. Die Wahl des Katalysatortyps und -materials kann zur Bildung thermodynamisch ungünstiger Intermediate führen, die unerwünschte Nebenreaktionen zur Folge haben. Eine Retroshift-Reaktion ist zumindest nach Ansicht des Diagramms weniger wahrscheinlich, dennoch können in den meisten Reaktionen CO-Intermediate gebildet werden, die über CO-Shift oder Boudouard-Gleichgewicht zu Kohlenstoff reagieren können. Bei Temperaturen nahe 500 °C kann es insbesondere in Folge der Disproportionierung von $CO_2$ bei der Boudouard-Reaktion zur Bildung von festem Kohlenstoff kommen, die für die Synthesereaktion nicht unerheblich sind. Gerade durch diese Bildung können Kohlenstoffablagerungen auf dem

Katalysator entstehen, deren verheerender Einfluss im Späteren noch näher diskutiert wird.

Mills und Steffgen haben in ihrer Arbeit die möglichen Reaktionsmechanismen der CO- und $CO_2$-Methanisierung diskutiert [38]. Die Literatur ist sich weitestgehend einig, dass $CO_2$ zunächst zu CO reduziert wird und unter anschließender Dissoziation von adsorbiertem Kohlenstoff stufenweise zu Methan hydriert [39–49].

Der bevorzugte Reaktionsmechanismus für die $CO_2$-Methanisierung bei Ni-Katalysatoren gestaltet sich wie folgt [48]:

$$\mathrm{CO}_{2ads} \rightleftharpoons \mathrm{CO}_{ads} + \mathrm{O}_{ads} \tag{2.6}$$

$$\mathrm{CO}_{ads} \rightleftharpoons \mathrm{C}_{ads} + \mathrm{O}_{ads} \tag{2.7}$$

$$2\mathrm{CO}_{ads} \rightleftharpoons \mathrm{C}_{ads} + \mathrm{CO}_{2ads} \tag{2.8}$$

$$\mathrm{C}_{ads} + \mathrm{H}_{ads} \rightleftharpoons \mathrm{CH}_{ads} \tag{2.9}$$

$$\mathrm{CH}_{ads} + \mathrm{H}_{ads} \rightleftharpoons \mathrm{CH}_{2ads} \tag{2.10}$$

$$\mathrm{CH}_{2ads} + 2\mathrm{H}_{ads} \rightleftharpoons \mathrm{CH}_{4(g)} \tag{2.11}$$

Alternativ ist nach den Autoren Marwood et al. die $CO_2$-Methanisierung über die Bildung von Formiaten denkbar [50]. In der Literatur wird mehrfach die Hydrierung von adsorbiertem Kohlenstoff auf der Feststoffoberfläche (Gl. 2.9) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgemacht. Jedoch weisen sowohl die Autoren Weatherbee et al. als auch Wang et al. darauf hin, dass die CO-Dissoziation (Gl. 2.7) geschwindigkeitslimitierend sein könnte [39, 48].

Die Hydrierung von Kohlenstoffoxiden zu Methan ist stark exotherm und wirkt sich volumenreduzierend aus, was sich als äußerst problematisch für einen dynamischen und schädigungsfreien Betrieb erweisen kann. Nach dem Prinzip von Le Chatelier sind für die Methanisierungsreaktionen hohe Drücke bei niedrigen Betriebstemperaturen zu bevorzugen [35, 39, 45–48]. Im Rahmen des PtG-Verfahrens steht daher die effiziente Erzeugung einer hohen $CH_4$-Konzentration im Produktgas bei optimalen Betriebs- und Reaktionsbedingungen im Vordergrund. Um einen möglichst hohen Umsatz erzielen zu können, ist die erreichbare Methanausbeute im Produktgas in Abhängigkeit der Betriebstemperatur und des Betriebsdrucks bei der $CO_2$-Methanisierung von besonderem Interesse. Veranschaulicht wird dieser Zusammenhang in Abb. 2.7.

Damit Biogas, insbesondere aus regenerativen Quellen, in das öffentliche Gasnetz eingespeist werden darf, muss dessen Beschaffenheit den Anforderungen der Arbeitsblätter des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches (DVGW) genügen; die Regularien der Arbeitsblätter G260, G262 und G685 sind hierfür bindend, die für die Erzeugung eines Austauschgases einen Methangehalt von mindestens 95 vol.-% vorschreiben. Methanausbeuten in dieser Bandbreite sind sowohl bei niedrigen Temperaturen als auch niedrigen Betriebsdrücken in der Theorie möglich, wenn auch technisch schwierig umsetzbar aufgrund der dabei vorherrschenden langsamen Reaktionskinetik [19, 35, 51]. So könnte eine hohe Katalysatorbelastung bei gleichzeitig niedriger Verweilzeit realisiert werden.

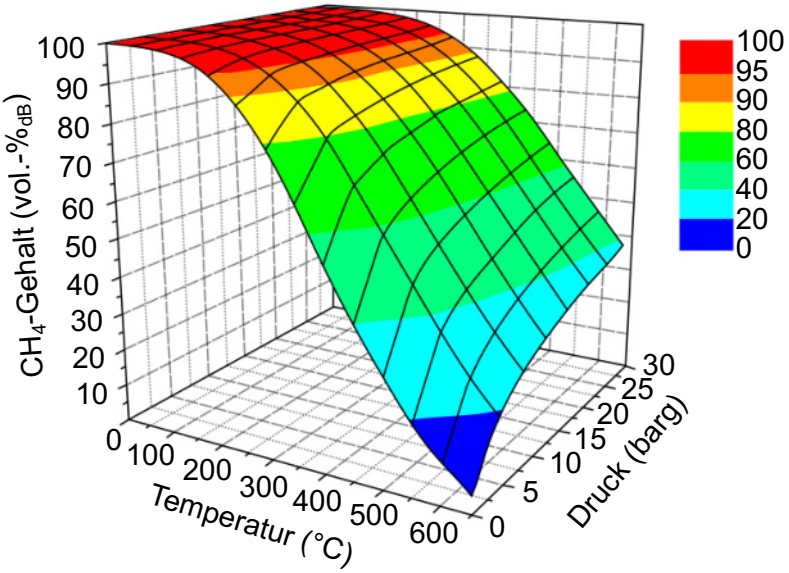



Abb. 2.7: Gleichgewichtszustände für die Methanausbeute (db = dry basis) als Funktion der Temperatur und des Drucks (in barg). Zusammensetzung Eduktgas: 80 vol.-% $H_2$; 20 vol.-% $CO_2$, adaptiert nach Schmidt et al. [19].

Die Katalysatorbelastung versteht sich als das Reaktandenvolumen, das pro Zeiteinheit durch eine Katalysatorschüttung geleitet wird. Das Reaktandenvolumen wird in diesem Kontext häufig als spezifische Größe, bezogen auf die Katalysatormasse oder das Katalysatorvolumen zur Normierung, angegeben. Hohe Werte bedeuten eine gute Ausnutzung der Katalysatorschüttung bzw. eine hohe Leistung des Katalysators bei niedrigen Katalysatormengen. Die Verweil- oder auch Kontaktzeit des Katalysators ist der Kehrwert der Katalysatorbelastung [52].

## 2.5 Katalysatorkenngrößen

Katalysatoren werden zur Erwägung für den industriellen Betrieb im Wesentlichen nach drei Kriterien beurteilt [53] :

- Aktivität
- Selektivität
- Langzeitstabilität

Die **Aktivität** $a$ eines Katalysators ist von einer Reihe von Eigenschaften abhängig und daher ein weitgefasster Katalysatorleistungsindex. Sie beschreibt, wie schnell ein oder mehrere Edukte in Anwesenheit des Katalysators zu Produkten umgesetzt werden können und hängt unter anderem von der Reaktionsgeschwindigkeit, dessen Geschwindigkeitskonstante k und der Aktivierungsenergie $E_A$ für die Reaktion ab. Da diese Größen oft nur schwierig bzw. mit großem Aufwand bestimmt werden können, werden für praktische Anwendungen meist Ersatzgrößen zur Beurteilung der Katalysatoraktivität herangezogen. In den häufigsten Fällen werden Aktivitätskenngrößen wie die Umsatzrate in Abhängigkeit der Temperatur und Raumgeschwindigkeit (GHSV) oder die Raumzeitausbeute (RZA, engl. „space time yield“) betrachtet

[53, 54].

Der Umsatz $U_i$ (Gl. 2.12) eines Materials $i$ gibt das Verhältnis an, zu dem ein bestimmter Stoff zu einem beliebigen Produkt umgesetzt wurde. Als Bezugsgröße wird stets die limitierende Komponente betrachtet, bei einem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte ist die Auswahl beliebig [55].

$$U_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}}. \tag{2.12}$$

Die Raumgeschwindigkeit ist eine spezifische Kenngröße für die Katalysatorbelastung und berechnet sich aus dem Verhältnis des zugeführten Normvolumenstroms $\dot{V}^0$ zum gesamten Katalysatorvolumen oder wahlweise zur Katalysatormasse. Bei der Berechnung werden Normbedingungen vorausgesetzt, daher ist diese Kenngröße bei variablen Betriebsdrücken, Verweilzeiten oder Strömungsgeschwindigkeiten nur bedingt geeignet [53].

$$GHSV = \frac{\dot{V}^0}{V_{cat}}. \tag{2.13}$$

Für den Vergleich der Katalysatoraktivität kommt allerdings wie erwähnt eine weitere wichtige Kenngröße in Frage. Die Raumzeitausbeute beschreibt die Bildung einer Produktmenge bezogen auf Katalysatorvolumen und Zeit. Die Berechnung der RZA erlaubt einen direkten Vergleich verschiedener Reaktorbauformen und macht so eine Beurteilung des Katalysators möglich [53, 54].

$$RZA = \frac{n_i}{V_{cat} \cdot t} = \frac{\dot{n}_i}{V_{cat}}. \tag{2.14}$$

Ebenfalls von entscheidender Bedeutung ist die Berechnung der Ausbeute $A_i$ bei der Reaktion, die das Verhältnis von tatsächlich erzeugter Produktstoffmenge zu theoretisch maximal möglicher Stoffmenge beschreibt.

$$A_i = \frac{n_i - n_{i,0}}{V_{cat} \cdot t}. \tag{2.15}$$

Zwar ist die bereits diskutierte Aktivität ein wichtiges Merkmal zur Beurteilung der Katalysatorleistungsfähigkeit, demgegenüber wird aber die Selektivität $S$ eines Katalysators für eine bestimmte Reaktion als Kenngröße meist sogar noch bevorzugt, da die Reinheit eines gewünschten Produktes gegenüber einer maximalen Umsatzrate in den meisten Fällen Vorrang hat.

Die **Selektivität** bezeichnet die Fähigkeit eines Katalysators, eine bestimmte Reaktion zu begünstigen, wenn zwischen den Reaktanden mehrere Reaktionspfade thermodynamisch möglich sind und wird als Verhältnis zwischen gebildeter Menge an Zwischenprodukten zur umgesetzten Menge eines Reaktanden definiert [56].

$$S = \frac{n_i - n_0}{n_{k,0} - n_k} = \frac{A_i}{U_i}. \tag{2.16}$$

Auch wenn ein Katalysator über eine hohe Aktivität und Selektivität für eine bestimmte Reaktion verfügen sollte, sind diese schlussendlich wenig nutzbringend, wenn der Katalysator diese Vorteile nicht über einen langen Zeitraum aufrechterhalten kann. Daher ist die **Langzeitstabilität** eine ebenso essentielle Katalysatoreigenschaft. Meist geht sie mit dem Deaktivierungsverhalten von Katalysatoren durch Vergiftung, Versinterung oder thermischer und mechanischer Beanspruchung durch Abrieb einher. Auch wenn eine Regeneration des Katalysators grundsätzlich möglich ist, ist die Anfälligkeit für Deaktivierungserscheinungen ein wichtiges Indiz für dessen Langlebigkeit, da selbst nach Reaktivierung nicht

das ursprüngliche Potential wiederhergestellt werden kann. Sobald der Katalysator seine Lebensdauer überschritten hat, muss er ausgewechselt werden, wodurch u. U. hohe Rüstzeiten, im schlimmsten Fall Produktionsstillstand und damit verbunden hohe Kosten entstehen. Daher ist eine hohe Langzeitstabilität von besonderem Interesse für Betriebe, da der Katalysator so über einen langen Zeitraum zum Einsatz kommt und den Katalyseprozess dadurch wirtschaftlich gestaltet [53]. Eine Beurteilung der Rangreihenfolge dieser drei Katalysatorfunktionen ist schwierig und obliegt meist einer fundierten Einschätzung der Industriebetriebe selbst. In der Regel wird aber der Selektivität die höchste Priorität eingeräumt, gefolgt von einer hohen Langzeitstabilität und einer möglichst hohen Aktivität, die nicht immer kosteneffizient erreicht werden kann [53].

## 2.6 Berechnung des chemischen Gleichgewichts

Das chemische Gleichgewicht einer Reaktion ist insbesondere für die Katalyseforschung von besonderem Interesse, da die Kenntnis der Gleichgewichtslage Aufschluss über die maximal umsetzbare Produktmenge gibt. Während der Katalysator also die Reaktionskinetik entscheidend zu beeinflussen vermag, kann durch Anpassung der Reaktionsbedingungen die Lage des Gleichgewichtsumsatzes verschoben werden. Daher befasst sich dieser Abschnitt mit der Ermittlung des chemischen Gleichgewichts am Beispiel der Sabatier-Reaktion, die für diese Arbeit eine zentrale Rolle spielt.

Die Gleichgewichtskonstante $K_{eq}$ kann durch thermodynamische Zustandsgrößen berechnet werden. Als Ausgangspunkt dient die Van´t-Hoff´sche Regel, die den Zusammenhang zwischen der Lage des Gleichgewichts und der korrespondierenden Temperatur bei isobaren Bedingungen herstellt. Für die Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion und der Änderung der freien Enthalpie $\Delta_R G^\theta$ bei Standardbedingungen herrscht demzufolge die Beziehung:

$$ln(K) = -\frac{\Delta_R G^\theta}{RT}. \tag{2.17}$$

Durch die Legendre-Transformation der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann die Gibbs-Energie $\Delta_R G^\theta$ mit der Enthalpieänderung $\Delta H^\theta$, der Temperatur $T$ und Änderung der Reaktionsentropie, $\Delta S^\theta$, verknüpft werden:

$$\Delta_R G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta. \tag{2.18}$$

Mit Hilfe der sogenannten Shomate-Gleichungen können für die an der Reaktion beteiligten Stoffe die Wärmekapazität wie auch die Abweichung von der Standardenthalpie bei Raumtemperatur und die Entropie berechnet werden:

$$C_p^0 = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + \frac{E}{t^2} \quad \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K\,mol}}\right]. \tag{2.19}$$

$$dH^0 = H^0 - H^0_{298,15K} = At + \frac{Bt^2}{2} + \frac{Ct^3}{3} + \frac{Dt^4}{4} - \frac{E}{t} \quad \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]. \tag{2.20}$$

$$S^0 = Aln(t) + Bt + \frac{Ct^2}{2} + \frac{Dt^3}{3} - \frac{E}{2t^2} + G. \tag{2.21}$$

mit $t = \frac{T(K)}{1000}$

Über die Datenbank NIST können die Koeffizienten A bis G für ein definiertes Temperaturintervall ermittelt werden; eine Übersicht der Koeffizienten kann dem Anhang A2 entnommen werden [57]. Die Wahl der Koeffizienten erlaubt anschließend die Berechnung der freien Enthalpie für die Sabatier-Reaktion wie folgt:

$$\Delta H^{\theta}(t) = \Delta H^{0}_{298,15K} + dH_{CH_4} + 2dH_{H_2O} - dH_{CO_2} - 4dH_{H_2} \tag{2.22}$$

$$\Delta S^{\theta}(t) = S^{0}_{CH_4} + 2S^{0}_{H_2O} - S^{0}_{CO_2} - 4S^{0}_{H_2} \tag{2.23}$$

$$\Delta_R G^{\theta}(T) = \Delta H^{\theta}(t) - T\frac{\Delta S^{\theta}(t)}{1000} \tag{2.24}$$

Der kritische Gültigkeitsbereich aller Koeffizienten erstreckt sich zwischen 500 K und 1.000 K, hierdurch kann für dieses Temperaturintervall eine Korrelation zwischen der Änderung der Reaktionsenthalpie und der freien Standardenthalpie mit der Temperatur geschaffen werden.

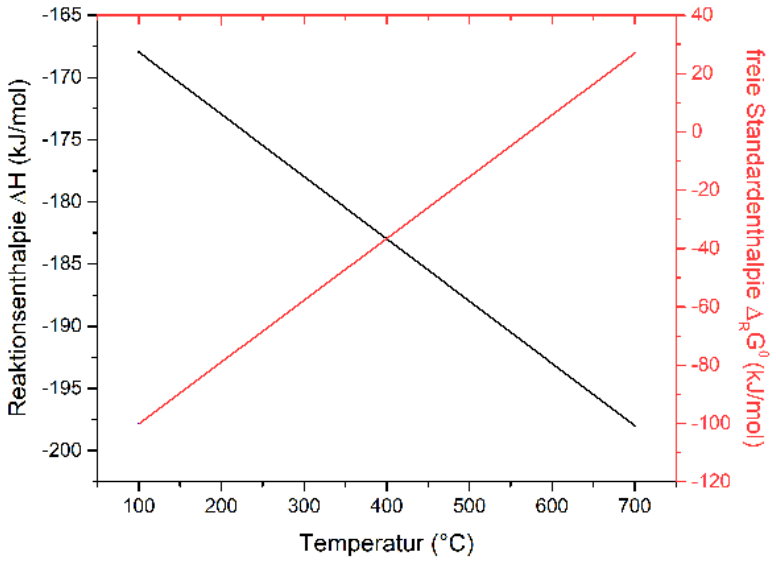



Abb. 2.8: Auftragung der Reaktionsenthalpie sowie der freien Standardenthalpie für die Sabatier-Reaktion.

Wie in Abb. 2.8 verdeutlicht, sinkt die Reaktionsenthalpieänderung der Sabatier-Reaktion mit zunehmender Temperatur, womit die Betriebstemperatur für die Reaktion einen Schlüsselparameter darstellt. Gleichzeitig steigt die freie Standardenthalpie mit zunehmender Temperatur und läuft bei rd. 600 °C gegen 0, wodurch in diesem Temperaturbereich ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion vermutet werden kann. Damit dürfte hier ein Gleichgewichtsumsatz von ca. 50 % erwartet werden.

Gao et al. betrachteten in ihrer Arbeit den Gleichgewichtsumsatz wie auch die $CH_4$-Selektivität und -Ausbeute für die CO- und $CO_2$-Methanisierung unter Berücksichtigung aller potentiell auftretenden Nebenreaktionen mit besonderem Augenmerk auf die Minimierung der Gibbs-Energie [58, 59]. Die von Gao et al. berechneten $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Ausbeuten für die Methanisierung von $CO_2$ wurden mit den in dieser Arbeit berechneten Werten auf Basis der oben aufgeführten Koeffizienten der NIST-Datenbank abgeglichen und in Abb. 2.9 geplottet:

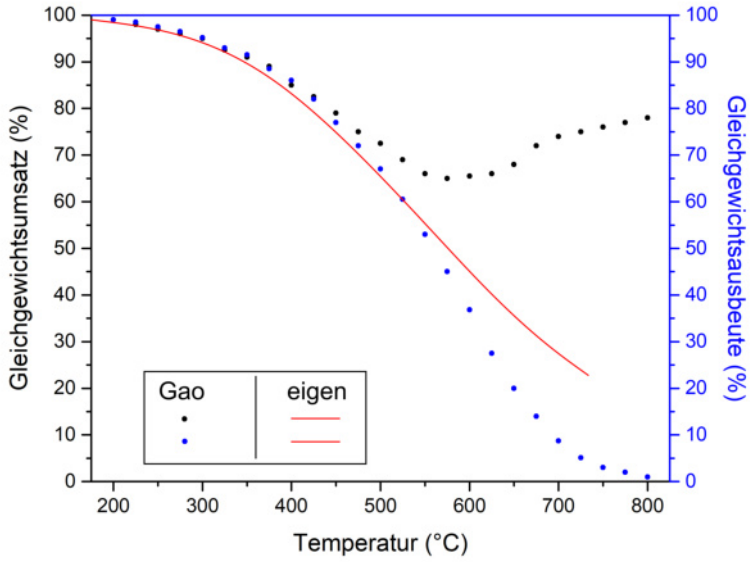



Abb. 2.9: Gleichgewichtsumsatz und -ausbeute gemäß der Autoren Gao et al. und Vergleich mit eigener Modellberechnung, jeweils für einen Druck von 1 bar [58, 59].

Ab einer Temperatur von 500 °C weichen die berechneten Verläufe für Umsatz und Ausbeute von den vorhergesagten Werten der Autoren Gao et al. deutlich ab. Die Autoren vermuten, dass bei Temperaturen oberhalb von 600 °C eine Umkehr der Wasser-Gas-Shift-Reaktion stattfindet, die eine zusätzliche Quelle für den $CO_2$-Verbrauch darstellt und damit eine gesteigerte $CO_2$-Umsatzbilanz zur Folge hat. Die Berechnungen der $CH_4$-Ausbeute in dieser Arbeit zeigen weitestgehend Einigkeit mit den von Gao et al. ermittelten Werten [58].

## 2.7 Auswahl der katalytischen Materialien

Für die heterogen katalysierte Methansynthese stehen eine Reihe verschiedener Materialien zur Verfügung [60–63]. Die richtige Wahl hängt insbesondere von der Aktivität und Selektivität der verfügbaren Materialien ab, häufig werden daher Übergangsmetalle der 8. bis 10. Nebengruppe verwendet, dennoch sind nicht alle Kandidaten in gleichem Maße geeignet [38, 64]. Dace et al. stellen Katalysatoren auf Basis von Ruthenium, Kobalt und Kupfer gegenüber und favorisieren hierbei klar die rutheniumbasierte Option [65].

| 7<br>VII B | 8<br>VIII | 9<br>VIII | 10<br>VIII | 11<br>I B |
|---|---|---|---|---|
| 25<br>Mn | 26<br>Fe | 27<br>Co | **28**<br>**Ni** | 29<br>Cu |
| 43<br>Tc | **44**<br>**Ru** | 45<br>Rh | 46<br>Pd | 47<br>Ag |
| 75<br>Re | 76<br>Os | 77<br>Ir | 78<br>Pt | 79<br>Au |
| 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt | 110<br>Ds | 111<br>Rg |

Abb. 2.10: Katalytische Aktivkomponenten für die chemische Methanisierung nach Dace et al. [65].

In diesem Einsatzfeld wird Nickel aufgrund seines guten Preis-Leistungs-Verhältnisses am häufigsten als Aktivkomponente für Katalysatoren verwendet, jedoch sind im Allgemeinen auf Metalloxiden dispergierte Übergangsmetalle wie Eisen oder Kobalt Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Bligaard et al. liefern hierzu eine gute Übersicht zum Vergleich verschiedener Reaktionsenergien für die dissoziative CO-Adsorption bei einer Temperatur von 550 K, dargestellt in Abb. 2.11 [66].

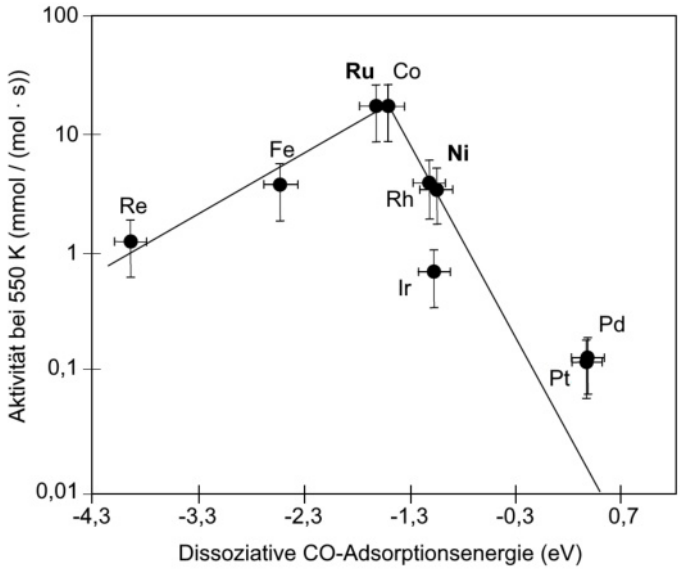



Abb. 2.11: Aktivitäten verschiedener geträgerter Übergangsmetall-Katalysatoren in Abhängigkeit der Reaktionsenergie für die dissoziative Kohlenmonoxid- Chemisorption nach Bligaard et al. [66].

Im oben abgebildeten Vulkan-Plot ist die Aktivität verschiedener Übergangsmetalle, abhängig zur dissoziativen Kohlenmonoxid-Chemisorption sichtbar, die eine Grundvoraussetzung für die katalytische Aktivität darstellt.

Trotz einer Vielzahl geeigneter Materialien wird derzeit dennoch vorwiegend Nickel eingesetzt, da es nicht nur eine hohe Aktivität und Selektivität zu Methan aufweist, sondern wie bereits erwähnt auch ein gutes Preis-Leistungs-Verhältnis bietet [67].

Als Katalysatormaterialien kommen neben Nickel (Ni) Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh) oder Kobalt (Co)

und Eisen (Fe) in Frage, Nickel ist aber insbesondere wegen seiner Methanselektivität den Alternativen eindeutig vorzuziehen [19, 68]. Aktivität und Selektivität wiederum hängen stark von der Nickelbeladung, der Zusammensetzung des Trägers, der Partikelgröße der katalytischen Aktivkomponente und den Metall-Träger-Wechsel-wirkungen, in der Fachliteratur auch als „Strong Metal Support Interaction“ (SMSI) bekannt, ab. Letzteres beschreibt vor allem den Einfluss des Trägers auf die elektronische Struktur des katalytischen Materials. In der vorliegenden Arbeit kommt mit der Verwendung von Schaumkeramiken ein weiterer Einflussfaktor auf die Aktivität und das Adsorptionsverhalten hinzu, da durch die SMSI zusätzliche Reaktionswege denkbar sind.

Tabelle 2.1 fasst einige interessante Kennwerte der prominentesten Katalysatortypen wie Umsatz, Selektivität oder Temperaturfenster zusammen [65]:

| Katalysator | Optimales $\Delta T$ [°C] | $CO_x$-Umsatz [%] | $CH_4$-Selektivität [%] | Katalysatorgifte |
|---|---|---|---|---|
| Ni-basiert | 200-350 | 60-92 | 80-100 | S, K, As, Cl |
| Ru-basiert | 250-450 | 50-95 | 70-100 | S, K, As |
| Co-basiert | 250-300 | 15-51 | 78-100 | S |

Tab. 2.1: Kennwerte einiger metallbasierter Katalysatoren nach Dace et al. [65].

### 2.7.1 Einfluss auf Sorptionsverhalten und Reaktionskinetik

Zum besseren Verständnis des Vulkan-Diagramms in Abb. 2.11 ist die Frage nach dem zugrundeliegenden Chemisorptionsmechanismus bei der Katalyse entscheidend. Für die Methanisierung, insbesondere für die Umsetzung der Kohlenstoffoxide, spielt die Austrittsarbeit des katalytisch aktiven Metalls eine Schlüsselrolle. Sie beschreibt die notwendige Energie, um ein Valenzelektron aus der äußeren Metallschale herauszulösen und so einen Ladungstransfer vom Metall zum chemisorbierten Molekül überhaupt ermöglichen zu können. Eine hohe Austrittsarbeit führt daher (statistisch) nur zu einem geringen Ladungsaustausch. Am Beispiel der CO-Chemisorption lässt sich dieser Zusammenhang entlang der Reihe des 3d-Blocks im Periodensystem veranschaulichen. In dieser Serie steigt die Austrittsarbeit systematisch mit höherer Ordnungszahl, für Ni beträgt diese rd. 5 eV. Bei Elementen mit vergleichsweise niedriger Ordnungszahl und somit niedrigerer Austrittsarbeit chemisorbieren CO-Moleküle dissoziativ, für Elemente mit höherer Austrittsarbeit molekular. Entscheidend hierfür ist die energetische Lage des d-Orbitals des Metalls im Vergleich zum antibindenden CO-$2\pi^*$-Orbital; liegt das d-Orbital der Metalloberfläche oberhalb des CO-$\pi^*$-Orbitals, so wandern Elektronen beim Ladungstransfer auch in das antibindende Orbital und begünstigen eine Dissoziation. Mit zunehmender Valenzelektronenzahl sinkt das Energieniveau des metallischen d-Orbitals sogar unterhalb des CO-$\pi^*$-Orbital-Energieniveaus (wie im Falle von Nickel), wodurch eine molekulare Chemisorption bzw. Bindung bevorzugt wird [69].

Ebenso wichtig ist die Betrachtung der Reaktionskinetik, vor allem mit Hinblick auf die mechanistischen Aspekte nickelbasierter Systeme. So sind aus wirtschaftlicher Sicht Änderungen an etablierten Nickel-Katalysator-systemen nur mit einer deutlichen Verbesserung im Bereich der katalytischen Aktivität rechtzufertigen. Die Autoren Weatherbee et al. haben hierzu in ihrer Studie im Jahr 1982 bereits Langmuir-Hinshelwood-Gleichungen für die Geschwindigkeitsraten des Systems $Ni/SiO_2$ unter vordefinierten Bedingungen bei Temperaturen zwischen 250 - 350 °C formuliert, die am häufigsten Anwendung

zur Erklärung der Reaktionskinetik in heterogen katalysierten Reaktionen finden [39]. Xu und Froment beschrieben die inhärente Kinetik der Dampfreformierung, $CO_2$-Methanisierung und Reverse-Wasser-Gas-Shift-Reaktion für das System $Ni/MgAl_2O_4$; das Reaktionsschema lässt sich jedoch in allgemeiner Form auf andere nickelbasierte Systeme übertragen und erlaubt ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen [70]. Neben einer Einstellung der Reaktionskinetik durch Partialdrücke, Temperaturen oder Raumgeschwindigkeiten spielt auch die Materialwahl selbst eine entscheidende Rolle.

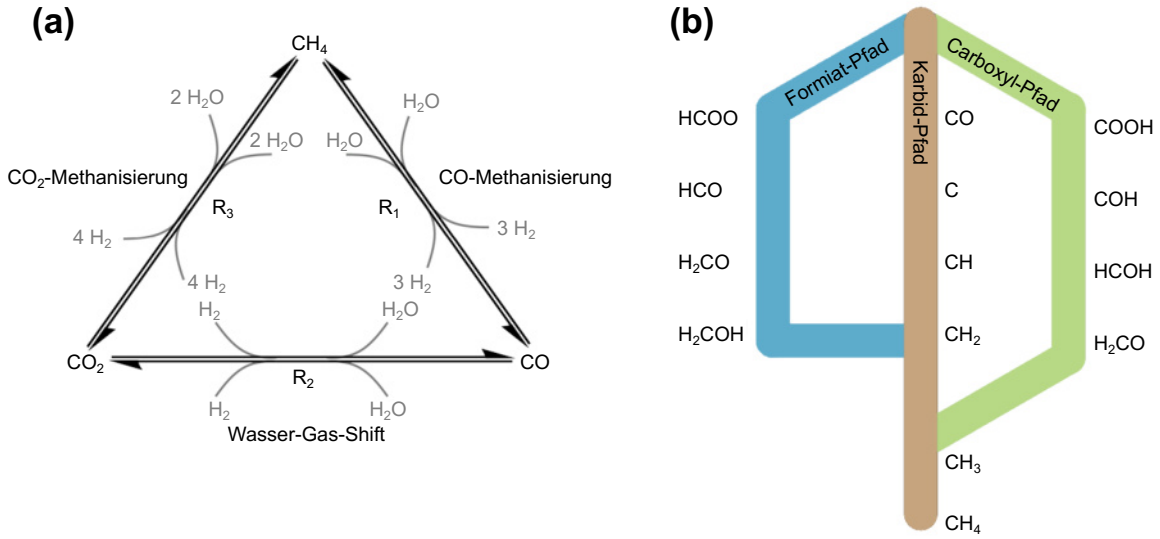



Abb. 2.12: (a) Detailliertes Schema zur intrinsischen Kinetik der Dampfreformierung, $CO_2$-Methanisierung und RWGS-Reaktion, nach Xu und Froment [70], (b) Mögliche Reaktionspfade für die $CO_2$-Methanisierung nach Vogt et al. [30].

Tatsächlich lässt sich eine Abhängigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Anzahl der besetzen Zustände im d-Band des korrespondierenden Metalls erkennen. Die Vulkankurve (Abb. 2.11) illustriert die maximale Aktivität der 3d-Übergangsmetalle für die Hydrierung von CO zu Methan und deutet auf Ruthenium und Kobalt als besonders geeignete Kandidaten hin, die über die für diese Reaktion optimale Bandlücke verfügen. Hierdurch kann auch eine Erklärung für die vorteilhaften Effekte auf die Methanisierungsaktivität durch Zulegieren verschiedener Metalle gefunden werden. Würden durch Zulegieren eines „elektronenreichen“ Metalls mit bspw. vollständig besetztem d-Band mögliche Zustände zur Auffüllung des d-Bandes des Grundmaterials verringert, so kann vermutet werden, dass die katalytische Aktivität herabgesenkt würde [52].

### 2.7.2 Einfluss der Trägerpaarung

Weit verbreitet sind Materialpaarungen mit Oxidkeramiken als Träger wie bspw. $\gamma$-$Al_2O_3$, $ZrO_2$, $CeO_2$, $TiO_2$ oder $SiO_2$ mit hohen spezifischen Oberflächen, auf denen Nickel hoch dispergiert in Partikelgrößen zwischen 1 und 100 nm vorliegt, jedoch werden auch Pulverschüttungen ohne Trägermaterial eingesetzt [61, 71–75].

Als Trägermaterial kommen verschiedene Metalloxide in Frage, deren Eignung hauptsächlich von der Kombination mit dem jeweiligen katalytischen Aktivmaterial abhängt [39–42, 76–82]. Eine Liste der

handelsüblichen Träger umfasst unter anderem $Al_2O_3$, $TiO_2$, $SiO_2$, $ZrO_2$, $CeO_2$, $Y_2O_3$ sowie Zeolithe. Am häufigsten findet $Al_2O_3$ als Trägermaterial Anwendung. Einige Untersuchungen am System $Ni/Al_2O_3$ konnten nachweisen, dass die katalytischen Eigenschaften dieser Kombination durch gezielte Dotierung mit Titan verbessert werden. Vermutet wird, dass dafür ein Elektronenaustausch zwischen TiOx-Spezies und Nickelatomen ursächlich ist [83, 84].

Die Autoren Muroyama et al. haben Nickel-Katalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien (neben $Al_2O_3$ auch bspw. $Y_2O_3$, $ZrO_2$ und $CeO_2$) untersucht, um den Einfluss des Trägers auf die katalytischen Eigenschaften im Kontext der $CO_2$-Methanisierung herauszuarbeiten. Sie fanden heraus, dass das Desorptionsverhalten von $CO_2$ massiv durch die Wahl des Trägers beeinflusst wird [77]. Für das System $Ni/Al_2O_3$ sind über eine weite Temperaturspanne hohe Desorptionsraten möglich, während für die meisten anderen Oxidkeramiken nur niedrige Raten zu verzeichnen waren.

Hu et al. zeigten in ihrer Forschungsarbeit, ebenfalls am System $Ni/Al_2O_3$, dass im Falle einer Nickelbeladung von unter 10 % drei verschiedene katalytische Aktivkomponenten koexistieren, die durch Reduktion verschiedener Nickelverbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen erzeugt werden können. Besonders interessant ist, dass die gewonnenen Phasen unterschiedliche Aktivitäten für die CO- und $CO_2$-Methanisierung aufweisen [85].

Zhou et al. wie auch Ren et al. konnten den enormen Einfluss der kristallographischen Orientierung der Aktivkomponenten auf die Katalysatoraktivität bei der $CO_2$-Methanisierung nachweisen. Die Arbeiten bestätigen die Strukturensibilität der verwendeten Ni-$TiO_2$-Katalysatoren und zeigen, dass Nickelkristallite mit (111)-Facetten eine besonders hohe Aktivität und Selektivität für Methan bei Temperaturen von 350 °C aufweisen. Diese Erkenntnis deckt sich auch mit den Ergebnissen der Autoren Qin et al., die feststellten, dass amorphes Nickeloxid nach Reduktion zu Nickel eine deutlich gesteigerte Aktivität in der Methanumsetzung aufgrund seiner schwächeren Wechselwirkung mit dem Träger zeigt. Auch Martins et al. wiesen am Beispiel von Palladium-Partikeln (Pd) nach, dass die katalytische Aktivität wie auch Selektivität in großem Maße von der Orientierung der Facetten und damit auch indirekt von der mittleren Koordinationszahl abhängt [49, 86–88].

Neben der kristallographischen Orientierung spielt vor allem auch die Nickelbeladung eine zentrale Rolle. So fanden Aksoylu et al. für das System $Ni/Al_2O_3$ heraus, dass die Methanisierungsaktivität neben der Kristallstruktur auch entscheidend vom Metallgehalt abhängt [89]. Tatsächlich geht eine höhere Konzentration an Nickel-Aktivkomponente nicht zwingend mit einer höheren Aktivität und Selektivität im Methanisierungsprozess einher. Zhang et al. hatten 2019 eine Studie zu Ni/ $\gamma$-$Al_2O_3$-Katalysatoren mit variablen Nickelbeladungen durchgeführt und konnten eine Reihe von vor- und nachteiligen Korrelationen feststellen. So neigt Nickel in höheren Konzentrationen verstärkt zu Agglomeration und starken Trägerwechselwirkungen. Besonders interessant ist der Einfluss der Nickelbeladung auf den Intermediatpfad während der Methanisierungsreaktion; bei niedrigen Nickelkonzentrationen auf der Trägeroberfläche wird die Retroshift-Reaktion bevorzugt, sodass Kohlenstoffdioxid zunächst zu Kohlenstoffmonoxidradikalen umgewandelt wird, während bei höheren Beladungen eine direkte $CO_2$-Methanisierung stattfindet. Die Autoren konnten für die Aktivität des Systems $Ni/Al_2O_3$ ein Optimum bei einer Nickelkonzentration von 25 % feststellen. Dennoch führten höhere Mengen an Nickel zu einer erhöhten katalytischen Effizienz durch eine gleichzeitige Unterdrückung von Nickelkarbonatbildungen (die zu einer Katalysatordeaktivierung führen würden) und Umsetzung karbonathaltiger Intermediate [90]. Ähnliche Ergebnisse

konnten die Autoren Garbarino et al. in ihren Forschungsarbeiten im gleichen Katalysator-Träger-System verzeichnen. Sie stellten fest, dass die katalytische Aktivität bei der Methanisierung die Anwesenheit von Nickelpartikeln erfordert, ebenfalls zeigten die Nickelkonzentrationen einen großen Einfluss auf die Intermediatroute bei der Kohlenstoffoxidumsetzung. Bei niedrigen Nickelkonzentrationen durch moderate Nickelpräkursorbeladung konnte eine hohe Methanselektivität ohne die Bildung von $CO^*$-Intermediaten beobachtet werden, während bei höheren Nickelbeladungen eine stärkere $CO^*$-Bildung registriert wurde. Zeitgleich führt nach Erkenntnis der Autoren eine hohe Nickelbeladung zu durchschnittlich gesteigerten Partikelgrößen im Vergleich zu niedrigeren Nickelkonzentrationen [79].

Abe et al. zeigten in ihrer Studie am Beispiel von Ruthenium (Ru), dass dieses Metall im Zusammenspiel mit $TiO_2$ die höchste Aktivität und Selektivität für die Methanisierung, verglichen zu anderen Metallen, aufweist. Der Umsatz lag für diese Kombination bei nahezu 100 % bei einer Temperatur von gerade einmal 160 °C und einer Beladung von nur 0,8 wt.-% [91]. Hervorzuheben ist in diesem Kontext, dass die Autoren für ihre Versuche Anatas-Pulver und nicht Rutil verwendeten. Ruthenium wurde in dieser $TiO_2$-Pulverschüttung in der Anatas-Modifikation über Magnetronsputtern hochdispers verteilt. Nichtsdestotrotz konnte auf diese Weise eine durchschnittliche Partikelgröße von nur 2,5 nm erzielt werden, einhergehend mit einer spezifischen Oberflächengröße von Ruthenium von 1,55 $m^2\,g_{cat}^{-1}$. Dies bestätigt, wie wichtig neben dem Versuchsaufbau, den Betriebsbedingungen und der Wahl des Katalysatormaterials auch der Dispersionsgrad, die kristallographische Struktur und Orientierung, die Partikelgröße der Aktivkomponente und die Wahl des Trägermaterials selbst sind.

### 2.7.3 Einfluss von Promotoren

Neben Anpassungen der Betriebsbedingungen lassen sich auch Änderungen am Katalysatormaterial selbst vornehmen. So kann eine Variation des Trägermaterials oder das Hinzufügen geeigneter Promotoren zu Verbesserungen in der Katalysatorleistung oder zu einer Verringerung von Deaktivierungserscheinungen führen. Battulga et al. fanden in einer Studie aus dem Jahr 2020 heraus, dass das Zulegieren von Eisen oder Kobalt zu einer deutlichen Verbesserung der katalytischen Eigenschaften bei der CO-Methanisierung im Niedertemperaturbereich (250 °C) führt [92]. Auch Tuxen et al. konnten den positiven Effekt von Kobalt in ihrer Arbeit bestätigen. Sie fanden heraus, dass der Adsorptions- und Dissoziationsgrad von Kohlenstoffmonoxid durch die Partikelgröße von Kobaltnanopartikeln gezielt gesteuert werden kann. Sie beobachteten, dass CO an kleinen Partikeln bevorzugt adsorbiert, während es bei großen Partikeln vermehrt dissoziiert [93].

Obwohl Eisen als alleiniges Katalysatoraktivmaterial in Bezug zur Methanisierung eher eine geringe Aktivität und Selektivität zeigt, eignet es sich dennoch hervorragend als Promotor in anderen Katalysatorsystemen. Hwang et al. untersuchten den Effekt von Promotoren beim Einsatz des $Ni/Al_2O_3$-Systems bei der Methanisierung und stellten fest, dass nach Untersuchung einer Reihe verschiedener Elemente (Fe, Co, Ce, La, Zr, Yt, Mg) Eisen den deutlichsten positiven Effekt hat [94, 95].

Lu et al. konnten den positiven Effekt von Eisen auf NiO-Partikel ebenfalls bestätigen. Unter Anwesenheit von Fe neigten die NiO-Nanopartikel in ihrer Untersuchung zu stärkerer Dispersion, wodurch letztlich ein größerer Teil der Nickelpartikel reduziert (aktiviert) werden konnte [96].

Iglesias et al. konnten Zirkon (Zr) eine besondere Rolle als Promotor im System $Ni/CeO_2$ zuordnen. So

verringerte ein Hinzufügen von Zr in die chemische Katalysatorformulierung die Basizität des Katalysators und verstärkte dessen Reduzierbarkeit, die die Aktivierung der Katalysatorplätze erleichtert [97].

Eine Modifikation des Katalysatormaterials durch Einbindung von Legierungselementen wie Zinn (Sn) kann im Falle von nickelhaltigen Katalysatoren die Bildungsrate von C-C-Bindungen reduzieren und so eine übermäßige Kohlenstoffablagerung auf der Oberfläche im Betrieb gezielt herabsenken [98, 99].

## 2.8 Deaktivierungsmechanismen in Nickelkatalysatoren

Neben den hervorragenden Eigenschaften nickelbasierter Katalysatoren für die Methanisierung kann es bei Reaktionen zwischen Nickel und kohlenstoffhaltigen Zwischenprodukten zu Schwierigkeiten im laufenden Betrieb kommen, die mit der Zeit zu einer Abnahme der Aktivität und Selektivität führen. Zahlreiche Studien konnten nachweisen, dass häufig bei längerem Einsatz dieser Katalysatoren unter Exposition kohlenstoffoxidhaltiger Gase Kohlenstoffabscheidungen auf der Katalysatoroberfläche entstehen, durch die es zu einer Blockierung der aktiven Katalysatoroberflächenplätze und damit zu einer zunehmenden Katalysatordeaktivierung kommt [100–103].

Um dem entgegenzuwirken, bestehen laut Literatur zwei Möglichkeiten; zum einen können die Reaktionsbedingungen verändert, zum anderen kann aber auch das $H_2/CO_2$-Verhältnis erhöht werden [104].

Eine Katalysatordeaktivierung wird meist durch folgende Ursachen ausgelöst:

- Ablagerung von Fremdstoffen, die die aktiven Plätze des Katalysators blockieren
- Vergiftung durch reaktive Stoffe, die ungewünschte Verbindungen mit der metallischen Aktivkomponente eingehen und diese so unbrauchbar machen
- Versinterung der Metallpartikel
- Verlust von Aktivkomponente an die Gasphase

Die Mechanismen werden in Abb. 2.13 schematisch dargestellt und geben eine bessere Vorstellung davon, warum diese Mechanismen so katalysatorschädigend sind [52]:

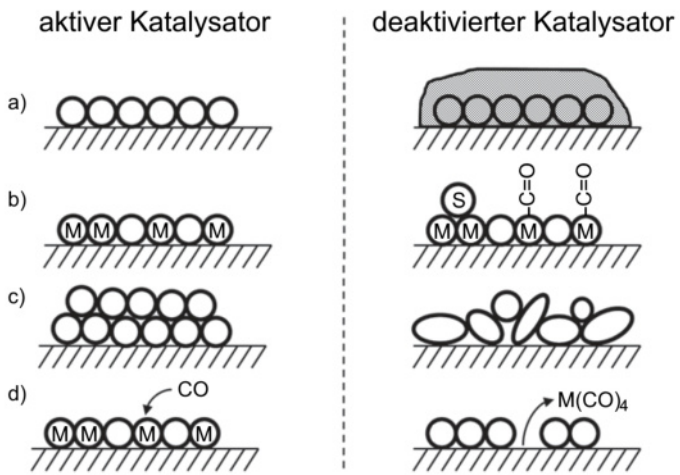



Abb. 2.13: Gängige Ursachen der Katalysatordeaktivierung nach Reschetilowski: Ablagerung/Blockierung (a), Vergiftung (b), Sintererscheinungen (c), Verlust über die Gasphase (d) [52].

Hochtemperaturversinterungen, Abscheidungen von festem Kohlenstoff oder die Entstehung von $[Ni(CO)_4](g)$ durch Nickeloxidation wie auch eine Schwefelvergiftung in Folge der Einspeisung schwefelhaltiger Eduktgase aus Biomasse führen zu einer Deaktivierung im Langzeitbetrieb von Nickelkatalysatoren [105–108]. Insbesondere die Verschwefelung stellt eine große Herausforderung dar, da eine Schwefelvergiftung nicht nur katalytisch aktive Stellen blockiert, sondern zusätzlich Sinterprozesse begünstigt und den Katalysator damit unbrauchbar macht [109]. Fouling durch Schwefel ist vor allem wegen seiner permanenten Schädigungseffekte so gefährlich, da die aktiven Zentren nach Schwefelanbindung irreversibel deaktiviert werden [105, 106].

Kohlenstoffablagerungen können durch eine unvollständige CO-Hydrierung hervorgerufen werden, die vor allem bei der $CO_2$-Methanisierung Beachtung finden müssen [71]. Auch mechanische Schädigungen durch Erosionsvorgänge können zu Porenverstopfungen und damit zu einer Blockade von Katalysatorplätzen führen. Die thermische Deaktivierung durch Versinterung bei hohen Temperaturen zeichnet sich durch Kristallwachstum oder teilweisem Auf- und Zusammenschmelzen von Stegen und Trägermaterial aus, die zu Porenkollaps führen können.

Zahlreiche Studien konnten die positiven Effekte nanoskalierter Metallpartikel für die heterogene Katalyse nachweisen. Bilden sich katalytische Nanostrukturen aus, so ist oftmals eine erhöhte Stabilität, Aktivität und auch Selektivität zu beobachten, die einen Reaktorbetrieb bei niedrigeren Temperaturen erlauben [110–113]. Auch wenn sich in Folge von Partikelgrößen im Nanobereich große spezifische Oberflächen einstellen, neigen diese in hohem Maße zu Versinterungen, daher ist eine präzise Temperaturkontrolle unerlässlich.

In der heterogenen Katalyse werden die Temperaturbereiche, ab denen es vermehrt zu Sinterprozessen kommt, häufig über die Konzepte nach Hüttig und Tammann abgeschätzt und berechnen sich wie in Gl. 2.25 und 2.26 [114]:

$$T^i_{Hüttig} = 0,3 \cdot T^i_M \quad \text{in [K]} \tag{2.25}$$

$$T^i_{Tammann} = 0,5 \cdot T^i_M \quad \text{in [K]} \tag{2.26}$$

Hierbei handelt es sich um homologe Temperaturen in Abhängigkeit des Schmelzpunktes der Metallkomponente $i$; steigt die Temperatur an, so sinkt der Abstand zum Schmelzpunkt der Komponente $i$. Bei Überschreiten der Hüttig-Temperatur kommt es zu vereinzelten Atombewegungen entlang struktureller Defekte, oberhalb der Tamman-Temperatur können ganze Cluster von Metallatomen mobilisiert werden, wodurch Feststoffdiffusion deutlich zunimmt. Mit einer Hüttig-Temperatur von rd. 437 °C ($T_{M,Ni}$ = 1455 °C) ist Nickel besonders anfällig für Sinterprozesse, da die meisten industriellen $CO_2$-Methanisierungsanlagen in einem Betriebstemperaturfenster zwischen 300 °C und 400 °C betrieben werden [115]. Interessanterweise schlagen die Autoren Gao et al. in einer Studie von 2012 vor, dass selbst bei einer Betriebstemperatur von 200 °C eine theoretische Methanausbeute nahe 100 % innerhalb der $CO_2$-Methanisierung möglich sei, wodurch der Gefahr einer frühzeitigen Versinterung vorgebeugt werden könnte [58].

Die Reaktionskinetik der Deaktivierung durch Sintereffekte wird in der Literatur über empirische Potenzgesetze wie folgt beschrieben:

$$\frac{da}{dt} = -k_D \cdot a^n \tag{2.27}$$

$$k_D = k_0 \cdot exp\left(\frac{-E_{A,d}}{RT}\right) \tag{2.28}$$

n beschreibt hierbei die Ordnung der Deaktivierung, $k_D$ stellt die Deaktivierungskonstante dar, die sich aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit über den Arrhenius-Ansatz beschreiben lässt. Die Aktivitätsabnahme, ausgedrückt durch die zeitliche Änderung der Aktivität in Gl. 2.27, deutet aufgrund des negativen Vorzeichens auf ein Gefälle hin.

Eine Studie von Barrientos zeigt die Abnahme der spezifischen Oberflächengröße für Ni/$\gamma$-$Al_2O_3$-Katalysatoren in Abhängigkeit der Betriebstemperatur über einen Langzeitbereich von bis zu 1.000 h für die CO-Me-thanisierung (Betriebsdruck 25 bar, $H_2$:CO = 9:1).

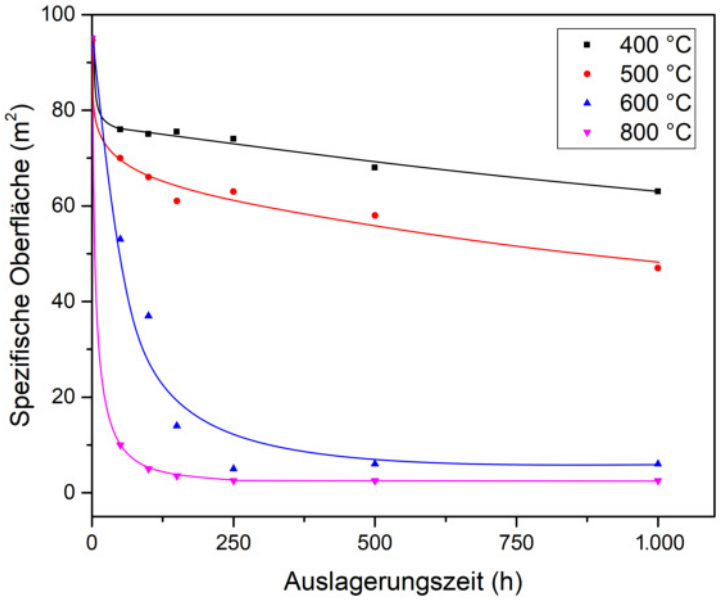



Abb. 2.14: Abfall der spezifischen Oberflächengröße von Ni/$\gamma$-$Al_2O_3$-Katalysatoren für verschiedene Betriebstemperaturen bei einem Druck von 25 bar; $H_2$:CO = 9:1, adaptiert nach Barrientos [116].

Aus dem Diagramm geht die Bedeutung der Reaktionstemperatur deutlich hervor. Bei einer Temperatur von 400 °C nimmt die Aktivität selbst bei einem Langzeitbetrieb von 1.000 h um nur ca. 30 % ab, bei einer Temperatur von 600 °C ist diese nach derselben Zeit nahezu vollständig abgebaut.

Durch gezielte Gegenmaßnahmen wie z. B. dem Einsatz von Promotoren oder dem Anpassen der Betriebsbedingungen können Deaktivierungseffekte verringert und die Katalysatorstandzeit erhöht werden. Die Standzeit eines Katalysators beschreibt die Betriebsdauer, in der ein vorgegebener Grenzwert der Aktivität und Selektivität noch nicht unterschritten wurde und ist somit äquivalent zur Katalysatorlebensdauer anzusehen [52]. Um Sinterprozesse zu minimieren, kann die Verwendung von Promotoren sinnvoll sein, die eine Agglomerationsneigung der Partikel hemmen, die Herstellmethode angepasst werden oder können auch nützliche Metall-Träger-Interaktionen erörtert werden [117].

Auch wenn ein Katalysator durch Deaktivierung seine geforderte Mindestaktivität und -selektivität für den Betrieb unterschreitet, so lässt er sich in begrenztem Maße regenerieren, jedoch kann seine ursprüng-

liche Leistung auch durch Regeneration nicht vollständig wiederhergestellt werden. Gerade im Falle von Kohlenstoffablagerungen kann das zu großen Problemen im Reaktorbetrieb führen, da die daraus entstehenden Blockaden der aktiven Plätze nur bedingt reversibel sind [52, 108].

Mit jedem Regenerationszyklus verringert sich also aufgrund von sekundären Deaktivierungseffekten die Katalysatorstandzeit zusehends, bis der Katalysator endgültig deaktiviert und unbrauchbar wird. Aus den zahlreichen Deaktivierungserscheinungen lässt sich ein Vergleichsbetriebsfenster (siehe Abb. 2.15) herleiten, in dem die Reaktorsynthese betrieben werden muss, um den verschiedenen katalysatorschädigenden Mechanismen entgegenzuwirken.

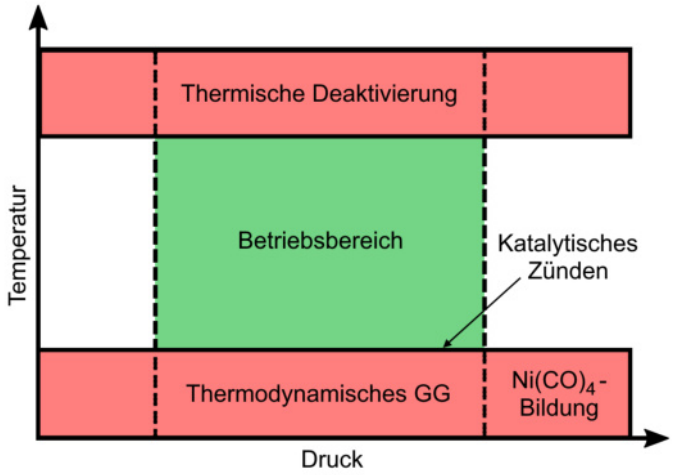



Abb. 2.15: Schematischer Betriebsbereich und Restriktionen für die $CO_2$-Methanisierung in Festbettreaktoren, adaptiert nach Gruber [10].

Die CO-Umsetzung zu Methan erfordert eine Minimaltemperatur, die das katalytische Zünden einläutet. Bei hohen Betriebsdrücken und (zu) niedrigen Temperaturen besteht die Gefahr der Nickeltetracarbonylbildung, durch die es zu Verlusten von Aktivplätzen an die Gasphase kommt. Wird der Katalysator bei überhöhten Temperaturen betrieben, so kommt es zu Sintererscheinungen und einer folglichen Blockade der aktiven Oberfläche, die das Betriebsfenster in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks eingrenzen.

## 2.9 Reaktorkonzepte

Für die katalytische Methanisierung finden eine Reihe verschiedener Reaktorsysteme Einsatz. Aktuell lassen sich die industriell eingesetzten Reaktoren grob in drei Typen unterteilen: Festbett-, Wirbelschicht- und Drei-Phasen-Reaktoren. Im Folgenden werden die Funktionsprinzipien der einzelnen Typen dargestellt und voneinander abgegrenzt.

### 2.9.1 Festbettreaktoren

Unter Festbettreaktoren verstehen sich geschlossene Behälter mit Füllkörpern variabler Zusammensetzung. Hierbei handelt es sich um Reaktoren, in denen die Füllkörperpartikel in einer derart dichten Pa-

ckung angeordnet sind, dass diese ein „festes Bett“ bilden, dem dieser Reaktortyp seinen Namen verdankt. Um eine katalytische Aktivität zu erzielen, werden die heterogenen Katalysatoren auf der festen Schüttung fixiert. Dieser Aufbau erlaubt eine beidseitige Durch- oder Überströmung der Eduktgase von unten und / oder oben. Die Umsetzung der Edukte erfolgt anschließend über heterogene Katalyse an der Oberfläche des Katalysators.

Festbettreaktoren verfügen über eine Vielzahl von Einsatzgebieten und kommen in zahlreichen Ausführungen zum Einsatz, bspw. in der Abwasserreinigung, in der petrochemischen Industrie oder auch bei der stationären Abgasreinigung. Ebenso kommt dieser Reaktortyp für den Einsatz in PtG-Anlagen in Frage [118]. Bei Festbettreaktoren muss zwischen adiabatisch (ohne Wärmeabfuhr) und wandgekühlten Reaktoren (nicht-adiabatisch, isotherm) unterschieden werden.

Adiabatische Festbettreaktoren werden von einem zylindrischen Mantel umhüllt, in dem der heterogene Katalysator lose auf einem Gittersieb fixiert und axial durchströmt wird [119]. Der Lurgi-Prozess nutzt zur CO-Methanisierung zwei adiabate Festbettreaktoren, bei denen zur Temperaturbegrenzung ein Teilstrom aus dem ersten Reaktor rückgeführt wird. Die Reaktionswärme wird über zwei installierte Wärmeübertrager abgeführt [32, 120]. Das Verfahren wird in Abb. 2.16 schematisch dargestellt.

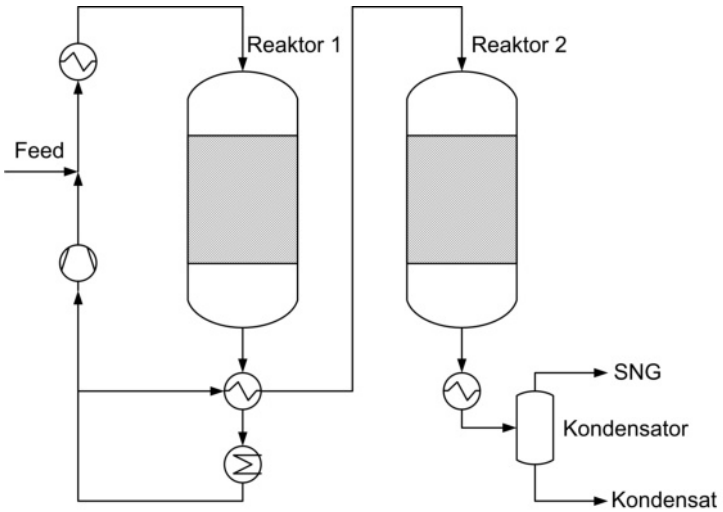



Abb. 2.16: Vereinfachte Darstellung des Lurgi-Prozesses im Fließbild, adaptiert nach Kopyscinski und Biegger [18, 32].

Um eine hohe Produktausbeute und -reinheit bei moderaten Temperaturen zu erzielen, werden mehrere adiabatische oder wandgekühlte Reaktorstufen in Reihe geschaltet, die sich an Zwischenkondensation, Feedsplit, Dampfzugabe oder Produktrecycling bedienen, da selektive Reaktionen durch die Lage ihres thermodynamischen Gleichgewichts immer in ihrer Maximaltemperatur limitiert sind. Die thermische Kontrolle der heterogen katalysierten Reaktion erfolgt über Gasrückführung oder Dampfmoderation, der Prozess kann aber auch durch Limitierung der Umsatzrate kinetisch kontrolliert werden. Daher spielt die Wärmerückgewinnung in diesem Kontext eine große Rolle. Bei wandgekühlten Reaktoren kann durch Zusatz eines Kühlmediums Wärme zurückgewonnen und für den weiteren Prozess verwendet werden, z. B. zur Vorwärmung oder auch zur Unterstützung bei der Hochtemperaturelektrolyse [121].

Wandgekühlte Reaktoren streben einen möglichst maximalen Umsatzgrad und passen ihre thermische

Prozessführung dahingehend an. Im Gegensatz zu adiabatischen Reaktoren wird so ein hoher Umsatz in nur einer Reaktorstufe realisiert [67].

Um die großen Wärmemengen abzuführen, wird auf den Einsatz von Wärmeübertragerflächen zurückgegriffen, die in die Festbettschüttung eingebracht werden. Hierdurch kann eine hohe Wärmekontrolle realisiert werden, die vor allem für die Methansynthese interessant ist, da hier aufgrund der hohen Exothermie in Folge der Hydrierung der Eduktgase große Wärmemengen freigesetzt werden.

Im industriellen Maßstab finden heterogen katalysierte Reaktionen meist in Rohrbündelreaktoren statt. Klassische Reaktoren dieser Art sind jedoch oft in ihrem Wärme- und Stofftransport limitiert, die von hohen Druckabfällen und einer unzureichenden Wärmeableitung begleitet werden [122].

Durch die unregelmäßigen Schüttungen bei Rohrbündelreaktoren kommt es im Betrieb zu einer inhomogenen Strömung über den Querschnitt, wodurch die Kontaktzeit der Edukte auf der Katalysatoraktivkomponente der Trägeroberfläche bestenfalls unregelmäßig ist. Hierdurch kommt es zu Inhomogenitäten im Konzentrations- und Temperaturprofil über den Querschnitt [123].

Festbettreaktoren finden vorwiegend Verwendung bei stationären Prozessen unter unveränderten Betriebsbedingungen. Derzeit haben nur Festbettmethanisierungen die nötige Marktreife zur Kommerzialisierung erreicht, und dennoch erfüllt keiner der kommerziell verfügbaren Festbettreaktoren die Anforderungen, die per DVGW an Synthesegase für das PtG- bzw. PtM-Verfahren gestellt werden, das ist aber auch wenig verwunderlich, da diese nicht für den Einsatz im PtG-Verfahren vorgesehen wurden [8, 10, 32, 62].

Für die $CO_2$-Methanisierung im Power-to-Gas-Kontext existieren nur wenige Anlagen, die über die Pilotphase hinausgehen, viele davon wurden ausschließlich in Deutschland entwickelt. Eine Auflistung dieser Anlagen ist der Tabelle 2.2 zu entnehmen:

| **Projekt** | **Ort** | **Leistung** | **Methanisierung** | **Status** |
|---|---|---|---|---|
| Hashimoto $CO_2$ recycling plant (IMR) | Sendai (JPN) | - | IMR | Pilotanlage 1996 (außer Betrieb) |
| PtG ALPHA (IWES) | Stuttgart (DEU) | 25 kW | Etogas/ZSW | Pilotanlage 2009[1] |
| PtG ALPHA (Juwi AG) | Morbach (DEU) | 25 kW | Etogas/ZSW | Pilotanlage 2011[1] |
| PtG Versuchsanlage (Juwi AG) | Stuttgart (DEU) | 250 kW | Etogas/ZSW | Pilotanlage 2012[1] |
| PtG ALPHA (IWES) | Bad Hersfeld (DEU) | 25 kW | Etogas/ZSW | Pilotanlage 2012[1] |
| E-Gas/PtG BETA (Audi, EWE, IWES) | Werlte (DEU) | 6300 kW | MAN | Kommerzieller Betrieb 2013 |
| PtG Versuchsanlage (Ergas Obersee AG, HSR) | Rapperswil (CHE) | 25 kW | Etogas/ZSW | Pilotanlage 2014[1] |

[1] verwenden denselben mobilen Methanisierungsreaktor; simultaner Betrieb daher nicht möglich.

Tab. 2.2: Aktuelle $CO_2$-Methanisierungsprojekte im Pilot- und kommerziellen Maßstab (ohne Einsatz von Koksofengas), chronologisch sortiert, nach Rönsch et al. (2016) [62].

### 2.9.2 Wirbelschichtreaktoren

In Wirbelschichtreaktoren erfolgt die Methanisierungsreaktion in einem katalytischen Wirbelbett. Das Bettmaterial ist hierbei der Katalysator, der durch die einströmenden Eduktgase verflüssigt wird. Hierdurch wird der Katalysator intensiv im Reaktorraum verwirbelt und homogen verteilt, wodurch an jedem Punkt im Raum gleichmäßige Reaktionsbedingungen vorherrschen. Ein besonderer Vorteil dieser Reaktorausführung ist die hohe Wärmeübertragung, die für die Methansynthese notwendig ist.

Durch den Einsatz eines Wärmeübertragers im Wirbelbett kann die entstehende Reaktionswärme ähnlich zum Festbettreaktor effizient abgeführt werden, wodurch nahezu isotherme Prozessbedingungen geschaffen werden können [124].

Um einen homogenisierten Betrieb zu erreichen, müssen zunächst die Partikel des Festbetts im Wirbelschichtreaktor durch Gaseinströmung in Bewegung versetzt werden. Wird die Gewichtskraft der Schüttung durch die Auftriebskraft der Strömung überwunden, wird der Zustand der Wirbelschicht, der sogenannte Lockerungspunkt oder Wirbelpunkt erreicht. Hier kann es gerade bei Gas-Feststoffkombinationen im Reaktor zu Inhomogenitäten kommen, da Gasgeschwindigkeiten oberhalb des Lockerungspunktes zu Blasenbildung in der Wirbelschicht und damit zu einem ungleichmäßigen Stoffaustausch führen, die auch eine inhomogene Katalyse hervorrufen. Witte et al. konnten in ihrer Forschungsarbeit eine erfolgreiche Methansynthese in einem Wirbelschichtreaktor mit Biogas aus Kläranlagen durchführen [125].

### 2.9.3 Drei-Phasen-Reaktor

Bei dem Drei-Phasen-Reaktor oder Suspensionsreaktor handelt es sich um ein relativ neuartiges Konzept, in dem das katalytische Material zunächst in einem flüssigen Wärmeträgermedium suspendiert und anschließend durch Einströmung der Eduktgase verflüssigt wird [126]. Zur Abführung der entstehenden Reaktionswärme zirkuliert ein Kühlmedienstrom und fungiert so als Wärmeträger. Die Kühlung wird so durch einen Wärmetausch unter Wärmeabgabe von der Flüssigphase an die anliegenden Kühlflächen realisiert [67]. Wie auch beim Festbettreaktor kann mit dieser Variante ein beinahe isothermer Betrieb umgesetzt werden. Der Drei-Phasen-Reaktor erlaubt zumindest theoretisch hohe Umsatzraten, die aber unter Umständen sehr große Reaktorräume bedingen [127]. Diese Reaktorausführung besticht vor allem durch ein hohes thermisches Energiespeichervermögen, das besonders im Lastfolgebetrieb von großem Vorteil sein kann. Demgegenüber wirkt sich die Verflüssigung des Katalysators aber negativ auf seine Stofftransporteigenschaften und auf dessen maximal erzielbare Raumgeschwindigkeiten aus [8, 62, 128].

| **Verfahren** | **Festbett** | **Waben** | **Wirbelschicht** | **Dreiphasen** |
|---|---|---|---|---|
| Wärmeabfuhr | - | 0/+ | + | + + |
| Wärmekontrolle | - - | 0 | 0 | + + |
| Stofftransport | 0 | + | + + | - |
| Katalysatorbelastung | + | + | - - | 0 |
| Flexibilität | - - | 0 | - - | + |
| Anzahl Reaktoren | - - | k.A. | + + | + + |

Tab. 2.3: Eigenschaften: - - sehr schlecht, - schlecht, 0 neutral, + gut, + + sehr gut

## 2.10 Katalysatorklassifizierung

Katalysatoren existieren in unzähligen Bauformen und -größen, unterscheiden sich durch ihre Struktur, ihrem Aggregatzustand oder ihrem Wirkprinzip und lassen sich daher nur bedingt eindeutig kategorisieren. Meist werden sie nach definierten Aspekten klassifiziert, bspw. ihrem Aufbau, ihrem Aktivmaterial oder ihrem Aggregatzustand im Vergleich zur umzusetzenden Eduktphase. Um die Verwandschaftsmerkmale und die besonderen Unterschiede der einzelnen Katalysatortypen hervorzuheben, wird in diesem Kapitel eine Zuordnung der wichtigsten Katalysatorausführungen für die Methansynthese gegeben.

### 2.10.1 Wabenkatalysatoren

Monolithische Wabenstrukturen werden überwiegend als Reaktoreinbauten verwendet oder zur Abluftreinigung eingesetzt und sind den Festbettreaktion grundsätzlich sehr ähnlich. Durch ihren geringen Strömungswiderstand und den damit verbundenen geringeren Druckverlusten gegenüber anderen Katalysatortypen sowie der hohen Temperaturbeständigkeit und der hohen Stabilität bei starken Temperaturwechseln (sogenannten Thermoschocks) hat sich diese Katalysatorausführung in der Industrie bewährt. Wabenkatalysatoren werden zumeist aus Metallen oder Keramiken hergestellt und können mit unterschiedlichen Wabengeometrien konzipiert werden, so kommen bspw. runde, ovale, quadratische oder hexagonale Formen zum Einsatz [129].

Durch ihren Aufbau erlauben diese Monolithe keine radiale, sondern nur axiale Vermischung, die in einer verminderten Wärmeabführung über die Reaktorwände sowie einer geringeren volumetrischen Stofftransportrate resultiert [130]. Im Rahmen der PtG-Verfahren fanden diese Katalysatoren bisher nur im Labormaßstab Anwendung [18].

### 2.10.2 Zeolithkatalysatoren

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, die sowohl in der Natur vorkommen als auch synthetisch hergestellt werden können. Zeolithkatalysatoren sind von besonderer Bedeutung bei der Erdölverarbeitung, bei organisch-technischen Synthesen oder in der petrochemischen Industrie. Durch ihre einstellbare Azidität kommen sie vor allem beim katalytischen Cracken oder für das bifunktionell katalysierte Hydrospalten in Frage. Ihren Namen haben sie dem schwedischen Mineralogen Baron Alex Frederic von Cronstedt (1722-1765) zu verdanken, der diese erstmals entdeckt hat. Er konnte beobachten, dass diese Mineralien beim Erhitzen unter Wasserabgabe aufschäumen, wodurch er ihnen den Namen „Zeolith“ (griechisch für „siedender Stein“) verlieh.

Die zeolithische Struktur besteht aus einer Verknüpfung von $[SiO_4]^-$- und $[AlO_4]^-$-Tetraedern, die Sauerstoffatome über ihre Ecken als Verbindungsglieder nutzen. Eine direkte Verbindung zweier $AlO_4$-Tetraeder über ein gemeinsames Sauerstoffatom (Al-O-Al) ist per Löwenstein-Regel ausgeschlossen. Durch die Flexibilität beim Aufbau der Alumosilikatbausteine können zahlreiche Strukturen entstehen, die dem Zeolithen seine vielen Hohlräume und Kanäle verleihen. Dadurch erlaubt die Zeolithherstellung auch eine Einstellbarkeit der Porosität, bei der die Gestalt und Geometrie der Moleküle gezielt angepasst werden kann, um die katalytischen Zentren zugänglicher zu machen und damit die Katalyse effizienter zu gestalten. Aufgrund der vielen Hohlräume im Gerüst sind die Metallkationen der katalytischen Aktivkompo-

nente delokalisiert angeordnet, um das Anionengitter ladungstechnisch auszugleichen und ermöglichen eine Reaktion mit einströmenden Eduktgasen.

Zeolithe zeichnen sich in hohem Maße durch ihre mikroporöse Struktur aus und verfügen dadurch über eine, für Katalysereaktionen vorteilhafte, große Oberfläche. Von Nachteil ist allerdings auch bei diesem Katalysatortyp die Stoffübertragungslimitierung, die durch die hohe Mikroporosität (im Bereich von 0,3 bis 1 nm) verursacht wird. Verfügen die Reaktanden über Molekülgrößen, die die der Mikroporen des Zeolithen übersteigen, so kann die katalytische Reaktion nur an der Oberfläche stattfinden, wodurch der Zeolith nur zu einem Bruchteil seiner vollen Leistungsfähigkeit ausgenutzt wird [131–135].

### 2.10.3 Raney-Katalysatoren

Für die heterogene Katalyse in industriellen Prozessen werden in den allermeisten Fällen hochporöse Materialien eingesetzt, bei denen die metallische Aktivkomponente auf einem inerten Träger gekoppelt vorliegt. Eine andere denkbare Variante sind sogenannte Bulk-Katalysatoren [136]. Der Bulk-Katalysator sollte die üblichen Nachteile von geträgerten Alternativen wie geringe Umsätze oder Verlust an Aktivkomponente im Langzeitbetrieb aufwiegen. Wie der Name vermuten lässt, besteht diese Art von Katalysator nur aus reiner Aktivkomponente. Eine Nutzung wird erst durch physikalische oder chemische Vorbehandlung des Katalysators möglich, um eine ausreichend hohe spezifische Oberfläche zu erzeugen, die den Katalysator für die gewünschte Reaktion aktiviert [137]. Vorreiter in dieser Kategorie sind die sogenannten Raney-Nickel-Katalysatoren, benannt nach ihrem Entwickler Murray Raney, der die Herstellung von nanoporösem Nickel aus einer NiAl-Legierung im Jahre 1920 patentierte [138]. Zwar wurde das Verfahren speziell für Nickel entwickelt, ist aber auch auf andere Übergangsmetalle übertragbar. Alle Raney-Katalysatoren werden unabhängig vom Metall in einem ersten Schritt aus hochfeinem Aluminiumpulver hergestellt und im Anschluss durch selektives Herauslösen von Aluminium aktiviert. Dieses selektive Laugen oder „Dealloying“ erfordert nach den Autoren Sieradzki et al. ein kritisches Potential $E_{krit}$, durch das die Aluminiumphase herausgelöst werden kann [139]. Damit sich im Bulk-Katalysator ein nanoporöses Netzwerk ausbilden kann, muss eine große Differenz zwischen den kritischen Potentialen des Aluminiums und der metallischen Komponente vorliegen.

## 2.11 Offenzellige Schaumkeramiken

Im Laufe der letzten Jahre hat sich die Anzahl der Forschungsvorhaben im Bereich der Schaumkeramiken intensiviert. Mittlerweile gehört der überwiegende Teil der verwendeten heterogenen Katalysatoren zur Klasse der Trägerkatalysatoren auf Metall- oder Keramikbasis. Der Grund hierfür liegt in den hervorragenden Eigenschaften der Keramiken als Katalysatorträger. So bieten Keramikschäume eine Vielzahl von Vorteilen, u. a. eine hohe spezifische Oberfläche in Folge ihrer offenzelligen Porenstruktur; durch die Porosität ergeben sich längere Gasverweilzeiten und damit höhere Umsätze. Die hohe spezifische Oberfläche erlaubt eine gute und homogene Verteilung der katalytischen Aktivkomponenten auf der Feststoffoberfläche, gleichzeitig ergibt sich hierdurch eine optimale Materialausnutzung und insbesondere große Materialeinsparungen im Vergleich zu Wabenstrukturen.

Ein entscheidender Vorteil des Katalysator-Träger-Gespanns ist die radiale Vermischung der Gase beim Durchströmen der Zellstruktur, wodurch nicht nur Temperatur-, sondern auch Gaskonzentrationsgradien-

ten gezielt ausgeglichen werden können.

Die einfache und kostengünstige Herstellbarkeit sowie die hohe Flexibilität bei Gestaltung der Geometrie und Zellstruktur sind weitere Vorteile, die für die Verwendung von Trägerkatalysatoren sprechen. Durch die leichte Austauschbarkeit können darüber hinaus längere Stillstände im Reaktorbetrieb vermieden werden. Hierdurch wird das Potential dieser Katalysatorausführung im Rahmen des PtG-Verfahrens sichtbar. Auch in der vorliegenden Arbeit bilden die vielversprechenden Eigenschaften der Trägerkatalysatoren für die $CO_2$-Methanisierung die Basis für die durchgeführten Versuchsreihen und finden daher besondere Betrachtung.

Keramikschäume werden, wie in Kap. 1 beschrieben, vorzugsweise als Gießfilter in der Gießereitechnik eingesetzt. Als Trägermaterialien kommen meist Aluminiumoxid, Siliziumkarbid, Zirkoniumoxid oder gar Zeolithe zum Einsatz [140]. Stuhler beschreibt die offene Porosität der Schaumkeramiken als wichtige Einflussgröße zum Gasdurchströmungsverhalten und damit zur Gasdurchlässigkeit, die im Falle eines laminaren Gasstroms parametrisiert und konfiguriert werden kann. Schaumkeramiken besitzen aufgrund ihres Herstellverfahrens unterschiedliche Porositätsbereiche, die wiederum unterschiedliche Auswirkungen auf das Gasdurchströmungsverhalten haben. So kommt es zu Zonen undurchströmbarer Poren wie auch zu Bereichen, in denen partiell turbulente Strömungen auftreten können, die sich unter Umständen vorteilhaft auf den Produktionsumsatz bei der Methansynthese auswirken können [141, 142].

Schaumkeramiken als Bulk-Katalysatoren auszulegen oder vollständig aus katalytischem Aktivmaterial herzustellen, ist aus technischer Sicht nicht realisierbar. Zum einen können aufgrund der hohen Sintertemperaturen in den Keramiken keine Nanoporen erzeugt werden, zum anderen ist eine Vollmaterialherstellung auch aus wirtschaftlicher Sicht wenig sinnvoll und wird bereits über die Herstellung von Raney-Katalysatoren bedient.

Um die Durchströmungseigenschaften optimal ausnutzen zu können, muss die Raumgeschwindigkeit des Eduktgasstroms auf die Porosität der Schaumkeramik zugeschnitten und die katalytischen Eigenschaften des Trägers durch nanostrukturierte Oberflächen erweitert werden. Dazu ist vor allem eine hohe spezifische Oberfläche des Trägermaterials erforderlich, die eine homogene Benetzung der Aktivkomponente zulässt.

Zahlreiche Forschungsarbeiten beschäftigen sich neben der Optimierung der katalytischen Eigenschaften von Schaumkeramiken auch mit deren Beschichtbarkeit. Ein guter Überblick hierzu wird durch die Autoren Reitz-mann et al. gewährt [143]. Häufig werden Keramikschäume über das sogenannte Tauchverfahren (engl. „Dip Coating“) beschichtet. Das Verfahren ist relativ einfach; die Schaumkeramik wird in eine vorbereitete Partikelsuspension getaucht und anschließend wieder extrahiert, wobei sich das Lösungsmittel und die suspendierten Partikel auf der Trägeroberfläche absetzen und idealerweise anhaften, meist gekoppelt mit anschließendem Ausschleudern von überschüssigem Material (sog. „Spin Coating“).

Ein weiteres etabliertes Verfahren zur Herstellung der Katalysatorschicht ist die Sol-Gel-Synthese. Für die Katalysatorpräparation werden die Präkursoren für den weiteren Einsatz zuvor hydrolysiert, reaktive Zwischenprodukte kondensieren hierbei und bilden unter fortschreitendem Partikelwachstum und Aggregation der Solpartikel bei Normaldruck ein sogenanntes Xerogel aus, dessen Viskosität mit zunehmender Alterung ansteigt.

Dieser Alterungsprozess kann sich nachteilig auf die Beschichtung des Trägers auswirken, da es im Falle

einer zu hohen Viskosität zu Porenverstopfung kommen kann. Eine zu niedrige Viskosität wiederum in Folge einer zu geringen Reifung des Sol-Gels oder einer zu hohen Konzentration an Lösemittel kann dazu führen, dass die Schichthaftung für den späteren Betrieb nicht gewährleistet ist.

Die Viskosität des Sol-Gels kann gezielt durch den Feststoffanteil oder Zugabe von Dispergiermitteln wie Peptisatoren, die eine Koagulierung verhindern und das Sol-Gel stabilisieren, eingestellt werden. Da die Gelierzeit zur Erzeugung des Xerogels auch von den Gefäßabmaßen abhängt, ist der Prozess vom Labormaßstab aus nicht ohne Weiteres skalierbar und muss eingehend untersucht werden. Nach erfolgreicher Sol-Gel-Synthese kann die Suspension durch Tauchbeschichtung auf die Trägeroberfläche appliziert werden. Durch eine anschließende Wärmebehandlung entsteht die endgültige Nanostruktur, die durch Temperatur und Heizrate im Kalzinierprozess gezielt gesteuert werden kann. Eine Vorbehandlung der Träger durch Anätzen der Oberfläche, Veränderung der Steggeometrie oder Kalzinierung bei höheren Temperaturen kann unter Umständen eine bessere Schichthaftung des Sol-Gels auf den Trägerstegen erzielt werden.

Überschüssige Lösung kann durch Spin-Coating oder Ausblasen mit einem Druckluftkompressor aus den Poren und von den Stegen der Schaumkeramik entfernt werden. Neben der Tauchbeschichtung kann das Schichtwachstum durch trägergestützte Kristallisation realisiert werden. Das Trägermaterial wird in eine Partikelsuspension getaucht, um suspendierte Partikel herauszufiltern, zeitgleich dient der Träger als Kristallisationsquelle und interagiert mit der katalytischen Aktivkomponente. Dadurch kann die Schicht aus dem Trägerinneren heraus wachsen; diese Art des Schichtwachstums konnte bereits für Schichten auf Zeolithträgern realisiert werden [144].

Boettge et al. schlagen, wie bereits grob umrissen, ein gekoppeltes Herstellverfahren über Dip- und Spin-Coating vor. Zunächst wird der Träger in eine Beschichtungslösung getaucht und anschließend von überschüssigem Material durch Rotation in einer vertikalen Zentrifuge mit definierter Drehzahl befreit. Die Festlegung einer geeigneten Drehzahl spielt eine große Rolle beim Spin-Coating, da nur in einem bestimmten Drehzahlintervall eine homogene Beschichtung bei gleichzeitiger Erhaltung der Offenporigkeit gewährleistet werden kann [145].

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die daraus resultierende homogene Benetzung der Stege bei Nutzung einer strukturviskosen Suspension. Durch die direkte Entfernung der überschüssigen Lösung bleibt nur noch tatsächlich haftendes Schichtmaterial übrig. Der Vorteil einer scherverdünnenden Beschichtungslösung liegt nahe; unter Zentrifugallast scherentzäht sich das Sol-Gel in Folge der Fliehkräfte und kann sich so mühelos auf der Oberfläche und in den Hohlräumen des porösen Keramikschaums verteilen, nach Entlastung geht das Fluid in ein thixotropes Verhalten über und erlangt seine ursprüngliche Viskosität zeitabhängig zurück, durch die die Haftung auf dem Trägermaterial zunehmend erhöht wird. Eine Strukturviskosität bei der Formulierung der Suspension kann durch Bindemittel oder weitere Additive zur Rheologiesteuerung erzielt werden. Durch diese Vorteile werden konsekutive Beschichtungszyklen zur Erhöhung des Schichtauftrags unter Umständen überflüssig, die zugleich in eine Zeit- und Kostenersparnis münden.

Wie bereits in Kap. 2.10.3 beschrieben ist eine Herstellung von Vollträgern aus rein katalytischem Material zwar denkbar, aufgrund der angegebenen Restriktionen aber technisch nicht realisierbar und auch wenig zielführend. Zudem ist die Vollmaterialherstellung eines Bulk-Katalysators für die Anwendung von katalytisch aktiven Schaumkeramikträgern auch nicht notwendig, da sich die aktiven Zentren nach Be-

schichtung des Trägers ausschließlich auf der Oberfläche befinden. Die mesoporösen Schäume profitieren von der radialen Durchmischung der Eduktgase und können so ihr volles katalytisches Potential entfalten. Zusätzlich gewonnene Aktivität durch etwaige Diffusionsprozesse rechtfertigen nicht den Mehraufwand bei der Herstellung von Vollträgern.

Zahlreiche Studien konnten ohnehin bereits den enormen Einfluss der Porendichte und Oberflächenbeschaffenheit der Schaumkeramiken auf die katalytischen Funktionen bestätigen. So zeigten Bodke et al. in ihrer Arbeit, dass Schaumkeramiken mit einer höheren Porendichte eine bessere katalytische Leistung erbringen, die der höheren spezifischen Oberfläche der Schäume zugeschrieben wird [146].

### 2.11.1 Herstellung offenporiger Keramikschäume

Die Herstellung offenzelliger Schäume verschiedenartiger Materialien findet schon seit geraumer Zeit Beachtung und ist Gegenstand vielfältiger Forschungsarbeiten zur Feinabstimmung der Poren- und Mikrostruktur. Der Großteil der Schaumkeramiken wird aufgrund ihrer Materialeigenschaften aus Metallen oder Oxidkeramiken gefertigt.

Die Autoren Thijs et al. wie auch Luyten et al. schlagen in ihrer Arbeit zur Herstellung der keramischen Schäume ein Zwei-Schritte-Verfahren vor. Ein „Opferkern “ fungiert hierzu als Negativ, der mit einem Keramikschlicker beschichtet wird und dem Keramikschaum seine spätere Form und Struktur verleiht. Für das Kernmaterial kommen Polystyrol-Granulate oder Polyurethan in Frage. Anschließend brennen die Autoren den Kern aus, durch Sinterprozesse schrumpft die Schaumstruktur zusammen, erhält aber ihre endgültige Form und Festigkeit [147, 148]. Ähnlich gehen die Autoren Taslicukur et al. bei ihrer Forschungsarbeit vor, die ebenfalls auf EPS-Granulate zurückgreifen. Ein großer Vorteil dieser Verfahrensroute ist die Flexibilität bei der Formgebung der Mikrostruktur des Negativs, die sich beliebig im Vorfeld einstellen lässt und somit auf die Anforderungen an den Schaum zugeschnitten werden kann [149].

Einen sehr guten Überblick zur Herstellung von Metallschäumen liefern die Autoren Banhart et al., Tan wie auch Goodall und Mortensen [150–152]. Die Autoren diskutieren in ihren Arbeiten verschiedene Techniken zur Formgebung der metallischen Schäume, unter anderem durch die Injektion von Gasen in die Metallschmelze oder durch Zugabe von Treibgasen zur Blasenerzeugung.

Grundsätzlich wird zwischen offen- und geschlossenzelligen Schäumen unterschieden, die bspw. bei der Spritzschaumisolierung zur Dämmung Anwendung finden. Der Fokus dieser Arbeit liegt ausschließlich auf offenzelligen Schaumkeramiken, daher werden nachfolgend die etablierten Verfahren zur Herstellung dieser Schaumvariante vorgestellt.

Zur Herstellung von Schaumkeramiken bestehen prinzipiell zwei Optionen; entweder wird eine Keramiksuspension synthetisiert und anschließend aufgeschäumt oder ein Polyurethan-Schaum (PU) vorbereitet, der als Formgeber für einen Keramikschlicker zum Erzeugen einer Replikation dient [143]. Die in dieser Arbeit verwendeten Keramikschäume werden ausschließlich über letztere beschriebene Replica-Methode (auch Schwartzwalder-Verfahren) gefertigt [153]. In einer Vorstufe werden Polyurethan-Schäume mit einem Keramikschlicker gewünschter Zusammensetzung und Binder imprägniert, überschüssiges Material wird im Anschluss durch Herausätzen, -lösen oder mittels Pyrolyse entfernt. Der PU-Schaum kann bspw. durch chemische, physikalische oder auch elektrolytische Gasphasenabscheidung hergestellt werden. Der

so vorbereitete Schaum wird schlussendlich mit aufgetragenem bzw. imprägniertem Schlicker zwischen 1000 °C und 1700 °C gesintert, das Polymer brennt dabei aus und verfestigt den keramischen Grünkörper mit Hohlräumen und -stegen als Positiv. Durch das Verfahren lassen sich Schäume mit definierter Porosität und Struktur herstellen. Abb. 2.17 zeigt den schematischen Ablauf der Schaumerzeugung aus dem PU-Schaum:

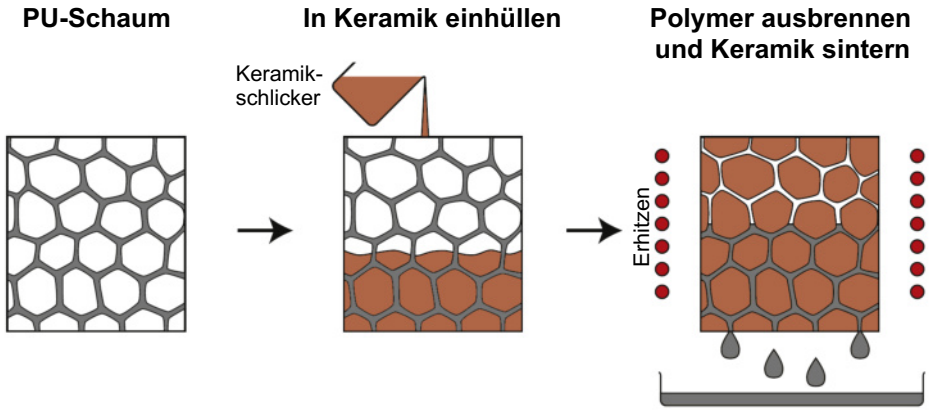



Abb. 2.17: Schematische Darstellung der Replica-Methode, adaptiert nach Goodall et al. [152]

### 2.11.2 Morphologie und Charakterisierung der keramischen Schwämme

Schaumkeramiken verfügen über eine hochporöse Zellstruktur, die durch Hohlstege netzartig zusammengehalten wird. Zwischen den Stegen liegen Hohlräume, die in unterschiedlichen Größen und Formen blasenartig auftreten. Der Begriff „Schaum“ ist in diesem Kontext etwas irreführend, da Schäume per Definition gasförmige Bläschen in ihren Wänden einschließen (also von außen umhüllt), sodass der Begriff eines „offenzelligen“ Schaums beinahe widersprüchlich ist. Dennoch hat sich die Bezeichnung neben dem Begriff des Keramikschwamms etabliert und findet auch in dieser Arbeit Anwendung als Synonym [143].

Die Charakterisierung der offenzelligen Keramikschäume, die durch die in Kap. 2.11.1 beschriebene Replica-Methode hergestellt wurden, erfolgt sinngemäß nach den Parametern, die sich durch den PU-Schaum oder die Materialzusammensetzung einstellen lassen:

- **Material des Keramikschlickers**: Die Wahl der Oxidkeramik für die Suspension hängt entscheidend von der Sintertemperatur und den gewünschten technischen Eigenschaften für den Betrieb ab. Eigenschaften wie eine hohe Wärmeleitfähigkeit erlauben eine gute Wärmekontrolle im Betrieb, eine hohe ertragbare Temperatur und Thermoschockbeständigkeit erlauben beispielsweise den Einsatz bei hohen Temperaturen im Lastfolgebetrieb.
- **Stegdicke, Zell- und Fenstergröße (zusammengefasst durch ppi-Zahl)**: Diese Größen sind in einem begrenzten Intervall statistisch, da sie durch den PU-Schaum vorgegeben werden. Durch Schrumpf- und Schwindungserscheinungen beim Sintern werden diese Parameter noch weiter beeinflusst. Zusammengefasst werden diese Größen über die sogenannte ppi-Zahl („pores per inch“), die sich aber streng genommen nicht auf den offenzelligen Schaum, sondern auf das PU-Templat bezieht [143]. Die ppi-Zahl erlaubt zudem keine Rückschlüsse auf die genauen Steg- und Zellgeo-

metrien, zumal sie auch nicht zwischen Zellen und Fenstern unterscheidet, daher hilft sie nur bei einer groben Abgrenzung verschiedener Porositätsklassen (in der vorliegenden Arbeit variieren die ppi-Zahlen zwischen 10 und 30). Aus diesem Grund unterscheiden Dietrich (2010) und Reitzmann et al. (2006) zur genaueren geometrischen Charakterisierung zwischen Stegen (t, l), Zellen ($d_C$) und Fenstern ($d_F$), deren tatsächliche Maße unter dem Lichtmikroskop bestimmt und anschließend manuell ausgewertet werden müssen. Durch Bildung der Durchschnittswerte vieler Einzelmessungen ergibt sich gegenüber der ppi-Zahl ein deutlich besseres Gesamtbild über den Schaum. Abb. 2.18 zeigt beispielhaft eine Lichtmikroskopaufnahme eines Keramikschwamms mit den dazugehörigen geometrischen Kenngrößen.

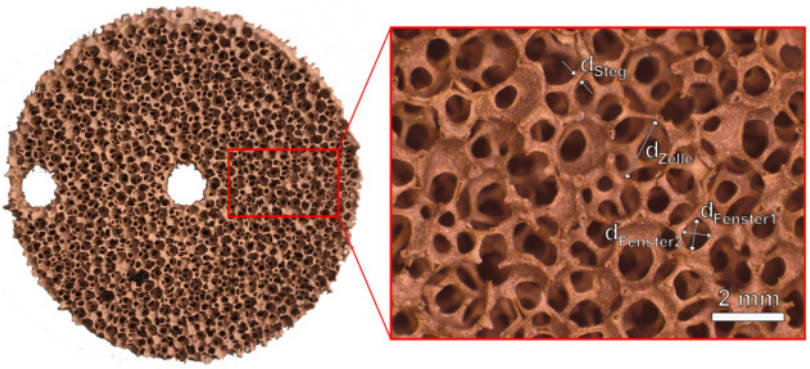



Abb. 2.18: Darstellung einer unbeschichteten $TiO_2$-Schaumkeramik (phosphatisch gebunden, 30 ppi) und korrespondierende stereomikroskopische Aufnahme mit Definition von Steg-, Fenster- und Zellendurchmessern.

Aus Abb. 2.18 ist bereits erkennbar, dass Fenster meist eine elliptische Form aufweisen, daher schlagen die Autoren Dietrich (2010) und Inayat (2013) die Ermittlung eines durchschnittlichen Fensterdurchmessers vor [154, 155]. Die Berechnung erfolgt (ähnlich zur Durchmesserberechnung bei Vickers-Härteeindrücken) über den arithmetischen Mittelwert der orthogonal zueinander stehenden Diagonalen:

$$d_F = \frac{d_{F,1} + d_{F,2}}{2} \tag{2.29}$$

Stege verfügen, bedingt durch den Herstellprozess, über eine hohle Dreiecksstruktur. Treffen sich vier Stege an einem Punkt, so kommt es zur Knotenbildung. Die Querschnittsgeometrie des Steges nimmt entscheidenden Einfluss auf die Strömungseigenschaften und hat daher eine zentrale Bedeutung für die Wärme- und Stofftransporteigenschaften im Betrieb, wodurch ihre Stellung als Schlüsselparameter für den Einsatz im Reaktor sichtbar wird [156].

Liegen im Vergleich zu den Stegen große Knoten bei gleicher Porosität vor, so muss die Wärme in Folge des verringerten Stegdurchmessers in größerem Maße durch Luft in den Hohlräumen abgeleitet werden, was einen verringerten Wärmeabtransport zur Folge hat.

Durch ein anschließendes Spritzgießen können die trigonalen Stege nach der Schaumkeramikherstellung nachträglich verrundet werden, die neben den verbesserten Strömungseigenschaften auch den Vorteil einer besseren Beschichtbarkeit mit sich bringen.

- **Leerraumanteil** $\varepsilon$: Ergibt sich indirekt aus den Abmessungen der Stege, Fenster und Zellen. Der

Leerraumanteil ist jedoch nicht zu verwechseln mit der Gesamtporosität, da nicht nur die Hohlräume im Schaum, sondern auch die hohlen Stege und Oberflächen der Keramik selbst über eine gewisse Porosität bzw. Leerraum verfügen.

Der Leerraumanteil lässt sich aus dem Verhältnis der Schaumdichte und der der Stege bestimmen [143] :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_S} \tag{2.30}$$

Meist kommt zur Bestimmung des Leerraumanteils $\varepsilon$ die Helium-Pyknometrie zum Einsatz, aber auch andere Methoden wie die Anfertigung von Schliffbildern oder NMR-Tomographie sind denkbar [143]. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine gleichzeitige Charakterisierung über Mikro-Computertomographie angestrebt (vgl. Kap 4.4.1), die für eine genauere Bestimmung der spezifischen Oberfläche genutzt werden oder als Basis für Strömungs- und Wärmetransportsimulationen dienen kann [154, 155, 157].

- **Porosität**: Die nominale Porosität der Schaumkeramik liefert eine grobe Abschätzung der tatsächlichen Porosität und wird durch das Verhältnis der Roh- und Reindichte des Keramikschwamms ausgedrückt:

$$\varepsilon_n = 1 - \frac{\rho_{Roh}}{\rho_{Rein}} \tag{2.31}$$

Die Rohdichte $\rho_{roh}$ bzw. auch scheinbare oder geometrische Dichte entspricht der Dichte des Festkörpers aufgrund seines Volumens einschließlich der Porenräume, die Reindichte $\rho_{rein}$ wiederum berücksichtigt diese Porenräume nicht. Die Rohdichte wird aus gravimetrischen Messungen des Gewichts und des Volumens der Schaumkeramik ermittelt, die Reindichte kann durch Helium-Pyknometrie am Ausgangsmaterial bestimmt werden.

Die Literatur greift zur Beschreibung strömungsmechanischer Vorgänge auf die genauere hydrodynamisch zugängliche Porosität $\varepsilon_h$ zurück:

$$\varepsilon_h = 1 - \frac{\rho_{Roh}}{\rho_{BD}} \tag{2.32}$$

Bezogen wird dabei die Rohdichte auf die sogenannte Bulk- oder Hohlstegdichte $\rho_{BD}$, sodass nur noch der für das Fluid effektiv zugängliche Raum bei der Berechnung übrig bleibt. Die Bulk-Dichte wird durch Quecksilberdruckintrusion wie in Kap. 4.4.4 beschrieben bestimmt.

- **Spezifische Oberfläche** $S_V$: Für die spezifische Oberfläche wird die Gesamtoberfläche des Keramikkörpers auf sein Volumen bezogen und dient als essentielle Bezugsgröße zur Abschätzung von Gas-Feststoffinteraktionen, die allerdings aufgrund der Vielzahl an verfügbaren Berechnungsmodellen bestenfalls nur mit einer hohen Unsicherheit angegeben werden kann [158]. Die Bestimmung der geometrischen Oberfläche ist durch rein bildgebende Verfahren äußert mühselig und aufgrund der fehlenden Genauigkeit oft nicht zweckdienlich. Hierzu ist das BET-Verfahren (siehe Kap. 4.4.6) als erste Hilfestellung deutlich besser geeignet. Die gemessene BET-Oberfläche beinhaltet jedoch die Gesamtfläche des Körpers inklusive Makro- und Mesoporen wie auch Steghohlräumen im Schaum und liefert daher grundsätzlich zu hohe Ergebnisse [143]. Für beschichtete Träger eignet sich das Verfahren jedoch, da durch den Beschichtungszyklus mit katalytisch aktivem Material Poren geschlossen werden und eine metallische Oberfläche in Pulverform vorliegt.

Zur Abschätzung der geometrischen Oberfläche schlägt die Literatur statt Nutzung von BET-Messungen eine Reihe von Berechnungsmodellen unter Bezug zum Bettvolumen vor. Die Autoren Richardson et al. beispielsweise verfolgen das Modell des hydraulischen Durchmessers unter Einbeziehung der hydrodynamischen Porosität $\varepsilon_h$ für die Berechnung der volumenbezogenen spezifischen Oberfläche, dabei setzen sie einheitliche, zylindrische Poren in paralleler Anordnung mit dem Durchmesser $d_h$ für ihre Berechnungen voraus.

$$S_V = \frac{4\varepsilon_h}{d_h(1-\varepsilon_h)} \tag{2.33}$$

Buciuman und Kraushaar-Czarnetki verfolgen einen ähnlichen Ansatz unter Annahme einer Kelvin-Packung als Einheitszelle im Schaum [159]:

$$S_V = \frac{4,82}{d_F + t}\sqrt{1-\varepsilon} \tag{2.34}$$

mit $\varepsilon = \varepsilon_n$ der relativen oder nominalen Dichte und $d_F$ = Fensterdurchmesser + $t$ (Stegbreite). Sie stützen sich dabei auf die Arbeiten von Gibson und Ashby, die in ihren morphologischen Untersuchungen herausfanden, dass durchschnittlich je fünf Stege an ein Fenster grenzen [160]. Das Schaumnetzwerk könnte so über einen Polyeder mit pentagonalen Kantenflächen beschrieben werden, um diese Zahl an Stegen je Fenster anzunähern. Demgegenüber modellieren die oben genannten Autoren ihre Einheitszelle als Tetradekaeder (Polyeder mit 14 Flächen), die eine durchschnittliche Stegzahl von 5,14 je Fenster aufweist und somit die Annahme von Gibson und Ashby nahezu erfüllt [159, 160]. In der Literatur existieren zahlreiche Berechnungsmodelle zur Bestimmung der volumenspezifischen Oberfläche, die die Geometrien der Zellen und Stege der Schaumkeramiken durch verschiedene Formen annähern, hierzu wird der interessierte Leser an die Arbeit von Buciuman und Kraushaar-Czarnetki (2003) verwiesen [159].

## 2.12 Metall-Träger-Interaktionen (SMSI)

Metall-Träger-Interaktionen (engl. Strong Metal Support Interaction, kurz SMSI) beschreiben die Wechselwirkungen zwischen der metallischen Aktivkomponente und ihrem Trägersubstrat, dabei liegt das Augenmerk auf dem Einfluss des Trägers auf die elektronische Struktur des Metalls. Diese Interaktionen können die katalytische Aktivität und Selektivität der Packung durch Änderung des Adsorptionsverhaltens oder der Reaktionsmechanismen unter Umständen stark beeinflussen. SMSI können die katalytischen Eigenschaften sowohl verbessern als auch verschlechtern und müssen daher vor Inbetriebnahme des Katalysators eingehend studiert werden [161–164].

Tatsächlich birgt das starke Wechselspiel der Komponenten im System Ni/$TiO_2$, das in der vorliegenden Arbeit Anwendung findet, besondere Vorteile für die heterogen katalysierte Methansynthese. So erhöht diese Kombination die Methanisierungsaktivität, führt zu einer hohen Langzeitstabilität und kann darüber hinaus die Verkokungsneigung wie auch Bildung von schädlichen [$Ni(CO)_4$]-Gasen verringern, wodurch einer frühzeitigen Deaktivierung entgegengewirkt wird [84, 86, 165–169].

Der Einfluss des Trägermaterials auf die katalytische Methanisierungsaktivität und CO-Umsatzrate ist Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Publikationen aus dem Jahre 1981 untersuchten die CO-

Umsatzrate bei einer Variation des Trägermaterials unter Verwendung von Palladium als Aktivkomponente. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Aktivität des Zusammenspiels $Pd/TiO_2$ die des Systems $Pd/SiO_2$ um mindestens zwei Größenordnungen übersteigt [170, 171]. Martins et al. konnten in ihrer Arbeit durch Einbettung von Pd in mesoporöses $SiO_2$ die Sinterneigung drastisch reduzieren, wodurch eine erhöhte Langzeitstabilität gewährleistet werden konnte [87]. In Kap. 2.7.2 wurden bereits die Einflüsse des Trägermaterials auf die katalytischen Eigenschaften angedeutet. Zur Auswahl der optimalen Metall-Träger-Paarung für eine heterogene Katalyse ist ein tiefgreifendes Verständnis der zugrundeliegenden Interaktions- und Reaktionsmechanismen notwendig, um die Zahl zeitintensiver Feldstudien zu begrenzen.

Vielfältige Studien konnten bereits eine hohe Katalysatorleistung mit starken Wechselwirkungen zwischen Metallkomponente und reduzierbaren, oxidischen Trägern im heterogenen Katalyseumfeld korrelieren [161, 162, 165, 172]. Eine jüngere Arbeit der Forschungsgruppe von Li et al. im Jahr 2021 konnte eine Reihe begünstigender Eigenschaften für die heterogene Katalyse auf die SMSI verschiedener Edelmetalle, geträgert auf $TiB_2$, zurückführen. Sie beobachteten bei der Kombination einiger Edelmetalle mit $TiB_2$ die Entstehung von Kapselschichten, die die oberflächendispergierten metallischen Nanopartikel wie einen Kern einhüllten und dadurch ihre Neigung zum Versintern drastisch reduzierten. Dabei entstanden TiOx-Spezies auf den $TiB_2$-Oberflächen, die zusätzliche aktive Plätze für die heterogen katalysierte Dehydrierung von Methansäure darboten, wodurch sich eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität und Stabilität einstellte [173].

Die positiven Eigenschaften von Titan auf die Methanisierungsreaktion wurden in der Vergangenheit bereits häufiger beobachtet. Im häufig eingesetzten Katalysatorsystem $Ni/Al_2O_3$ führte beispielsweise eine Dotierung mit Ti zu verbesserten katalytischen Eigenschaften, die sich wie bei der Arbeit von Li et al. auf die Entstehung von TiOx-Spezies zurückführen lässt. In deren Anwesenheit findet ein Elektronentransfer von den TiOx-Stellen zu den Nickelatomen statt, durch den sich die Elektronendichte der Nickelatome erhöht. Sowohl Burch und Flambard als auch Tauster sahen bereits in den 80er-Jahren die Bildung einer TiOx-Grenzschicht zwischen oberflächlichen Nickelclustern (> 10 nm) und dem darunterliegenden $TiO_2$-Substrat, die zu Veränderungen im Chemisorptionsverhalten führten [164, 174]. Den Autoren zufolge sind die starken Wechselwirkungen auf Grenzflächeneffekte in Folge der TiOx-Bildung zurückzuführen. Die Grenzflächeneffekte in Folge der Ausbildung von TiOx-Spezies ist in Abb. 2.19 schematisch dargestellt:

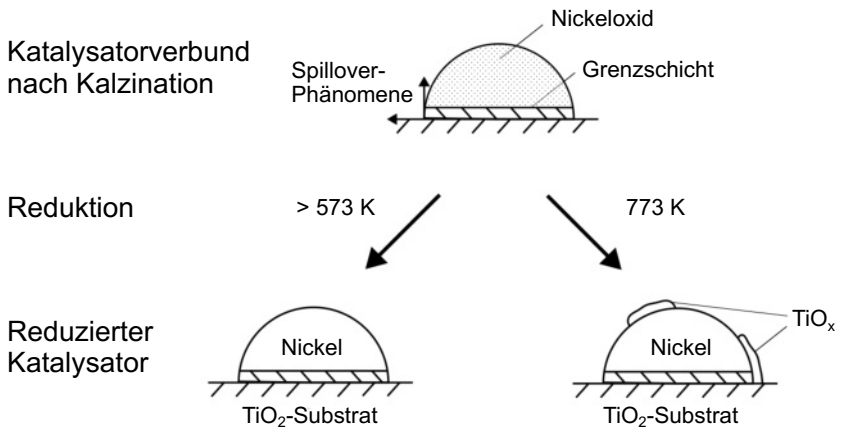



Abb. 2.19: Schematischer Ablauf der Katalysatoraktivierung in Abhängigkeit verschiedener Reduktionstemperaturen und dabei auftretende Phänomene, adaptiert nach Pan et al. [172]

Dennoch kann im Falle zu geringer Partikelgrößen der Aktivkomponente die Bedeckung mit TiOx-Spezies auch zu einer Zerstörung der katalytischen Eigenschaften führen, da diese dann die katalytischen Aktivoberflächenplätze besetzen und somit blockieren [164]. Zudem kommt es bei durchschnittlich geringeren Metallpartikelgrößen zu deutlich ausgeprägteren SMSI [172].

Ein besonderer Vorteil der Grenzschicht ist der daraus entstehende bifunktionale Effekt, da sowohl die Oberflächenpartikel als auch die Grenzschicht als katalytische Zentren wirken.

Vor Verwendung der nickelbasierten Katalysatoren für eine Methansynthese müssen diese allerdings zunächst reduziert werden, um die vorhandenen Nickelphasen katalytisch zu aktivieren. Die Reduktion wird meist in Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C durchgeführt. Die Reduktionsbedingungen haben einen signifikanten Einfluss auf die spätere Katalysatoraktivität im Betrieb [175].

Die temperaturprogrammierte Oxidation und auch Reduktion des beschichteten Trägers haben Auswirkungen auf die SMSI und auf die Ausbildung einer TiOx-Grenzschicht, der Vorgang wurde bereits in der Arbeit der Autoren Pan et. al beschrieben und ist in Abb. 2.20 illustriert.

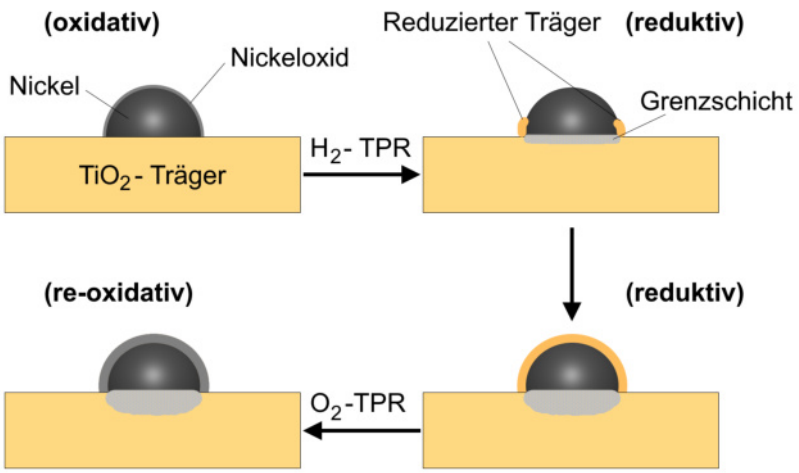



Abb. 2.20: Effekt reduktiver und oxidativer Behandlungen auf die Bildung von geträgerten Metallclustern in Folge von SMSI, adaptiert nach Pan et al. [172]

Die Ausbildung der Grenzschicht ist auch durch Diffusionsprozesse zu begründen, da Nickel bei Temperaturen > 300 °C in das $TiO_2$-Gitter eindiffundieren kann. Dadurch kann eine zusätzliche Verbesserung der Schichthaftung des Nickels auf dem Substrat vermutet werden [176]. Raupp und Dumesic zeigten in ihrer Arbeit, dass Ni/$TiO_2$-Katalysatoren gegenüber herkömmlichen Katalysatorsystemen deutlich höhere Wechselzahlen aufweisen, die der höheren $H_2$-Ad-Atom-Bedeckung zugeschrieben werden kann [177]. Die Wechselzahl (engl. Turnover Frequency, kurz TOF) beschreibt die Anzahl an katalytischen Zyklen, die ein Katalysator je Zeiteinheit und katalytisch aktivem Zentrum beschleunigen kann und ist damit als Umsatzrate zu verstehen.

Katalysatoren auf Schaumkeramikbasis befinden sich derzeit noch immer im Entwicklungsstadium und haben infolgedessen bisher keine Anwendung über den Labormaßstab hinaus erfahren. Dennoch lassen die Ergebnisse zahlreicher Studien zu diesem Thema, mit besonderem Augenmerk auf SMSI, das vielversprechende Potential dieser Katalysatorausführung durchblicken.

## 2.13 Exkurs: Additive Fertigung von Trägerkatalysatoren (POCS)

Bereits im Automobilsektor findet die additive Herstellung „periodischer, offenzelliger Trägerstrukturen“ (engl. Periodic Open Cellular Structures, kurz POCS) als katalytisch aktive Struktur für automotive Katalysatoren unter fortlaufender iterativer Optimierung zunehmend Anwendung [178]. Der Begriff der additiven Fertigung fasst all jene Herstellungsverfahren zusammen, im Rahmen derer Bauteile durch Volumenelemente in einem automatisierten Schichtaufbau hergestellt werden [179]. Die POCS werden mittels CAD (engl. Computer Aided Design) gestaltet und anschließend automatisiert in der additiven Fertigung in gleichbleibenden Schichtstärken schichtweise aufgebaut. POCS weisen bei ihrer Herstellung eine hohe Konstruktionsfreiheit auf, sowohl Material als auch Geometrien können nahezu beliebig variiert werden, sodass sowohl auf den Wärme- und Stofftransport als auch die Strömungsmechanik Einfluss genommen werden kann. Jedoch haben sich Metalle und Keramiken sowie Zeolithe in der Katalysatorindustrie gegenüber POCS bewährt [180].

Ein entscheidender Vorteil gegenüber Schaumkeramiken ist die vorherige Modellierung der POCS, wodurch sich eine hohe Designfreiheit für diese Trägerstrukturen ergibt. Auch offenporige Schäume weisen eine kontinuierliche Feststoffmatrix auf, jedoch ist bei dieser Katalysatorvariante zusätzlich ein radialer Stoffaustausch möglich. Zahlreiche Arbeiten haben im Laufe der Jahre versucht, die geometrischen Eigenschaften der Schaumkeramiken abzuschätzen, um deren Vorteile mit Hinblick auf Druckverlust und Wärmefähigkeit extrahieren und nachbilden zu können [143, 154, 155, 181, 182]. Durch die Unregelmäßigkeit und die nahezu nicht vorhandene Replizierbarkeit der Strukturen ist jedoch eine Gewinnung von Eckdaten nur eingeschränkt möglich. Demgegenüber kann bei POCS die Porosität des Endmaterials durch eine stark definierte Zellgeometrie besser kontrolliert werden, wodurch sich eine Regelmäßigkeit der Struktur in Folge der vorangehenden Modellierung einstellt, die replizierbar ist. Die Strukturen werden anschließend additiv gefertigt. So lassen sich die Vorteile von offenporigen Zellstrukturen wie auch die der Wabenkörper vereinen, damit fallen gleichzeitig die Probleme bei der Modellierung und die aufwendige geometrische Charakterisierung, wie dies der Fall bei offenzelligen Schaumkeramiken ist, weg [183].

Tabelle 2.4 gibt eine zusammenfassende Übersicht und stellt die einzelnen Katalysatoreigenschaften vergleichend gegenüber:

| | **Offenzellige Schäume** | **Festbettschüttung** | **Wabenkatalysator** | **POCS** |
|---|---|---|---|---|
| Aktueller Stand | Entwicklung | Industrie | Forschung | Industrie |
| Radialer | | | | |
| - Stofftransport | hoch | hoch | nein | hoch |
| - Wärmetransport | hoch | gering | hoch | hoch |
| Druckverlust | gering | hoch | gering | gering |
| Morphologie | unregelmäßig | unregelmäßig | unregelmäßig | geordnet |
| Designfreiheit | gering | gering | kaum | hoch |

Tab. 2.4: Vergleich verschiedener Katalysatorträgertypen im Festbettreaktoreinsatz, adaptiert nach Schwieger et al. [184]

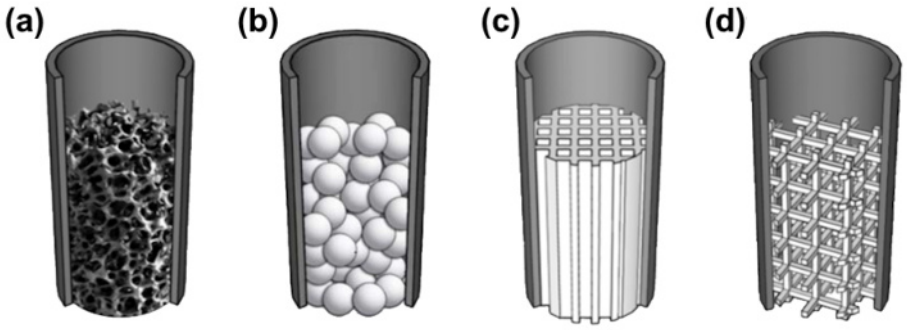



Abb. 2.21: Illustration der verschiedenen Katalysatorsysteme für die in Tab. 2.4 beschriebenen Festbettreaktorkonzepte nach Schwieger et al. und Busse et al.; (a) Offenzellige Schäume, (b) regellose Festbettschüttung, (c) Wabenkatalysator, (d) POCS [183, 184].

# 3 Zielsetzung

Um die klimapolitischen Ziele des Pariser Abkommens erreichen zu können, muss die bestehende Erzeugungs- und Verbraucherstruktur auf Basis fossiler Energieträger nach und nach durch erneuerbare Energielösungen abgelöst werden, zum einen durch eine Änderung des Kunden- bzw. Abnehmerverhaltens, zum anderen durch technische Innovationen. Während Kohle-, Öl- und Gaskraftwerke eine zentrale Stellung in der Energieversorgung einnehmen und sich durch ihre große Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit bewährt haben, können regenerative Energieerzeuger durch ihre vergleichsweise geringe Leistung noch nicht überzeugen. Eine weitere Hürde stellt in diesem Kontext die fehlende Infrastruktur, bedingt durch die häufig dezentrale Anordnung der Erzeuger und Abnehmer, dar.

Zusätzlich erfordert der Klimawandel Lösungen zur gezielten Reduktion von Treibhausgasbelastungen, inbesondere durch Substitution von fossilen Brennstoffen mit Energien aus erneuerbaren Quellen. Dem Power-to-Gas-Verfahren kommt als Möglichkeit zur nachhaltigen Sicherung des Weltklimas daher eine zentrale Bedeutung zu.

In der vorliegenden Forschungsarbeit, die im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) geförderten Projektes „Schaumkeramiken mit nanostrukturierten, katalytischen Beschichtungen für Power-to-Gas-Anwendungen“ (engl. „Ceramic Foam Carriers for Power-to-Gas applications“, kurz *CFC-PtG*) entstand, wird die Entwicklung neuartiger Katalysatoren angestrebt, mit Hilfe derer die Methansynthese im Rahmen des PtG-Verfahrens auf Basis erneuerbarer Energien durch heterogene Katalyse unterstützt werden kann.

Die Herausforderung liegt in der Effizienzsteigerung der katalytischen Methanisierung von $CO_2$ und der Einbettung des neuartigen Katalysators in die exothermen Reaktionsbedingungen des Methansynthesereaktors. Um dieser Herausforderung zu begegnen, werden die materialwissenschaftlichen und reaktionstechnischen Grundlagen der heterogenen Katalyse zur Erzeugung einer nanostrukturierten Nickelschicht auf $TiO_2$-Trägerbasis eingehend untersucht, um eine thermomechanisch langzeitstabile Anhaftung einer nickelbasierten katalytischen Aktivschicht auf Schaumkeramikträgern zu ermöglichen.

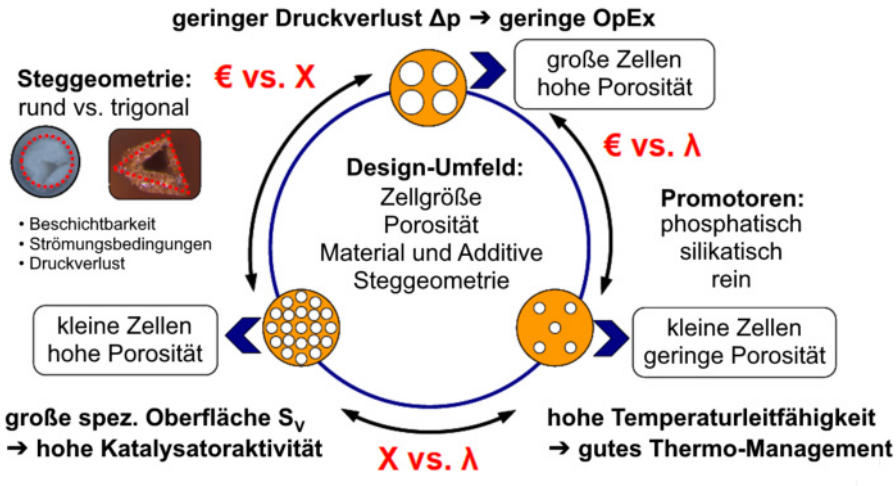



Abb. 3.1: Trilemma der Anforderungen an die Schaumkeramiken für den Reaktoreinsatz [17].

Hierzu werden die hervorragenden Wärmeleiteigenschaften von offenzelligen Schaumkeramiken ausgenutzt, die in Kap. 2.11 diskutiert wurden. Der besondere Vorteil der radialen Wärmeabfuhr bei Keramikschwämmen erlaubt einen schnelleren Ablauf der Hydrierungsreaktion, die entweder höhere Umsatzraten oder niedrigere Betriebstemperaturen zulässt. Die Schaumkeramikträger sollen mit Hilfe des Replikationsverfahrens hergestellt werden, welche über eine Tauchbeschichtung mit einem Sol-Gel auf Nickelbasis katalytisch aktiviert werden (vgl. hierzu Abb. 3.2).

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz zur Herstellung von Katalysatorträgern bietet ein großes Potential, um Herstellkosten und –aufwand der Katalysatoren für die Methansynthese zu senken.

Sowohl der thermische Haushalt als auch die Beladung des katalytisch aktiven Materials können über die direkte Erzeugung der nanostrukturierten katalytischen Aktivschicht auf der Trägerstruktur eingestellt werden. Die Effizienzsteigerungen der katalytischen Methanisierung hängen entscheidend von der Leistungsfähigkeit des verwendeten Katalysators mit Hinblick auf dessen Aktivität sowie seinen Wärme- und Stofftransporteigenschaften ab. Für eine erfolgreiche Integration in die bestehenden, stark exothermen Prozessbedingungen ist eine hohe Wärmekontrolle unerlässlich. Die Präkursoren und Parameter zur Katalysatorsynthese werden zunächst auf Basis vergleichbarer kommerzieller Standards ausgewählt und eingehend untersucht. In Zusammenarbeit mit Alwin Heupel (ehem. Mitarbeiter des LEUVT Uni Siegen) werden die Anforderungen an den Katalysator bezüglich seiner Eigenschaften für die katalytische Aktivierung durch temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) festgelegt.

Primäres Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuartiger Schaumkeramik-Katalysatoren, die eine vielversprechende Option neben metallischen Schäumen darstellen, insbesondere aufgrund ihrer guten Strömungs- und Wärmetransporteigenschaften, durch die eine radiale Durchmischung und hohe Gasverweilzeiten gewährleistet werden. Diese bieten gleichzeitig eine kostengünstige Alternative zu Waben- oder Bulk-Katalysatoren, da bei dieser Ausführung eine vergleichbare katalytische Aktivität bei deutlich geringerem Aktivmaterialaufwand möglich ist [180, 185, 186].

Die Schaumkeramiken sollen mit einem Nickelpräkursor als metallische Aktivkomponente beschichtet werden. Hierbei steht die Entwicklung einer nanostrukturierten Oberflächenstruktur auf den Oxidkeramiken im Vordergrund, die eine möglichst hohe spezifische Oberfläche und infolgedessen eine hohe katalytische Aktivität und Selektivität für die heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlenstoffoxiden zu Methan aufweist. Als Schaumkeramikträger wird aufgrund seiner Wärmeleitfähigkeit, gekoppelt mit seiner hohen Festigkeit, Rutil ($TiO_2$) gewählt.

Um das Ziel einer hohen katalytischen Leistung für die Methanisierung zu erreichen, soll auf materialwissenschaftlicher Seite ein Sol-Gel auf Nickelbasis bei gleichzeitigem Einsatz von Promotoren und weiteren Additiven synthetisiert und unter Variation definierter Syntheseparameter optimiert werden. Beispielsweise kann die Viskosität durch den Einsatz von Peptisatoren oder verschiedenen Lösungsmitteln angepasst werden und muss auf die Porengröße der Trägerkeramik abgestimmt sein, da es ansonsten zur Verstopfung der Poren und zu einer Staubentwicklung nach dem Kalzinierprozess kommen kann. Schichtdicke und -homogenität können über die Feststoffkonzentration der Partikel in der Sol-Gel-Suspension, Viskosität und Anzahl an Beschichtungszyklen eingestellt werden.

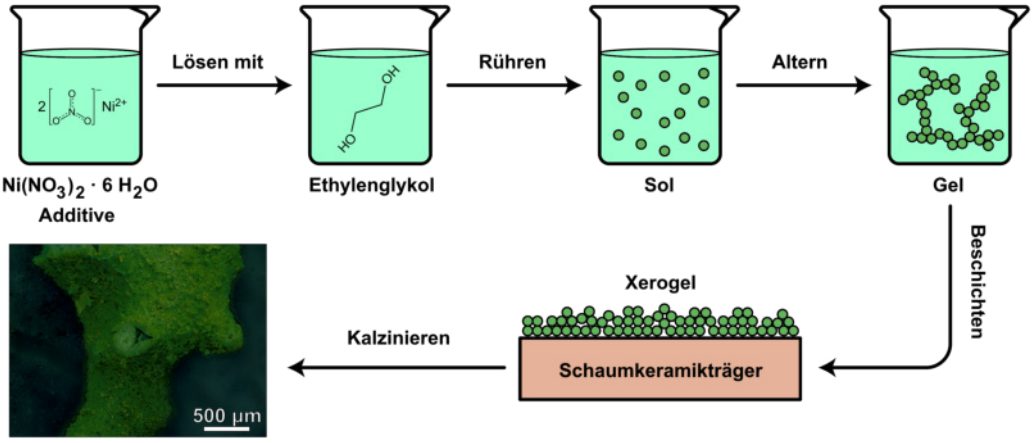



Abb. 3.2: Schematischer Ablauf der Sol-Gel-Synthese mit anschließender Beschichtung und Kalzination der Keramikschwämme. Unten links dargestellt ist die stereomikroskopische Aufnahme eines phosphatisch gebundenen $\gamma$-$Al_2O_3$-Trägers nach Durchlaufen der Syntheseroute.

Das Sol-Gel dient als Ausgangsbasis für die Beschichtung der Oxidkeramikschäume, die von der Firma Drache (DUG) zur Verfügung gestellt werden. Die Entwicklung eines wettbewerbsfähigen Katalysators für die Methanisierung erfordert eine hohe spezifische Oberfläche und eine nanostrukturierte Katalysatorbeladung mit äußerst geringer Partikelgröße, die dennoch nicht zu frühzeitiger Versinterung im Betrieb neigt.

Als katalytische Nickelphase kommt in erster Iteration die $Ni_5TiO_7$-Kompositschicht zum Einsatz, die sich wegen ihrer vielversprechenden Eigenschaften und der Erzeugung einer hohen spezifischen Oberfläche bereits bei der katalytischen Teerentfernung bewährt hat [187].

Die Sol-Gel-Synthese ist mit der verfahrenstechnischen Seite der Methansynthese eng verknüpft. Die so im Labormaßstab hergestellten Schaumkeramikträger mit Aktivschicht müssen vor ihrem Einsatz im Reaktor kalziniert und anschließend durch Reduktion aktiviert werden. Beide Schritte bedürfen einer Optimierung, die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht werden.

Eine Untersuchung der $Ni/TiO_2$-Träger im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität für die Methanisierungsreaktion erfolgt in einer kleinen Reaktoranlage des Lehrstuhls für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (LEUVT) unter Laborbedingungen; die Ergebnisse bilden die Grundlage für einen Vergleich mit kommerziell erhältlichen heterogenen Katalysatoren für Schüttungen in Festbettreaktoren als Benchmark.

Die durch die Parameterstudie gewonnenen Erkenntnisse werden genutzt, um ein standardisiertes Syntheseverfahren zu entwickeln und im Reaktorbetrieb ein optimales Betriebsfenster definieren zu können, dass nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht für die katalysierte Methanisierung liegt. Des Weiteren wird untersucht, ob eine Variation der Anzahl an Beschichtungszyklen mit variierender Aktivmaterialbeladung einen positiven Effekt auf die Katalysatoraktivität hat. Die Katalysatoren werden im Reaktorbetrieb auf ihre Langzeiteignung geprüft und unter dem Gesichtspunkt der Qualitätskenngrößen wie Umsatzrate, Selektivität, Verweilzeit und $CH_4$-Ausbeute evaluiert.

# 4 Material und experimentelle Methoden

Dieses Kapitel befasst sich mit der Vorstellung der experimentellen Methoden und der für die Katalysatorherstellung verwendeten Materialien. Neben der Beschreibung der eingesetzten Chemikalien und Gase bei der Reaktorsynthese werden auch die Versuchsaufbauten aufgegriffen. Zusätzlich werden Versuchsdurchführung und Analysemethoden zur Charakterisierung der Materialien und deren katalytisch relevanten Kenngrößen vorgestellt. Die Berechnungsgrundlagen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche oder Partikelgrößen der dispergierten Aktivkomponente wurden bereits in Kap. 2 aufgegriffen.

Die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie der Schaumkeramiken mit und ohne katalytischer Aktivbeschichtung erfolgt mittels Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Transmissionenelektronenmikroskopie. Insbesondere die Lichtmikroskopie unterstützt bei der geometrischen Charakterisierung der Schaumkeramikgeometrie nach Dietrich (2010) (vgl. Kap. 2.11.2), um neben der ppi-Zahl ein besseres Bild über die Beschaffenheit der Keramiken zu erhalten. Eine Analyse der inneren Struktur der Keramikschwämme wird durch Mikro-Computertomographie ermöglicht.

Auf der verfahrenstechnischen Seite werden thermogravimetrische Analysen zur Festlegung der Auslagerungstemperatur durchgeführt. Eine Identifizierung der Phasen und ihrer quantitativen Anteile in der Beschichtung wird durch XRD-Analysen der kalzinierten Proben realisiert. Hierdurch kann ein klarer Zusammenhang zwischen den Syntheseparametern und den entstehenden Phasen gefunden werden. Neben der Auswertung der Diffraktogramme werden zur besseren Aufschlüsselung der kristallographischen Eigenschaften in den vorhandenen Phasen zusätzlich transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Von besonderem Interesse ist der Einfluss der Beschichtung auf die spezifische Oberfläche, die stark mit den katalytischen Eigenschaften der beschichteten Träger korreliert. Die spezifische Oberfläche kann durch Modellberechnungen und dem Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) ermittelt werden. Die Grundlagen der einzelnen Analysemethoden, eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Materialien und der Ablauf der Katalysatorsynthesen werden in diesem Kapitel beschrieben.

## 4.1 Verwendete Chemikalien und Probenbeschichtung

Die verwendeten Chemikalien zur Synthese des Sol-Gels werden in Tab. 4.1 aufgeführt. Alle Substanzen wurden ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet. Grundlage für die Synthese des Xerogels zum Schichtauftrag bilden Nickelnitrat-Hexahydrat (Summenformel: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$) zur Erzeugung der Nickelpartikel, Tetraisopropylorthotitanat (kurz TIPT, Summenformel: $C_{12}H_{28}O_4Ti$) als Titanpräkursor, um die Ausbildung einer Grenzschicht zwischen den Nickelpartikeln und dem darunter liegenden Substrat zu fördern und Natriumtetraborat (auch Borax, Summenformel: $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) zur Erzeugung der in Kap. 3 angedeuteten Kompositschicht. Die Präparation der Chemikalien wird in Kap. 4.5.1 beschrieben.

## 4.2 Verwendete Oxidkeramikschwämme

Als Katalysatorträger kommen $TiO_2$-Schaumkeramiken der Firma Drache (DUG) zum Einsatz. Die für die Beschichtung verwendeten Keramikschwämme variieren in ihrer ppi-Zahl und dem verwendeten Bin-

dermaterial, der äußerlich zu einer anderen Farberscheinung führt. Abb. 4.1 illustriert die in der Arbeit vorrangig verwendeten Schäume. Hauptaugenmerk liegt zunächst auf den phosphatisch gebundenen $TiO_2$-Keramiken, da erste Vorversuche bereits eine Überlegenheit der katalytischen Eigenschaften gegenüber den silikatisch gebundenen Trägern demonstrieren konnte.

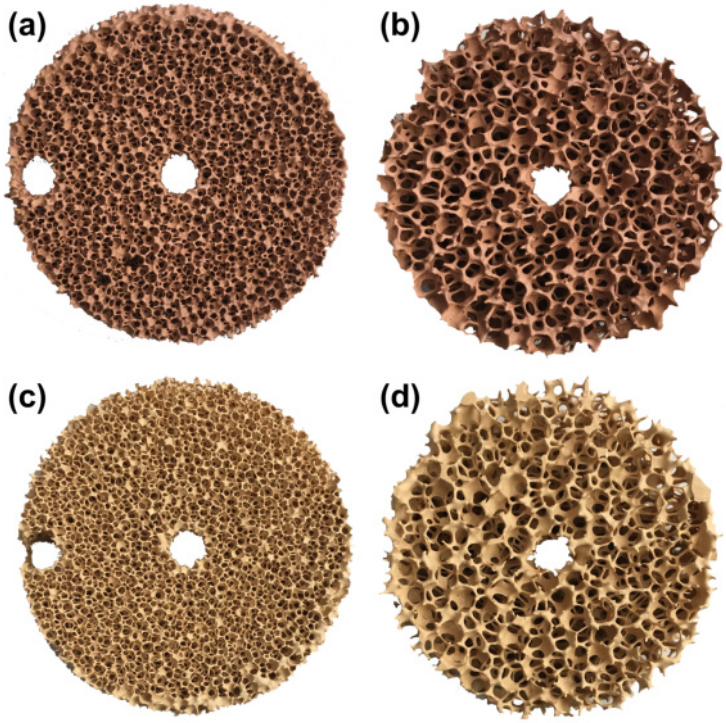



Abb. 4.1: Verschiedene Trägerkeramiken, die als Substrate zur Beschichtung dienten: (a) ph-$TiO_2$ (30 ppi), (b) ph-$TiO_2$ (20 ppi), (c) si-$TiO_2$ (30 ppi), (d) si-$TiO_2$ (20 ppi).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schaumkeramiken mit ppi-Zahlen zwischen 10 und 30 ppi verwendet. Laut Elementanalyse der DUG bestehen die phosphatgebundenen $TiO_2$-Keramikschäume zu 45 wt.-% aus Titan und zu 42 wt.-% aus Sauerstoff, die die Rutil-Phase ausbilden. Das Bindermaterial Phosphor geht mit einem Gewichtsanteil von 2,2 wt.-% ein, Aluminium ist mit 7,1 wt.-%, Eisen, Zirkonium, Magnesium, Vanadium und Calcium sind in Spuren vorhanden.

## 4.3 Analysemethoden

### 4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchungen der Mikrostruktur und Oberflächenmorphologie der Schaumkeramiken mit und ohne Beschichtung wurden in dieser Arbeit mit dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop *Gemini Ultra 55* der Firma Carl Zeiss NTS GmbH (siehe Abb. 4.2) am Lehrstuhl für Oberflächentechnik (LOT) der Universität Siegen durchgeführt. In das Gerät ist ein energiedispersives Röntgenspektrometer (EDX) der Firma Thermo Scientific für die qualitative und quantitative Elementbestimmung integriert. Die Elektronenoptik weist eine Auflösung von 1,0 nm bei bis zu 30 kV Beschleunigungsspannung bzw. noch immerhin 1,7 nm bei einer geringen Beschleunigungsspannung von 1 kV auf.

Der Primärelektronenstrahl wird mit einer Feldemissionskathode erzeugt. Das Gerät ist sowohl zur Darstellung von Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen, zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDX) als auch zur Rückstreuelektronenbeugung geeignet.

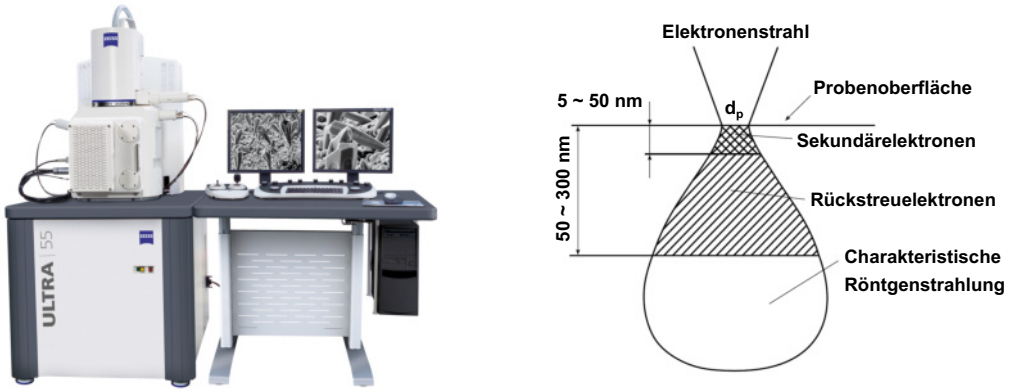



Abb. 4.2: Verwendetes Rasterelektronenmikroskop *Zeiss Gemini Ultra 55* (links) und Skizzendarstellung des Wechselwirkungsvolumens bei Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf der Probe (rechts), nach Rösler et al. [188].

Das Rasterelektronenmikroskop dient der Untersuchung und Charakterisierung der Mikrostruktur und Morphologie der Trägeroberflächen, mit dessen Hilfe aber auch geometrische Abmessungen vorgenommen oder die Teilchengeometrie näher analysiert werden kann. Das gegenüber der Lichtmikroskopie höhere Auflösungsvermögen im REM ist durch Verwendung von Elektronen anstelle von Photonen zur Bildgebung begründet, damit einhergehend verfügt das REM auch über eine deutlich höhere Schärfentiefe.

Die Probenpräparation ist denkbar einfach und stellt keine großen Anforderungen an die Probe selbst. Die Bildgebung des Rasterelektronenmikroskops ist jedoch nicht trivial und erfordert ein gewisses Verständnis der Wechselwirkungsmechanismen zwischen auftreffenden Primärelektronen und der Probe. Damit die Elektronen die Probe ungehindert erreichen können, ohne durch Streuungsprozesse unterwegs „verloren“ zu gehen, muss in der Probenkammer ein ausreichend hohes Vakuum vorherrschen.

**Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probenoberfläche**

Nach Erzeugung des Vakuums werden Elektronen durch eine Kanone beschleunigt, treten dann bei Auftreffen auf der Probe als sog. Primärelektronen (primary electrons, PE) mit ihrer Oberfläche in Wechselwirkung und erzeugen verschiedene Sekundärprodukte, die sich durch Einsatz unterschiedlicher Detektoren auch auswerten lassen.

Hierbei wird zwischen elastischer und inelastischer Streuung von Elektronen unterschieden. Rückstreuelektronen (BSE) gehören zur Klasse der Primärelektronen (kein Sekundärprodukt) und werden durch die positiv geladenen Atomrümpfe der Probe elastisch gestreut, kollidieren also nicht mit der Probe, sondern werden lediglich abgelenkt.

Hierbei handelt es sich um hochenergetische Elektronen (> 50 eV), die aufgrund der Coulombschen

Wechselwirkung mit Atomkernen in ihrer Bahn abgelenkt werden (elastische Streuung). Aufgrund mehrfacher Ablenkung werden die Rückstreuelektronen schließlich zurückgestreut bzw. gelangen wieder aus der Probe heraus und können mit einem Halbleiterdetektor erfasst werden. In Abhängigkeit der Beschleunigungsenergie dringen die Elektronen tief in die Materie ein und ermöglichen eine Darstellung der Phasenunterschiede. Die Elementinformation folgt durch die Beziehung der Wahrscheinlichkeit von elastischer zur inelastischer Wechselwirkung. Schwere Elemente (hohe Ordnungszahl) neigen zu elastischer Wechselwirkung, leichte Elemente neigen eher zu inelastischer Wechselwirkung. Die laterale Auflösung der Rückstreuelektronen ist geringer als bei Sekundärelektronen, da die Rückstreuelektronen aus einer größeren Fläche austreten. Rückstreuelektronen nahe der Oberfläche können aber Sekundärelektronen erzeugen, diese werden als Sekundärelektronen zweiter Generation bezeichnet [189].

Sekundärelektronen entstehen durch den direkten Kontakt mit Primärelektronen in den Schalen der Atomrümpfe. Treffen die PE auf kernnahe Elektronen, werden diese aus den Schalen herausgeschlagen und können als Sekundärprodukt detektiert werden. Je nachdem, an welcher Stelle sie das Substrat verlassen, wird zwischen SE1, 2, 3 unterschieden. Die SE1 werden nahe dem Bereich des auftreffenden PE-Strahls emittiert, SE2 verlassen die Probe mit größerer Entfernung zum Spotzentrum, während SE3 nicht von Substratatomen stammen, sondern durch BSE aus Atomen der Endlinse oder Probenkammer herausgelöst werden. Daher sind diese für die Bildgebung irrelevant. Die maximale Auflösung bei Bildgebung durch Sekundärelektronen wird maßgeblich durch die Sondengröße, d. h. der Größe des einfallenden Primärelektronenstrahls bestimmt.

Bei Kollision ändern die Primärelektronen gleichzeitig Impuls und Richtung und übertragen einen Teil ihrer kinetischen Energie auf die dann entstehenden Sekundärelektronen und werden in Folge des direkten Kontakts inelastisch gestreut [190]. Die emittierten Elektronen (inelastische Streuung) liegen in einem Energiebereich von bis zu 50 eV und werden mit einem sogenannten Everhart-Thornley-Detektor detektiert. Sekundärelektronen besitzen eine geringe kinetische Energie und stammen daher nicht aus großer Tiefe (maximal 5 nm). Die laterale Auflösung ist hoch und liegt im Bereich der Spotsize des Primärstrahls $d_p$. Sekundärelektronen sind zur Darstellung der Oberflächentopografie gut geeignet, das liegt im Wesentlichen an den folgenden zwei Effekten:

**Trajektor-Effekt**

Der Detektor registriert hauptsächlich die Sekundärelektronen aus Oberflächen, die ihm zugewandt sind. Flächen, die zum Detektor zeigen, werden hell dargestellt, andere dunkel. Sekundärelektronen gelangen in einem nahezu rechten Winkel aus der Oberfläche.

**Kanten-Effekt**

In der Nähe von Kanten besitzt das Wechselwirkungsvolumen eine größere Oberfläche, aus der Sekundärelektronen heraus gelangen können, daher erscheinen Kanten überproportional hell [189, 191].

**Aufbau und Detektoren**

Nachfolgend wird in Abb. 4.3 der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Rasterelektronenmikroskops schematisch abgebildet.

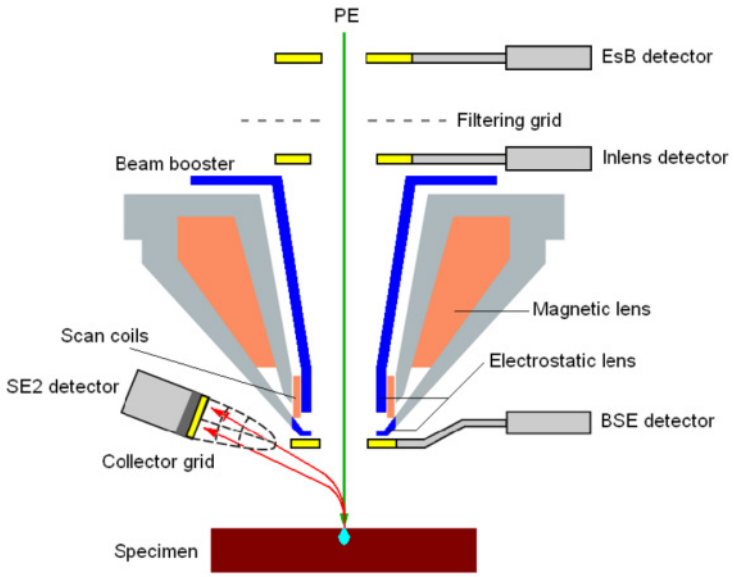



Abb. 4.3: Schematischer Aufbau des REM *Zeiss Gemini Ultra 55* mit verschiedenen Bauteilkomponenten [190].

Zur Erzeugung des Primärelektronenstrahls dient eine feldunterstützende thermische Elektronenemissionsquelle, die als Schottky-Emitter mit einer ZrO/W-Kathode ausgeführt wird. Durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung werden die Primärelektronen zur Anode bewegt. Mit Hilfe elektrostatischer und magnetischer Linsen werden die Elektronen fokussiert und so in ihrer Bahn gehalten. Die Bildgebung erfolgt durch Rastergenerator und -spulen, die den Elektronenstrahl rasterförmig über die Probenoberfläche fahren. Wie bereits in Kap. 4.3.1 erläutert ist ein Hochvakuum in der Probenkammer notwendig, um eine frühzeitige Streuung der Primärelektronen durch Fremdgasatome zu verhindern. Ein Hochvakuum wird schrittweise durch eine Vorvakuumpumpe, Turbomolekularpumpe und Ionengetterpumpe erzeugt.

Zur Detektion der Sekundärelektronen SE1 und SE2 kommt in der Regel ein InLens Detektor zum Einsatz, der durch seine günstige geometrische Position oberhalb der Objektivlinse dazu besonders geeignet ist. Der InLens-Detektor eignet sich zudem hervorragend zur Analyse im unmittelbaren oberflächennahen Bereich. Der Detektor kann auch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen betrieben werden, da keine hohe Eindringtiefe in die Probe erforderlich ist. Ein weiterer Vorteil in Folge der niedrigen Spannung ist die nur geringe Elektronenaufladung im Oberflächenbereich, dadurch ist eine Analyse via InLens auch bei nicht- oder nur geringfügig leitfähigen Proben möglich. Auf der Probenoberfläche entstehende Sekundärelektronen werden durch das Feld der elektrostatischen Linse zum Detektor hin fokussiert, wodurch die Detektionseffizienz bei dieser Variante besonders hoch ist. Der SE2-Detektor demgegenüber ist direkt an der Kammerwand angebracht und ist in der Lage, sowohl Sekundär- als auch Rückstreuelektronen zu detektieren. Dabei werden die SE durch ein Auffanggitter angezogen, das mit einer positiven Spannung beaufschlagt ist. Die BSE haben eine zu hohe Energie und können daher nicht durch das Gitter gestoppt werden, nur diejenigen Rückstreuelektronen, die sich in Richtung des Detektors bewegen, können detektiert werden. Wird das Auffanggitter hingegen negativ geladen, so werden die SE abgestoßen, dadurch werden wiederum nur BSE durchgelassen, die in ihrer Trajektorie nicht beeinflusst werden. Somit kann der SE2-Detektor auch Materialkontraste abbilden.

Der BSE-Detektor ist direkt unter der Endlinse eingebaut und wird, genau wie EsB (Energy and angle

selective BSE), zur Darstellung von Materialkontrasten genutzt. Bei niedrigen Beschleunigungsspannungen und unter gleichzeitiger Verwendung des InLens-Detektors ist der EsB-Detektor dem BSE-Detektor vorzuziehen, da letzterer durch seine Montageposition negative Auswirkungen auf das Feld der elektrostatischen Linse und die Detektionsfähigkeit des InLens-Detektors hat.

### 4.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Häufig wird das Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie um das Analyseverfahren der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive x-ray spectroscopy, kurz EDX) erweitert. Das in dieser Arbeit verwendete Feldemissionsrasterelektronenmikroskop verfügt über ein solches Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific.

Wird ein Atom von außen angeregt, emittiert dieses ein Elektron einer spezifischen Schale, hinterlässt ein „Elektronenloch“ und gelangt auf diese Weise in einen ionisierten Zustand. Im angeregten Zustand füllt ein Elektron höherer Energie dieses Loch unter Emission von Röntgenstrahlung auf, die in ihrem Wert der Differenz der Bindungsenergien zwischen emittiertem und nachrückendem Elektron entspricht. Diese für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung kann mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie detektiert und analysiert werden und erlaubt Rückschlüsse über die qualitative und teils auch quantitative Materialzusammensetzung einer Probe in einem definierten Untersuchungsbereich.

Die charakteristische Röntgenstrahlung stammt, bedingt durch das große Wechselwirkungsvolumen, aus einem großen Probenbereich, und wirkt sich daher trotz hoher Empfindlichkeit des Verfahrens nachteilig auf die Ortsauflösung der EDX-Messungen aus. Durch Verringerung der Beschleunigungsspannung kann eine verbesserte Auflösung erzielt werden, allerdings ist hier zu beachten, dass die Primärenergie der Elektronen mindestens für die 1. Ionisation der Probenatome ausreichen muss.

### 4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine etablierte Charakterisierungsmethode der Materialwissenschaften, die aufgrund ihres exzellenten Auflösungsvermögens häufig Anwendung in der Mikro- und Nanoanalytik findet. Ein wesentlicher Vorteil zum REM sind die deutlich höheren Beschleunigungsspannungen (im Bereich mehrerer 100 kV) und das damit verbundene nochmals höhere Auflösungsvermögen. Eingesetzt werden hochenergetische Elektronen mit hoher kinetischer Energie und äußerst kurzen Wellenlängen; für eine Beschleunigungsspannung von 200 kV liegen diese bei gerade einmal 2,5 pm im subatomaren Bereich, dadurch können Strukturen ohne Weiteres atomar aufgelöst werden. Die Elektronen werden meist über eine Feldemissionskathode beschleunigt und durchlaufen ein Linsen- und Blendensystem entlang der TEM-Säule. Über einen Kondensor kann die Strahlintensität und die minimale auf der Probe erreichbare Spotgröße eingestellt werden. Zwischen den beiden Polschuhen und der Objektivlinse wird die vorbereitete TEM-Probenlamelle angeordnet. Das Wirkprinzip des Strahlengangs in der TEM-Säule ist in Abb. 4.4 schematisch dargestellt.

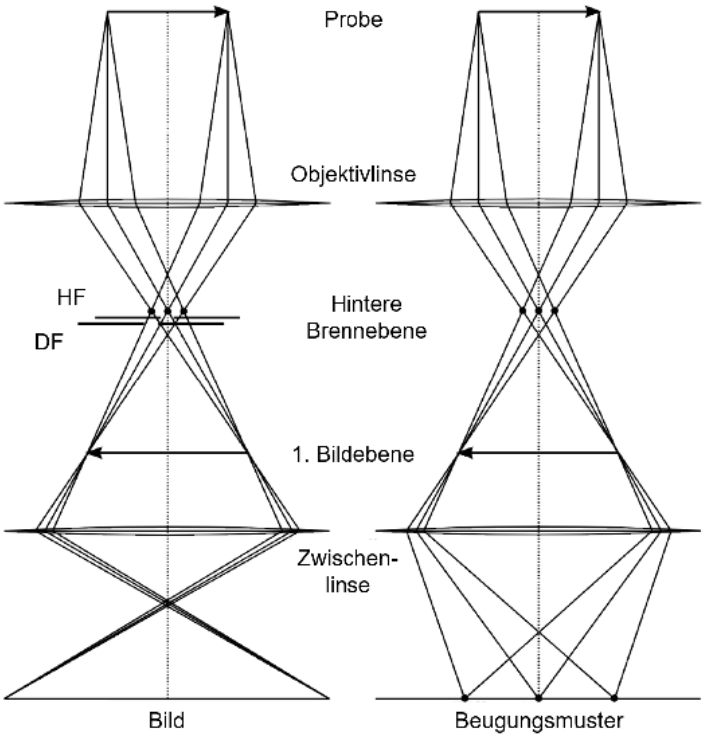



Abb. 4.4: Strahlengang der Elektronen im konventionellen Hellfeld- /Dunkelfeld-TEM (links) und im Beugungsmodus (rechts).

Bereits bei kleinen Probenvolumina können auf diese Weise vielfältige Informationen über die Struktur und chemische Zusammensetzung der Probe gewonnen werden. Ein großer Nachteil gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie ist jedoch die aufwändige und zeitintensive Präparation der TEM-Lamellen, da zur Elektronentransmission einer Probe sehr dünne Materialschichten mit nur wenigen Nanometern Dicke notwendig sind, die meist in einem Focused-Ion-Beam-Gerät (FIB) aus dem Probenmaterial geschnitten werden müssen [192].

### 4.3.4 Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist ein grundlegendes, zerstörungsfreies Verfahren zur Strukturanalyse und Bestimmung der Phasenzusammensetzung von Werkstoffen. Die erforderliche Röntgenstrahlung wird in einer Röntgenröhre erzeugt und über einen Kathodenglühdraht beschleunigt.

Bei Beschuss der Zielanode entsteht neben einer kontinuierlichen Bremsstrahlung die so genannte charakteristische Röntgenstrahlung des Anodenmaterials. Im Regelfall kommt Cu als Anodenmaterial zum Einsatz. Das Bremsspektrum wird durch Abbremsen der hoch beschleunigten Elektronen, die auf das Anodenmaterial auftreffen, erzeugt.

Bei der charakteristischen Strahlung handelt es sich um diskrete Spektrallinien, die wiederum charakteristischen Energien durch Elektronenübergänge in angeregte Zustände aus den inneren Schalen (K-, L- und M- Linien) zugeordnet werden können. Weiter außen liegende Elektronen füllen die frei werdenden Plätze mit niedrigeren Energieniveaus wieder auf und emittieren die Energiedifferenz in Form eines

Röntgenquants [193].

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, die einen Wellenlängenbereich zwischen 0,1 und 100 Å umfassen und damit den Bereich zwischen UV- und Gammastrahlung im kurzwelligen, hochfrequenten Bereich abdecken. In der klassischen Röntgenbeugung kommen Strahlungsenergien bis zu ca. 100 keV zum Einsatz. Typische Wellenlängenbereiche der Röntgenstrahlen korrespondieren mit den Dimensionen von Gitterparametern, daher werden diese häufig in den Materialwissenschaften zur Charakterisierung von Elementen und zu Strukturuntersuchungszwecken eingesetzt.

Die Voraussetzung für den sinnvollen Einsatz von röntgenographischen Untersuchungen ist das Vorliegen einer kristallinen Probe. Unter Einbeziehung der physikalischen Eigenschaften des Materials können daraufhin Korrelationen zwischen der Struktur und den Eigenschaften des untersuchten Materials hergestellt werden.

**Kinematische Theorie der Beugungsbedingungen**

Das Prinzip der Röntgenbeugung wird genutzt, um Informationen über die chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur einer Probe zu erhalten. Pioniere auf dem Gebiet der Röntgenstrahlung waren unter anderem Max von Laue, der in Zusammenarbeit mit Walter Friedrich und Paul Knipping bereits 1912 den Welle-Teilchen-Dualismus von de Broglie auch für Röntgenstrahlung vorhersagte. Ihre Arbeiten bildeten den Grundstein für die Arbeit von William L. Bragg, der im darauffolgenden Jahr erfolgreich die ersten Kristallstrukturen mit Hilfe von Röntgenbeugung charakterisieren konnte [194, 195].

Gemäß seiner geometrischen Interpretation lässt sich die Röntgenbeugung durch eine selektive Reflexion an Netzebenenscharen begründen. Ist eine Probe so ausgerichtet, dass eine betrachtete Netzebenenschar mit ihrem dazugehörigen Netzebenenabstand $d_{hkl}$ parallel zur Oberfläche orientiert ist, und wird diese einer monochromatischen Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge $\lambda$ ausgesetzt, so werden Anteile des auftreffenden Strahls reflektiert.

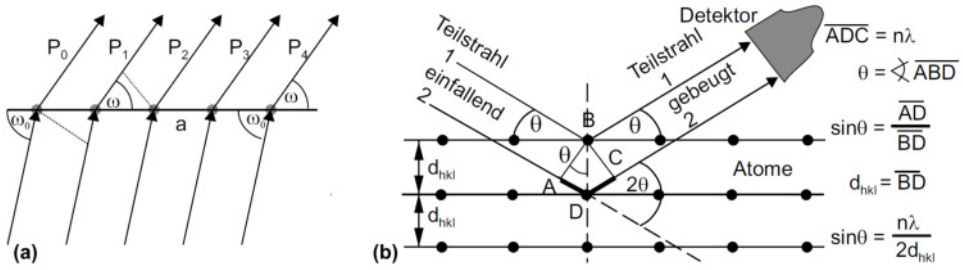



Abb. 4.5: (a) Interferenz an einer Reihe von Punkten, (b) Erfüllung der BRAGGschen Bedingung nach Gl. 4.1 und Reflexion von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar [196].

Die Reflexion erfolgt immer in Kernnähe der Atome, dabei ist per Reflexionsgesetz der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel. Treffen die Röntgenstrahlen unter diesem Winkel auf eine kristallographische Ebene, interferieren sie exakt konstruktiv miteinander, da ihr Gangunterschied je Ebene einem ganzzahligen Vielfachen ihrer Wellenlänge entspricht. Die Winkel korrespondieren also mit definierten Netzebenenabständen und damit charakteristischen Phasen, die mit den entsprechenden Abständen streuen.

Das Prinzip der Röntgenbeugung beruht demnach auf der kohärenten, elastischen Streuung von Röntgenstrahlen an kristallographischen Ebenen. Aus den trigonometrischen Beziehungen in Abb. 4.5 lässt sich

die folgende Beziehung ableiten:

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \tag{4.1}$$

Die BRAGGsche Gleichung stellt damit einen fundamentalen Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand $d_{hkl}$, dem Beugungswinkel $\theta_{hkl}$ und der Wellenlänge $\lambda$ des Röntgenstrahls für die Röntgendiffraktometrie her.

Aus dieser Beziehung lässt sich durch das Debye-Scherrer-Verfahren ein Zusammenhang zur Bestimmung der mittleren Korngröße herleiten. Hier muss jedoch ein Kompromiss eingegangen werden; im Falle zu kleiner Kristallitgrößen beteiligen sich auch nicht zugehörige Netzebenen am Interferenzmuster und führen zu einer Verbreiterung der beobachteten Peaks. Sind die Kristallite wiederum zu groß, kann keine ausreichende statistische Verteilung der unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen zustande kommen, sodass einige Orientierungen irrtümlicherweise zu häufig, andere jedoch zu selten gefunden werden.

Die Korrelation zwischen der Linienbreite $\Delta(2\theta)$ (FWHM, im Bogenmaß) und der Kristallitgröße $D_K$ = $D_{hkl}$ der kohärent streuenden Teilchen kann allgemein über die Scherrer-Gleichung erfolgen:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{D_{hkl}\cos(\theta_0)} \tag{4.2}$$

Hierbei ist $D_K$ die durchschnittliche Kristallitgröße, $\theta_0$ der Bragg-Winkel und $\lambda$ die Wellenlänge des eintreffenden Röntgenstrahls. Der Scherrer-Formfaktor K berücksichtigt die Korngeometrie und liegt für gewöhnlich in einem Intervall von 0,68 bis 2,08, für kubische Nanokristallite mit kugelförmiger Symmetrie wird der Wert auf $\approx$ 0,89 festgelegt. $\lambda$ ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, bei der es sich wie bereits beschrieben um Cu-$K_\alpha$-Strahlung handelt.

**Apparatur des Röntgendiffraktometers**

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen wurden mit dem Röntgendiffraktometer Empyrean der Firma Malvern Panalytical Ltd mit vertikalem Goniometer in Theta-Theta-Ausführung vorgenommen (siehe Abb. 4.6).

Ein Goniometer ist eine Apparatur, die eine Probe und den Detektor relativ zueinander in einer definierten Weise bewegen lässt. Ein entscheidender Vorteil von Goniometern gegenüber starr positionierten Detektoren ist die Möglichkeit einer Echtzeitaufnahme der Beugungsreflexe. Grundsätzlich lassen sich zwei Typen von Goniometern unterscheiden; die oben beschriebene und in dieser Arbeit verwendete Theta-Theta-Anordnung und das Theta-2Theta-Goniometer (bzw. Omega-2Theta). Ersterer positioniert die Probe waagerecht feststehend und fährt die Röhre und den Detektor mit der Winkelgeschwindigkeit ω um die Probe. Bei der Omega-2Theta-Ausführung ist die Röhreneinheit feststehend, während die Probe mit einer definierten Kippwinkelgeschwindigkeit ω um seine Achse rotiert wird und der Detektor auf einem äußeren Bahnkreis mitläuft, meist mit der Relativgeschwindigkeit 2ω.

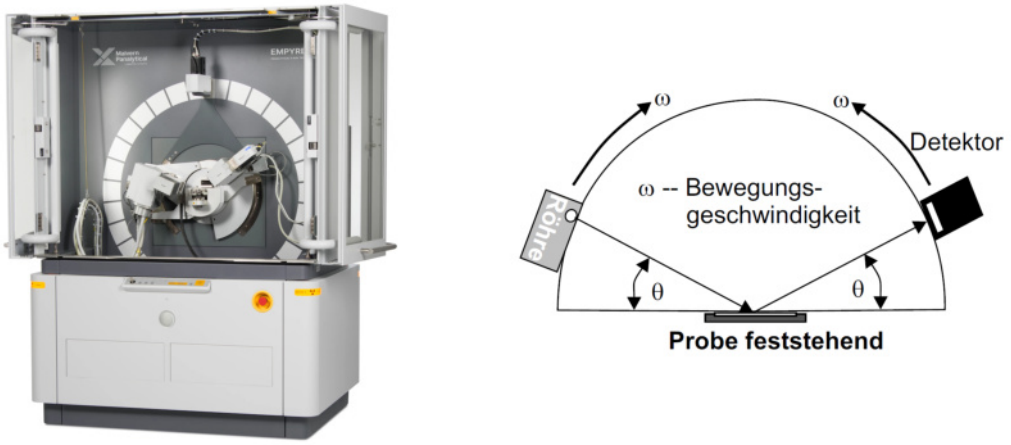



Abb. 4.6: Röntgendiffraktometer Malvern Panalytical Empyrean (links) und Prinzipdarstellung des verwendeten Theta-Theta-Goniometers (rechts).

Als Röntgenquelle wurde eine Kupferanode genutzt (Cu-$K_\alpha$-Strahlung). Die Messungen wurden mit Hinblick auf Phasenbestimmung in einem $2\theta$-Bereich zwischen 8° und 75° und einer Schrittweite von 0,05° durchgeführt.

Das Softwarepaket Panalytical X'Pert High Score Plus diente zur Auswertung der Röntgendiffraktogramme. Mit Hilfe des Diffraktogramms lassen sich wie in Kap. 4.3.4 beschrieben den Bragg-Winkeln spezifische Netzebenenabstände $d_{hkl}$ für Vielfache n der Wellenlänge zuordnen, aus denen wiederum auf die streuenden Phasen geschlossen werden kann. Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Phasenanteile wurde die Rietveld-Methode mit ZnO (NIST Standardreferenz) als externem Standard verwendet.

### 4.3.5 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie (LM) findet im Rahmen dieser Arbeit insbesondere Anwendung zur Charakterisierung der geometrischen Eigenschaften der Schaumkeramiken nach Dietrich (2010) und Inayat, daher befasst sich dieses Unterkapitel mit den Prinzipien der Lichtmikroskopie [154, 155].

Der wesentliche Unterschied zum Rasterelektronenmikroskopieverfahren ist die Bildgebungsquelle. Da zur Bildgebung Photonen anstelle von Elektronen genutzt werden, ist das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen auf den Bereich des sichtbaren Wellenlängenspektrums beschränkt. Daraus ergibt sich auch im Gegensatz zum REM eine deutlich reduzierte Tiefenschärfe. Grundlage der Lichtmikroskopie bildet die sogenannte Linsengleichung (Gl. 4.3) [197]:

$$\frac{1}{b} + \frac{1}{g} = \frac{1}{f} \tag{4.3}$$

Hier bezeichnet $b$ die Bildweite (entspricht dem Abstand zwischen optischer Linse, die das Bild erzeugt, und der bildseitigen Hauptebene entlang der optischen Achse) und $g$ die Gegenstandsweite (entspricht dem Abstand der optischen Linse zum abzubildenden Objekt). Die Summe der Kehrwerte entspricht dem

Kehrwert der Brennweite $f$, die den Abstand zwischen der Hauptebene der optischen Linse und dem Fokus beschreibt.

Nach der Abbe'schen Theorie lässt sich das maximale Auflösungsvermögen unter Berücksichtigung der Wellenlänge λ des sichtbaren Lichts wie folgt berechnen:

$$a = \frac{\lambda}{n \sin(\theta)} = \frac{\lambda}{NA} \tag{4.4}$$

NA $= n \sin(\theta)$ ist die numerische Apertur, die beschreibt, wie hoch das Fokussiervermögen des verwendeten optischen Elements ausfällt. Der Brechungsindex des Mediums zwischen optischer Linse und dem untersuchten Objekt (Luft) wird durch $n$ ausgedrückt, $\theta$ ist der halbe Öffnungswinkel des Objektivs. Als Faustregel gilt, je höher NA ist, desto besser ist die Mikroskopauflösung. Als Orientierungsgröße gilt für Lichtmikroskope eine Auflösungsgrenze von rd. 500 nm aufgrund des großen Bereichs für das Wellenlängenspektrum des sichtbaren Lichts. In den Materialwissenschaften werden zur Probenanalyse überwiegend Auflichtmikroskope eingesetzt. Betrachtete Proben werden bei dieser Ausführung vom Objektiv bestrahlt und nicht, wie bei Durchlichtmikroskopen, durchstrahlt. Das Licht durchläuft hier zunächst einen Kollektor, der die Lichtstrahlen bündelt und polarisiert, anschließend gelangt das Licht zur Aperturblende des Kondensors, der die parallel ausgerichteten Lichtstrahlen auf die Probenebene richtet. Ein halbdurchlässiger Spiegel lenkt das Licht zum Objektiv, durch das die eintreffenden Strahlen fokussiert zur Probe gelangen.

Nach Auftreffen des Lichts auf der Probe kommt es zur Reflexion an der Probenoberfläche, Objektiv und Spiegel werden daraufhin vom reflektierten Licht erneut durchlaufen und gelangen in die Okulare, die ein vergrößertes Abbild der Probenoberfläche wiedergeben [198].

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Lichtmikroskopausführungen verwendet. Das Stereomikroskop Olympus SZX 10 ist ein Auflichtmikroskop mit einem Vergrößerungsbereich von 6,3 bis 63 und diente der geometrischen Charakterisierung der Schaumkeramiken mit Hinblick auf die Bestimmung der Zell-, Fenster- und Steggrößen (vgl. Abb. 2.18). Die Bedeutung der geometrischen Eigenschaften wurde bereits in Kapitel 2.11.2 diskutiert.

Ein besonderer Vorteil von Stereomikroskopen gegenüber klassischen Lichtmikroskopen ist die Möglichkeit zur dreidimensionalen Abbildung der Probe, die gerade bei rauen Oberflächen wie im Falle von Schaumkeramiken von Vorteil ist [199].

Das konfokale Laser-Rastermikroskop (kurz LRM) Olympus 3D-Laser-Messmikroskop *LEXT OLS 4000* ist für 3D- und Rauheitsmessungen konzipiert. Durch bis zu 17.280-fache Vergrößerungen eignet sich das Mikroskop insbesondere für die Bildgebung auf Nanoskala [200].

In der vorliegenden Arbeit wurde das Mikroskop genutzt, um eine mögliche Korrelation zwischen Schichthomogenität und Stegrauheit sichtbar zu machen. Das Wirkprinzip dieser Mikroskopvariante wird nachfolgend in Kapitel 4.4 näher beleuchtet.

## 4.4 Konfokal-Laser-Rastermikroskop

Die Rauheitswerte der verschiedenen Schaumkeramiken wurden mit einem Konfokal-Laser-Rastermikroskop OLS4000 der Firma Olympus aufgenommen, dessen Funktionsprinzip in Abb. 4.7 illustriert ist. Hierbei wird eine punktförmige Laserquelle über einen Strahlleiter und eine Objektivlinse auf die Probenoberfläche geführt. Die Laserstrahlen werden von dem bestrahlten Punkt auf der Probenoberfläche teilweise reflektiert und über die Objektiv- und Tubuslinse auf das Loch einer Lochblende fokussiert. Bei korrektem Abstand zwischen Lochblende und Tubuslinse sind der Punkt in der Mitte der Lochblende wie auch der beleuchtete Punkt auf der Probenoberfläche gleichzeitig im Fokus, d. h. sie sind konfokal zueinander.

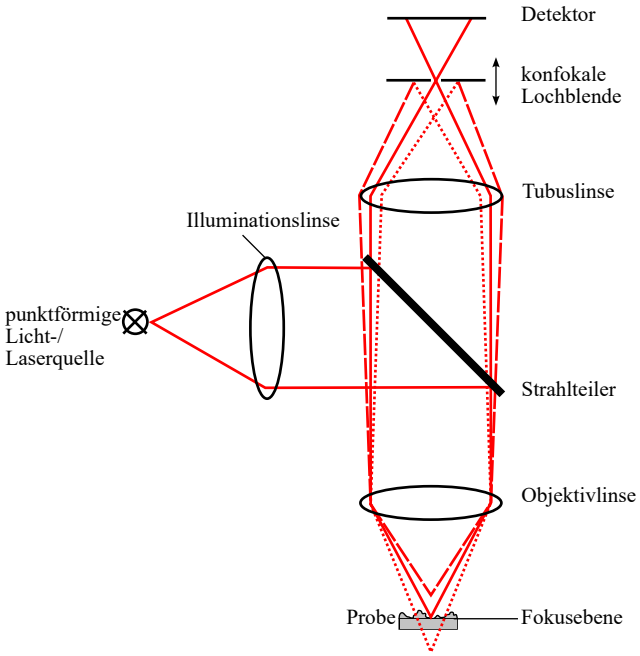



Abb. 4.7: Funktionsprinzip eines konfokalen Laser-Rastermikroskops.

Die vom Detektor für jeden Oberflächenpunkt der Probe ermittelte Intensität wird in ein gemeinsames Bild kompiliert, wodurch die Aufnahme einer Monolage entsteht. Durch Verschieben der Lochblende nach unten oder oben und anschließend erneutem Rastern der Probenoberfläche wird die Schichtaufnahme einer höher bzw. niedriger gelegenen Monolage aufgenommen und erstellt. Durch Kombinieren der einzelnen Schichtaufnahmen entsteht eine topografische Karte der Probenoberfläche, die eine Auswertung der Oberflächenrauheit zulässt.

### 4.4.1 3D-Röntgenmikroskopie µCT

Die Röntgenmikrocomputertomographie (XµCT) oder 3D-Röntgenmikroskopie ist eine Methode zur zerstörungsfreien, dreidimensionalen Bildgebung von Proben im niedrigen Mikrometerbereich mit einer hohen räumlichen Auflösung. Das Funktionsprinzip basiert auf der Verwendung von Röntgenstrahlen, die die zu untersuchenden Proben auf einen Detektor projizieren, um ein 2D-Röntgenbild zu erhalten. Dieser Vorgang wird an mehreren Stellen unter Variation des Winkels wiederholt, um ein dreidimensio-

nales Abbild der Probe zu rekonstruieren [201]. Das in dieser Arbeit verwendete *Xradia Versa 610* der Fa. ZEISS bedient sich einer Kombination aus zweistufiger Vergrößerungsoptik und einer hochenergetischen Röntgenstrahlquelle, um Bilder mit einer Auflösung im Sub-Mikrometerbreich erzeugen zu können. Die von ZEISS verwendete RaaD-Architektur (*engl. Resolution at a Distance*) verwendet eine konische Röntgenstrahlgeometrie; das projizierte Bild wird anschließend auf einen Szintillator geworfen, der die Röntgenstrahlen in sichtbares Licht umwandelt. Das gewonnene Bild wird vor der Aufnahme durch einen CCD-Detektor (engl. *charged couple device*) optisch vergrößert, um das 2D-Bild zu generieren. Abb. 4.8 veranschaulicht schematisch das Funktionsprinzip eines XµCT [202]:

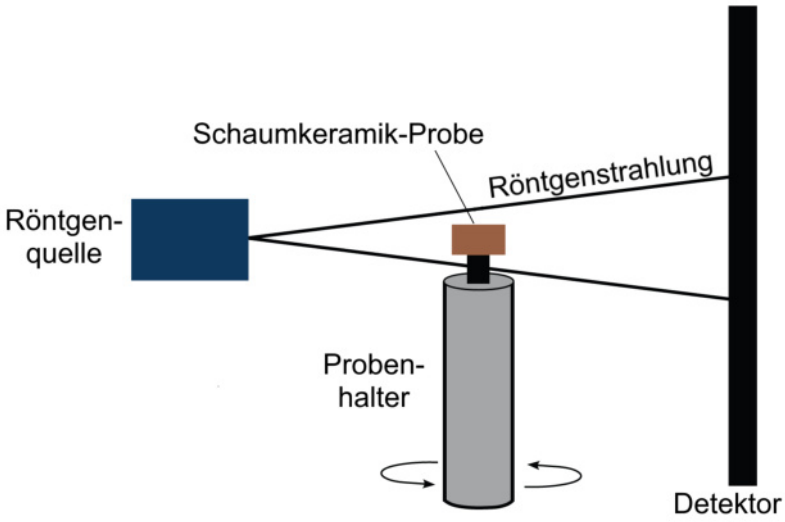



Abb. 4.8: Schematisches Funktionsprinzip eines XµCT.

Im Wesentlichen besteht der Computertomograph aus drei funktionellen Einheiten; einer Röntgenquelle, die den Röntgenstrahl generiert, einem Probenhalter, der die Probe zwischen Röntgenquelle und Detektor platziert und eine Verschiebung entlang der drei Koordinatenachsen wie auch Rotation und Neigung ermöglicht und einem Detektor, der die Röntgenstrahltransmission aufzeichnet. Das Prüfobjekt wird auf einem Rotationstisch zwischen Röntgenröhre und Detektor positioniert, sodass es ganz oder teilweise durchstrahlt werden kann. Im medizinischen Bereich wird die Probe üblicherweise statisch auf dem Halter fixiert, während Röntgenquelle und Detektor auf einer definierten Trajektorie um die Probe rotieren. Das in dieser Arbeit verwendete XµCT-Gerät arbeitet in umgekehrter Weise, d. h. der Rotationstisch wird während Durchführung der Computertomographie mit platzierter Probe um 360° gedreht. Der konisch austretende Röntgenstrahl vergrößert die Projektion der Probe auf den Detektor. Der Detektor wiederum nimmt die Transmission der Röntgenstrahlung auf; aus diesem Grund hängt die Bildqualität stark von der teilweisen Absorption der Röntgenstrahlen und dem daraus resultierenden Verlust an Strahlungsenergie bei Durchdringen der Probe sowie den verwendeten Objektiven ab.

Ein Rechnercluster übernimmt während der Messung die gleichzeitige Rekonstruktion der Probe und den Aufbau des Volumenmodells des Prüfkörpers. Das Ergebnis des Messvorgangs ist ein dreidimensionaler Volumendatensatz zur anschließenden Charakterisierung der Probe. Dieser spiegelt dabei die räumliche Dichteverteilung der Probe wider. Eine entscheidende Rolle spielt in diesem Kontext der sogenannte At-

tenuationskoeffizient, der sich aus der effektiven Ordnungszahl, der Dichte des Materials, der atomaren Masse und der Energie der Photonen zusammensetzt. Durch die Materialabhängigkeit der Konstanten können im XμCT Materialien mit unterschiedlicher Elementzusammenstellung und/oder Dichte bei ausreichendem Unterschied zueinander visuell differenziert werden. Innerhalb des gewonnenen Volumendatensatzes können räumliche Schnittbilder im Schichtprinzip in beliebiger Orientierung gelegt werden, um eine Charakterisierung des Prüfkörpers in Bezug auf seine innere Struktur (bspw. Poren oder Einschlüsse) vornehmen zu können [202]. Die XμCT-Aufnahmen wurden mit Hilfe der Software Dragonfly ausgewertet.

### 4.4.2 Simultane thermische Analyse (STA)

Die simultane thermische Analyse (STA) verbindet die Prinzipien der Thermogravimetrie (TG) und der Differenzkalorimetrie (DSC). Während die TG die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperaturänderung in einer Probenkammer misst, zeichnet die DSC die aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen während eines definierten Temperaturprogramms auf.

Durch die simultane Erfassung beider Daten kann auch eine Korrelation zwischen den Massenänderungen und dem Energieumsatz während des Aufheizens bzw. Abkühlens hergestellt werden.

Massenänderungen können durch eine Reihe physikalischer und chemischer Vorgänge entstehen, unter anderem durch Trocknung, Dehydratation, Oberflächenreaktionen, Zersetzung oder Oxidation [203].

Thermogravimetrische Kurven geben Aufschluss über die Reaktionsabläufe sowie die Entstehung stabiler Produkte. Kommt es beispielsweise durch Trocknung nach vollständiger Kondensation zur Bildung eines stabilen Produkts, kann dieser Prozess im Kurvenverlauf durch eine Nullsteigung bzw. eine Horizontale beobachtet werden, die einem energetischen Minimum entspricht. Kommt es zu einem treppenartigen Kurvenverlauf, so deutet dies auf zwei oder mehrere metastabile Formen des Probenmaterials hin.

Gegenüber der Differenz-Thermoanalyse (DTA), die die Differenz in den Temperaturen zwischen der Probe und einem Referenzmaterial misst, identifiziert die Differenzkalorimetrie Veränderungen in der Probe durch Aufnahme der Wärmerate dH/dt, die notwendig für die Angleichung von Probe und Referenzmaterial ist. Der zu untersuchenden Substanz und dem Referenzmaterial werden separat Wärme zugeführt und die Wärmerate als Funktion der Temperatur während des Vorgangs aufgezeichnet und überlagert. Freigesetzte bzw. auch aufgenommene Enthalpie (je nach Reaktionstyp) korrelieren proportional mit der Signalintensität, wodurch sich dieses Verfahren als quantitative Messmethode eignet. Gleichzeitig ist die DSC auch in der Lage, Unterschiede in der Wärmekapazität zwischen Probe und Referenzmaterial zu bestimmen [203]. Die simultane thermische Analyse dient im Rahmen dieser Arbeit zur Ermittlung eines Anhaltspunktes für die thermische Auslagerung bzw. Kalzinierung der beschichteten Schaumkeramikträger.

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit der STA-Apparatur NETZSCH STA 449 F3 Jupiter unter Verwendung von Platin als Tiegelmaterial durchgeführt. Dabei wurden zwei Sol-Gele definierter Zusammensetzung (vgl. Tabelle 4.1) mit einer Aufheizrate von 10 K/min untersucht, eine der Proben wurde einem konstanten $N_2$-Strom ausgesetzt, um eine dortige Oxidation gezielt zu vermeiden. Ein Vergleich der TG-Kurven der beiden Proben mit und ohne Oxidation kann den Temperaturbereich, in dem es zur Ausbildung oxidischer Nanostrukturen kommt, akkurat eingrenzen. Vor Aufnahme der Kurven wurden

die Sol-Gele für zwei Stunden getrocknet, um einen frühzeitigen Massenverlust in Folge des entweichenden Ethylenglykols während der Messungen zu unterbinden. Die Sol-Gele wurden zu Messzwecken bei 220 °C getrocknet, damit überschüssiges Ethylenglykol heraussieden konnte.

### 4.4.3 Induktiv gekoppelte plasma-optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die Materialzusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorsysteme wurde über die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. „inductively coupled plasma optical emission spectroscopy", kurz ICP-OES) bestimmt, die zu einer der wichtigsten Techniken der Elementanalytik zählt. Das Verfahren ermöglicht den Nachweis von Metallen und auch einigen Nichtmetallen aus wässrigen, angesäuerten Lösungen mit einem Gehalt von 10 g/L an gelöster Substanz. Die zu untersuchenden Proben müssen hierzu durch bspw. einen Königswasser-Aufschluss ($HCl/HNO_3$) oder einen mikrowelleninduzierten Säure-Druckaufschluss in Lösung gebracht werden; ungelöste Rückstände werden gefiltert und abgetrennt, die Lösung wird dann auf 10 g/L verdünnt und anschließend analysiert.

Für eine Analyse werden die Probenmaterialien über ein pneumatisches Zerstäubersystem in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma gesprüht und als Aerosol über eine Plasmafackel geführt. Durch einen hochfrequenten Strom in der Induktionsspule eines Hochfrequenzgenerators wird ein Magnetfeld induziert, das wiederum das Argonplasma erzeugt. In Folge der äußerst hohen Temperaturen im Bereich von 5000 – 7000 K im Plasma werden die Probenelemente ionisiert und die Ionen thermisch beim Übergang vom angeregten in den Grundzustand zur Lichtemission angeregt. Das emittierte Plasmalicht ist eine für die Elemente charakteristische Strahlung, analog zur Röntgendiffraktometrie, und wird simultan über einen Polychromator in elementspezifische Wellenlängen aufgespalten, deren Lichtintensitäten durch Photomultiplier erfasst werden können. Die Lichtintensitäten und Wellenlängen korrelieren zueinander und sind den jeweiligen Elementen zuordenbar. Für die Kalibrierung werden Referenzproben mit bereits bekannter charakteristischer Strahlung gemessen [204].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das ICP-OES-Verfahren angewendet, um den Anteil an Nickelbeladung in den jeweils synthetisierten Katalysatoren zu bestimmen [205]. Die Messungen erfolgten dabei nach DIN 51086-2 (ESA Eidam & Seiferling Analytik GmbH) und nach DIN EN ISO 11885 (Horn & Co Analytics GmbH).

### 4.4.4 Quecksilberdruckintrusion

Mit Hilfe der Quecksilber-Druckintrusion können nach DIN ISO 15901-1 neben der Rohdichte und Reindichte auch die nominale und hydrodynamische Porosität sowie die Porenradienverteilung der Schaumkeramiken bestimmt werden, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Die Rohkörper wurden analysiert, um Veränderungen des Porenvolumens während der Bildung neuer Phasen zu ermöglichen. Die Porenvolumenverteilung wurde sowohl an der reinen metallischen Aktivkomponente (ohne Träger) bestimmt als auch auf der Trägeroberfläche des Rohkörpers dispergiert, in beiden Fällen in Pulverform.

Quecksilber (Hg) ist eine nicht-benetzende Flüssigkeit, die einen Kontaktwinkel > 90 ° ausbildet, hierdurch kann Hg nur unter Druck gegen seine Oberflächenspannung in die Mikro-, Meso- und Nanoporen

eindringen. Das Quecksilber wird in die Probe gepresst, um Porenbereiche zwischen 3 nm und 300 µm vermessen zu können. Das eingepresste Quecksilbervolumen und der hierzu notwendige Druck werden aufgezeichnet und ermöglichen Rückschlüsse auf die hydrodynamisch zugängliche Porosität, die Porenvolumenverteilung und den mittleren Porendurchmesser.

Hieraus lassen sich Diffusionskennzahlen ableiten, das Ergebnis der gemessenen Kenngrößen ist das differentielle Porenvolumen in $\frac{\mathrm{mL}}{\mathrm{g}}$ über den Porenradius aufgetragen. Der Porenradius wird für zylindrische Proben durch die Gleichung nach Washburn bestimmt:

$$P = \frac{-4\gamma\cos(\theta)}{d}, \tag{4.5}$$

Hierbei entspricht $P$ dem Druck, $\gamma$ der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und $\theta$ dem Kontaktwinkel des Fluids. Der Druck $P$ ist antiproportional zum Kapillardurchmesser $d$ [206].

Für die Hg-Druckintrusionsmessungen wurde ein Micromeritics AutoPore IV 9500 verwendet, die Messungen wurden unabhängig zum einen intern vom Lehrstuhl für Chemie und Struktur neuer Materialien der Universität Siegen und zum anderen extern von der FGK GmbH durchgeführt, um systematische Messfehler auszuschließen.

### 4.4.5 Temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation

Bei der temperaturprogrammierten Reduktion bzw. Oxidation (TPR / TPO) handelt es sich um ein thermoanalytisches Methodenpaket zur Charakterisierung von Feststoffkatalysatoren. Das zu untersuchende Material wird dabei im Wechsel einem Trägergasstrom von 10 % $H_2$ in Ar als Reduktionsmittel und 10 % $O_2$ in He als Oxidationsmittel in einer Messzelle oder direkt im Reaktor bei langsamer Temperatursteigerung ausgesetzt. Kommt es zu einer Reduktion bzw. Oxidation in entsprechender Atmosphäre, so ändert sich die Wärmeleitfähigkeit des Gasstroms, die laufend von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl. *Thermal Conductivity Detector*, kurz *TCD*) erfasst wird.

Zwar ist die Reduktionstemperatur charakteristisch für den jeweiligen Oxidationszustand eines Materials, jedoch hängt die Temperatur auch entscheidend von den Untersuchungsbedingungen ab, daher sind sinnvolle Vergleiche zu anderen Proben nur im Rahmen derselben Versuchsführung möglich. Temperaturprogrammierte Vorgänge ermöglichen sowohl eine qualitative wie auch quantitative Bewertung wichtiger Katalysatorkenngrößen wie die Anzahl der reduzierbaren Komponenten auf der Katalysatoroberfläche sowie deren Reduzierbarkeit, dem Aktivierungsverhalten sowie der Regenerationsfähigkeit des Katalysators nach Deaktivierungserscheinungen. Zusätzlich liefern die Messungen wertvolle Informationen bezüglich der stabilen Oxidationsstufen, Phasen- und Metallanteile wie auch der Wechselwirkungen zwischen Metall und Träger (SMSI).

Während der Versuchsführung muss die Reduktion allerdings unter differentiellen Bedingungen erfolgen, um der Entstehung eines zu großen $H_2$-Konzentrationsgradienten vorzubeugen; dieser lässt sich meist nur durch Erfahrungswerte auf Basis zahlreicher Vorversuche mit unterschiedlich beladenen Proben zu Kalibrierungszwecken unterbinden. Zeitgleich können Wasserstoffsorptionsvorgänge die Reduktionsmessung beeinflussen, da $H_2$-Moleküle an bereits reduzierter Metallspezies adsorbieren und anschließend bei höheren Temperaturen desorbieren können. Dieser Effekt wird allerdings auch zur Wasserstoffsätti-

gung der Probe bei Raumtemperatur genutzt, der bei erhöhten Temperaturen wieder entfernt wird. Durch diese sogenannte temperaturprogrammierte Desorption (TPD) kann neben dem Chemisorptionsverfahren die Metalldispersion sinnvoll bestimmt werden [207].

Die in dieser Arbeit durchgeführten TPR-Messungen wurden mit einem Autochem II 2920 der Fa. Mircromertics vorgenommen. Die untersuchte Probe wurde mit einer Heizrate von 5 °C $min^{-1}$ einem Wasserstoff-Argon-Gemisch (20 vol.-% $H_2$ in Ar) bei einem Gesamtdurchfluss von 30 $L_N\,h^{-1}$ ausgesetzt, auf 250 °C erhitzt und dort für 30 min ausgelagert. Der verbrauchte Wasserstoff wurde durch einen TCD erfasst und erlaubt Rückschlüsse auf das Reduktionsverhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Parameter nach einem Arrhenius-Ansatz gemäß der Autoren Malet und Caballero gewählt [208]:

$$P = \beta \cdot S_0 \cdot FC_0 \tag{4.6}$$

Hierbei beschreibt der Parameter $P$ (in K) in der Arbeit der oben genannten Autoren einen präexponentiellen Faktor, der eine Aussage über den Verlauf simulierter TPR-Kurven ermöglicht. $\beta$ ist die Heizrate, $S_0$ beschreibt die Probendimensionen und das Produkt aus $FC_0$ den Wasserstoff-Eingangsstrom in den Reaktor. Die Autoren konnten durch Simulationsversuche belegen, dass der Faktor $P$ möglichst niedrig gehalten werden muss (idealerweise < 20 K), um ohne besondere Vorkenntnisse der Reaktionskinetik unter Einbezug sinnvoller Konfidenzintervalle eine optimale Versuchsführung zu erzielen. Durch die oben gewählten Parameter kann eine solche experimentelle Genauigkeit gewährleistet werden, trotz schwankender Werte in der Materialzusammensetzung.

Ein weiterer TPR-TPO Zyklus wurde nachgeschaltet, um die Rückoxidationsfähigkeit beurteilen zu können. Zusätzlich wurden 109 mg der 0S1-Katalysatorvariante (vgl. Tab. 4.1) in Pulverform zwei TPR-TPO Zyklen im Autochem 2920 II (PTA) ausgesetzt, die eine Aussage über die Rückoxidation dieses Materials und bei Gebrauch über den Umsatz und eventuelle Kohlenstoffablagerungen zulassen.

### 4.4.6 $N_2$-Kr-Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)

Die spezifische Oberfläche der Keramikschwämme mit und ohne katalytisch aktiver Beschichtung wurde nach dem Adsorptionsmodell von Brunauer, Emmett und Teller gemäß DIN ISO 9277 bestimmt [5]. Die Einheit der spezifischen Oberfläche wird ungeachtet der Dimension der Messergebnisse für gewöhnlich in $m^2\,g^{-1}$ angegeben, um eine direkte Vergleichbarkeit mit anderen Materialien zu ermöglichen. Die Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorptionsmessungen finden bei -196 °C statt und erlauben eine Charakterisierung der Porenstruktur der offenzelligen Schaumkeramiken.

Für die BET-Messung wird ein Inertgas (Adsorptiv) über die Probe geleitet, gemessen werden muss anschließend die physisorbierte Menge des Gases, also die Menge des verbrauchten Adsorptivs (bzw. Adsorbates), die zur vollständigen Bedeckung der zugänglichen Feststoffoberfläche (Adsorbens) mit einer Adsorbat-Monoschicht notwendig ist.

Der Bedeckungsgrad $\theta$ beschreibt das Verhältnis der tatsächlich adsorbierten Moleküle zur Anzahl der Moleküle im Falle einer vollständigen Oberflächenbedeckung (Ausbildung einer Monolage) und gilt in

dieser Form nur für den Fall einer Chemisorption:

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_{mono}} \tag{4.7}$$

Als Adsorptiv kommt jedoch Stickstoff zum Einsatz, das aufgrund schwacher Wechselwirkungen durch van-der-Waals-Kräfte an der Feststoffoberfläche physisorbiert, bei Druckerniedrigung allerdings genauso schnell desorbiert. Da die Bindungsenergie des Adsorbats zur Festkörperoberfläche entsprechend klein ist und sich in der gleichen Dimension wie die Wechselwirkungskräfte der $N_2$-Moleküle untereinander ansiedelt, kommt es nicht, wie im Falle einer Chemisorption, bei der die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander vernachlässigt werden können, zur Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht, sondern zum Aufbau mehrerer Schichten. Dadurch kann die für den Bedeckungsgrad notwendige Monoschichtbedeckung $N_{mono}$ nicht ohne Weiteres bestimmt werden. Jedoch kann auch für den Fall der komplexeren Physisorption eine sogenannte Mehrfachschicht-Adsorptionsisotherme, die „BET-Isotherme“, abgeleitet werden.

Während der BET-Messung herrschen isotherme Bedingungen im Probenbehälter, die aufgenommenen Adsorbatmengen werden im Gleichgewicht mit dem Gasdruck des Adsorptivs aufgezeichnet und gegen den Relativdruck $p/p_0$ aufgetragen. Der Referenzdruck $p_0$ wird in einer leeren Referenzzelle bei derselben Temperatur gemessen. Aus dieser Beziehung kann eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme hergeleitet werden [209].

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt mit Hilfe der BET-Gleichung; berechnet wird die Menge an Adsorbat aus einer adsorbierten Gasmenge, die zur Ausbildung einer monomolekularen Stickstoffschicht auf der Feststoffoberfläche führt. Da das BET-Verfahren nur die Gesamtoberfläche bestimmen kann, muss der ermittelte Wert auf die Probeneinwaage bezogen werden, um die spezifische Oberfläche zu erhalten.

Durch die linearisierte Form der BET-Adsorptionsisotherme lässt sich die BET-Gleichung ableiten, über die die beschriebene Monoschichtstoffmenge $n_m$ errechnet werden kann:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_\alpha \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C}\frac{p}{p_0} \tag{4.8}$$

Hierbei drückt p den Gleichgewichtsdruck zwischen Adsorptiv und Adsorbat aus, $p_0$ beschreibt den Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs und $n_\alpha$ die spezifische, adsorbierte Stoffmenge, während $n_m$ die spezifische Monoschichtstoffmenge des Adsorbats und C die BET-Konstante beschreibt.

Die BET-Methode hat sich zur Bestimmung spezifischer Oberflächen aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Werte etabliert. Um den hohen Zeitaufwand bei der Durchführung einer Messreihe zur Ermittlung exakter Oberflächenwerte zu minimieren, kann vereinfacht auf eine Einpunktauswertung nach Haul und Dümbgen zurückgegriffen werden [210]. Dabei wird nur ein Punkt auf der Adsorptionsisotherme ermittelt, aus der dann theoretisch bereits die Monoschichtkapazität und somit die spezifische Oberfläche näherungsweise berechnet werden kann. Gegenüber der Mehrpunkt-Methode können Analysezeiten über einen großen Messbereich stark verkürzt werden, nachteilig wirkt sich jedoch der eingeschleppte systematische Fehler bei dieser Einpunkt-Messvariante aus [211].

Die BET-Methode kann in den Messungen Bereiche unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung der Probe nicht unterscheiden, daher muss zur gezielten Ermittlung des Metallanteils an der spezifischen Oberfläche auf den beschichteten Schaumkeramiken zusätzlich das Chemisorptionsverfahren angewendet werden. Dennoch eignet sich das BET-Verfahren, um einen Vergleich vielversprechender Proben untereinander zu ermöglichen und eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch Parameteranpassungen beurteilen zu können.

Fallen die gemessenen spezifischen Oberflächen mit Hilfe des $N_2$-Sorptionsverfahrens unter 5 $m^2\,g^{-1}$, kommt es bei Anwendung der klassischen BET-Methode zu hohen Ungenauigkeiten bei deren Bestimmung. Die gemessenen spezifischen Oberflächen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysatorsysteme fielen deutlich unter den Mindestwert, daher wurden zu Prüfzwecken nachträglich BET-Messungen mit Krypton (Kr) durchgeführt, die den Vorteil einer höheren Messgenauigkeit versprechen.

Die Schaumkeramiken wurden vor den BET-Messungen zerkleinert, die Bruchteile wurden anschließend bei 200 °C für 12 h unter Vakuum ausgelagert (gemäß DIN ISO 9277). Die Proben wurden wie zuvor beschrieben sowohl intern am Lehrstuhl für Chemie und Struktur neuer Materialien der Universität Siegen als auch extern von der FGK GmbH vermessen, um systematische Messfehler sicher ausschließen zu können. Die internen $N_2$-Sorptionsmessungen wurden mit dem Messgerät Micromeritics ASAP 2020 durchgeführt, für die externen Messungen kam das TriStar II (Micromeritics Particle Testing Authority GmbH, kurz PTA) und für Kr-BET-Messungen das TriStar II Plus (PTA), ebenfalls von der Firma Micromeritics, zum Einsatz.

### 4.4.7 Chemisorptionsmessungen

Die Mechanismen der Chemisorption wurden in Kap. 2.7.1 bereits näher beschrieben. Daher widmet sich dieses Unterkapitel der Funktionsweise der Chemisorptionsmessung und geht auf ihre wichtigsten Grundzüge ein.

Die Chemisorption kommt insbesondere bei der Charakterisierung von Katalysatoren zum Einsatz. Während das BET-Verfahren Aufschluss über die spezifische Oberflächengröße geben kann, liefert die Chemisorption Informationen darüber, welcher Anteil der Oberfläche auch tatsächlich chemisch aktiv ist. Physisorption und Chemisorption treten bei Adsorptionsvorgängen immer gekoppelt auf und können daher anfänglich nicht direkt getrennt werden. Unter den richtigen Bedingungen kann eine Physisorption zur Ausbildung mehrerer Lagen an Adsorbat führen, Chemisorption hingegen kann nur so lange stattfinden, wie das Adsorptiv direkten Kontakt zur Oberfläche hat, daher ist dieser Prozess nach Ausbildung einer monomolekularen Schicht auch abgeschlossen (Ausnahmen bilden nur extrem polare Adsorptive wie bspw. $NH_3$). Dieser Sachverhalt wird auch bei der Bestimmung der aktiven Katalysatoroberfläche berücksichtigt.

Die Chemisorptionsmessung dient der Ermittlung der reduzierten Metallaktivoberfläche, der mittleren Kristallitgröße und der Dispersion der metallischen Aktivkomponente. Zur Bestimmung der aktiven Oberfläche wird ein Gas verwendet, das an der metallischen Aktivspezies des Katalysators chemisorbiert, meistens Wasserstoff.

Dabei wird die hohe Reaktivität der Edelmetalloberflächenatome ausgenutzt, die besonders mit geometrisch kleinen Molekülen reagieren (typische Systeme sind $H_2$, $O_2$, CO und Pt, Pd, Ni usw.). Die DIN

66136-1 beschreibt ein genormtes Verfahren zur Auswertung der Messungen sowie der Vorgehensweise zur weiteren Berechnung. Die volumenspezifische Oberfläche berechnet sich wie folgt:

$$S_V = n_a \nu A_i \tag{4.9}$$

$S_V$ beschreibt die spezifische Oberfläche, $n_a$ die Anzahl der adsorbierten Moleküle, $\nu$ ist ein Stöchiometriefaktor und $A_i$ der Querschnitt der Aktivkomponente (im Falle von Ni folgt $A_{Ni}$ = 6,49 Å). Die Dispersion D des Katalysatormaterials berechnet sich nach

$$D_i = \frac{n_a \nu M}{w} \tag{4.10}$$

Hierbei ist M die molare Masse der aktiven Spezies und w deren Gewichtsanteil. Die durchschnittliche Partikelgröße $D_K$ bestimmt sich zu:

$$D_K = \frac{w\varphi}{S_V \rho} \tag{4.11}$$

mit der Dichte des Materials ρ im Nenner und einem Formfaktor $\varphi$ (für sphärische Partikel wird der Formfaktor auf $\varphi = 6$ festgelegt).

Für die Chemisorption wurden gepulste und statische Chemisorptionsuntersuchungen mit CO (3P Instruments GmbH Altamira AMI 200 und PTA Autochem II 2920) sowie gepulste Untersuchungen mit $H_2$ (PTA) durch-geführt. Die Proben wurden bei 700 °C für 5 Stunden bzw. 650 °C für 10 min reduziert.

**Statisch-volumetrische Chemisorption**

Bei der statisch-volumetrischen Methode wird eine definierte Gasmenge unter Vakuum auf die Probe geleitet. Die adsorbierten Gasmengen werden durch Druckmessungen innerhalb von Systemen bekannter Volumina bestimmt. Da eine Chemisorption wie erwähnt auch immer eine Physisorption bedingt, können beide Phänomene nie getrennt betrachtet werden. Daher müssen für die Untersuchungen zwei Chemisorptionsisothermen ausgewertet werden. Die erste Isotherme ist die Überlagerung aus Physisorption und Chemisorption. Nach Bestimmung der ersten Isotherme wird die Probe evakuiert, um physisorbiertes Messgas von der Oberfläche zu entfernen, da es sich hierbei nur um lose gebundene Gasmoleküle handelt, die durch van-der-Waals-Wechselwirkungen auf der Oberfläche haften blieben. Die zweite Isotherme entsteht durch eine Wiederholungsmessung, die dann automatisch nur den Physisorptionsanteil wiedergibt, da aktive Oberflächenzentren nach der ersten Messung blockiert wurden. Dadurch liefert die Differenz der zwei Isothermen die Chemisorptionsisotherme ohne Physisorptionsanteil, die der aktiven Oberfläche des Katalysators entspricht [212].

**Dynamische Puls-Chemisorption**

Bei der Puls-Chemisorption wird der zu untersuchende Festkörper kontinuierlich mit einem Inertgas überströmt, das resultierende Messsignal wird von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst. Zu Beginn ergibt sich aufgrund der fehlenden Reaktion eine Nulllinie. Nach Einstellung des stationären Inertgasstroms werden nach und nach Pulse eines Messgases in den Strom geleitet, die dabei auftretenden Pulse im Messsignal werden aufgezeichnet und laufen danach wieder gegen null. Die initialen Messgaspulse chemisorbieren auf der Feststoffoberfläche, bis sich ein Sättigungszustand auf der aktiven Oberfläche einstellt. Hinzukommende Pulse können demzufolge mit der Zeit nicht mehr aufgenommen werden, sodass bei weiteren Messgaspulsen nur noch konstante Ausschläge gleichbleibender Höhe und Abstand im Wär-

meleitfähigkeitsdetektor registriert werden. Ab diesem Punkt kann die chemisorbierte Messgasmenge mit der Größe der aktiven Oberfläche des Katalysators korreliert werden [212].

## 4.5 Versuchsaufbauten und -durchführung

### 4.5.1 Sol-Gel-Synthese und Variation der Synthesebedingungen

Zur Beschichtung der Schaumkeramiken wurden Suspensionen auf Nickelbasis präpariert. Den Hauptbestandteil für die Synthese stellten Nickel(II)-Nitrathexahydrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, Alfa Aesar, 98 %) und Natriumtetra-borat-Decahydrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, kurz „NTB“, Alfa Aesar, 99+ %) als Präkursor dar. Beide Stoffe wurden in einem spezifizierten Verhältnis (vgl. Tabelle 4.1) mit Ethylenglykol (Alfa Aesar, 99 %) zur Lösung gebracht. Ethylenglykol wurde als Lösungsmittel gegenüber destilliertem Wasser aufgrund seiner deutlich höheren dynamischen Viskosität bei Raumtemperatur vorgezogen, durch die eine bessere Schichtanhaftung der Suspension auf den Schaumkeramikstegen zu erwarten war. Des Weiteren weist Ethylenglykol ein hohes Löslichkeitsvermögen für Nickel(II)-nitrat und Natriumtetraborat auf. Mit höherem Schichtauftrag geht auch eine höhere katalytische Beladung einher, die eine hohe katalytische Aktivität in der Reaktorsynthese verspricht. Um den Einfluss der $TiO_2$-Keramikschwämme auf die nickelbasierte Aktivkomponente zu untersuchen, wurden zwei Syntheserouten getestet, der Beschichtungslösung wurde dabei in einem ersten Schritt keine Titan-Quelle zugefügt. In einem zweiten Parallelversuch wurde die Sol-Gel-Synthese um einen Titan-Vorläufer erweitert. Hierfür kam Tetraisopropylorthotitanat (TIPT, Sigma Aldrich, ≥ 97,0 %) unter Zugabe von Ethanol im Verhältnis 1/20 des verwendeten TIPT-Volumens zum Einsatz. Bei Zugabe von TIPT-Lösung kommt es in Folge der Hydrierung zu einem Ausflocken der Suspension, daher erfolgte die Zugabe zur Suspension tröpfchenweise, die Lösung wurde dabei für mindestens 90 Minuten bei 350 U/min kontinuierlich gerührt.

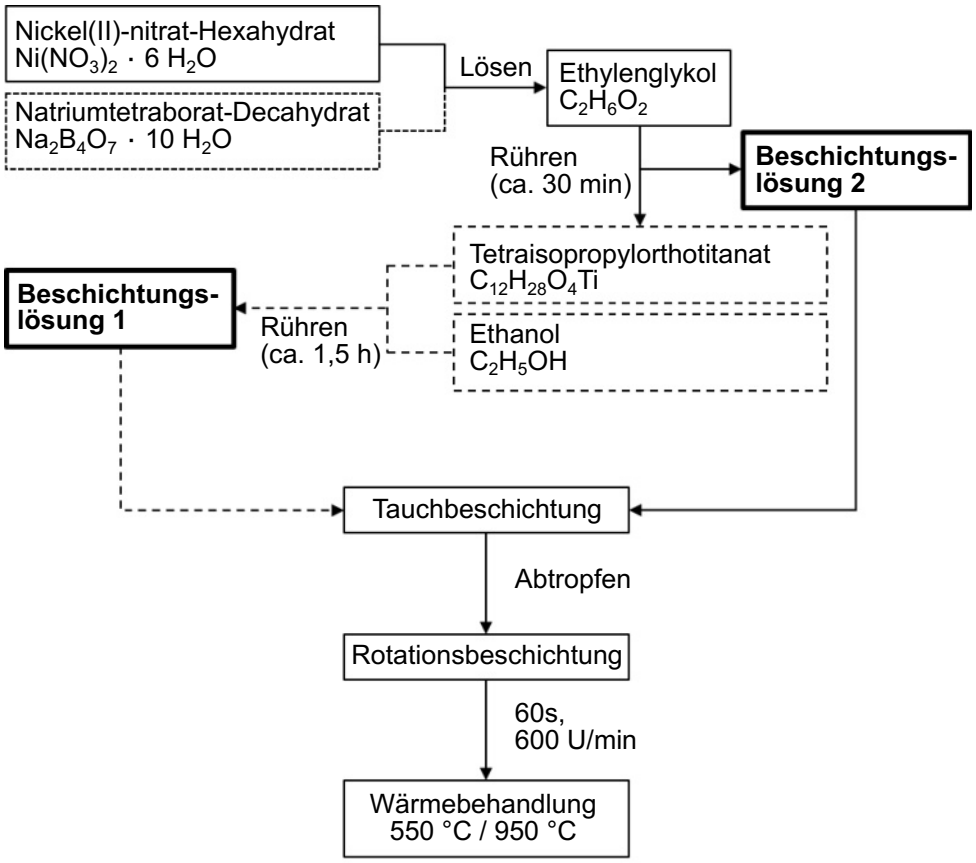



Abb. 4.9: Beschichtungsplan für die anschließende Wärmebehandlung und den Reaktortest.

### 4.5.2 Beschichtung der Schaumkeramikträger

Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Sol-Gel-Suspensionen mit variabler Zusammensetzung dienten jeweils als Beschichtungslösung für die in Kap. 4.2 vorgestellten $TiO_2$-Schaumkeramikträger. Alle Träger wurden durch Dip- und Spin-Coating zunächst in die Beschichtungslösung getaucht und anschließend über eine Zentrifuge mit definierter Drehzahl und Dauer ausgeschleudert. Das Ausschleudern der beschichteten Keramikproben wurde implementiert, um ein Verstopfen der Poren des Katalysatorträgers nach Trocknung zu vermeiden. Hierdurch wurde ein homogenerer Schichtauftrag nach dem Kalzinieren erzielt.

Alle Schaumkeramikträger wurden mit einer zentrierten Durchgangsbohrung versehen, die zur Aufnahme für die Zentrifuge diente. Gleichzeitig wirkte die Bohrung als Messstelle für das Thermoelement im Reaktor, um die Temperatur während des Synthesevorgangs bestimmen zu können.

Für alle Spin-Prozesse wurden Drehzahl und Schleuderzeit auf 600 $min^{-1}$ und 60s festgelegt und konstant gehalten. Die Fliehkraft aufgrund des Schleudervorgangs konnte überschüssige Lösung entfernen, größere Partikelagglomerate nach der Trocknung wurden durch Druckluftausblasen mit einem Kompressor entfernt.

| **Beschichtungslösung 1** | c(TIPT) | c($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) | c($Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$) | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|
| Variation NTB: | 1,80 mol $l^{-1}$ | - | 4,47 mol $l^{-1}$ | 0S1 (1) |
| | | 0,41 mol $l^{-1}$ | | 0,41S1 (2) |
| | | 3,35 mol $l^{-1}$ | | 3,35S1 (3) |
| | | 4,84 mol $l^{-1}$ | | 4,84S1 (4) |
| **Beschichtungslösung 2** | | | | |
| Variation | - | 3,35 mol $l^{-1}$ | 2 mol $l^{-1}$ | 2S2 (5) |
| $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$: | - | | 4,47 mol $l^{-1}$ | 4,47S2 (6) |
| | - | | 7 mol $l^{-1}$ | 7S2 (7) |
| **Schaumkeramiken** | | | | |
| Material | Steggeometrie | ppi-Zahl | Beschichtungen | Reaktortest |
| ph-$TiO_2$ | trigonal | 30 | alle | 2, 3 |
| | | 20 | alle | 2, 3 |
| | rund | | 1, 2, 3 | 1, 2, 3 |
| si-$TiO_2$ | rund | 30 | 3 | 3 |
| ph-$\gamma$-$Al_2O_3$ | rund | 20 | 2, 3 | - |
| SiSiC | rund | 20 | 1 | 1 |

Tab. 4.1: Versuchsmatrix für die Beschichtungstests.

Um die Schichtdicke nach Aufbringen der Beschichtung bestimmen zu können, wurde der ursprüngliche Träger gewogen und dann mit dem Gewicht des eingetauchten und ausgeschleuderten Trägers verglichen. Das Gewicht des Schichtauftrags ergibt sich per Differenzwägung. Die durchschnittliche Schichtdicke $t_{avg}$ berechnet sich, angelehnt an die Formel der Autoren Zhang et al. (2012), wie folgt [213]:

$$t_{avg} = \frac{\frac{m_{cf} - m_{if}}{SSA_f}}{\rho_{Sol}}, \tag{4.12}$$

Dabei stellt $m_{cf}$ die Masse des beschichteten Trägers dar, $m_{if}$ das Ausgangsgewicht der Schaumkeramik, $SSA_f$ die spezifische Oberflächengröße des unbehandelten Keramikschwamms und $\rho_{Sol}$ die Dichte der nickelbasierten Ausgangslösung.

### 4.5.3 Gasphasenanlage zur Methanisierung

Die Untersuchungen der variablen Katalysatorkonfigurationen zur $CO_2$-Methanisierung wurden in der vorliegenden Arbeit über eine Modellanlage mit Kolbenstromreaktor realisiert. Zu diesem Zweck kam ein einfacher Rohrreaktor nach dem Konzept eines Gas-Feststoff-Reaktors zum Einsatz.

Zur direkten Vergleichbarkeit mit gängigen Katalysatorsystemen aus der Literatur und Industrie wurden polytrope Betriebsbedingungen (Temperatur variabel, nicht-adiabat) im Reaktor geschaffen, sodass sich ein Temperaturprofil im Katalysatorbett ausbilden konnte.

Die entsprechende Dimensionierung des Reaktors mit Hinblick auf Eduktgaskonzentrationen, Fluiddurchsätzen und Zündtemperaturen wurde am Lehrstuhl für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (LEUVT) der Universität Siegen vorgenommen. Für die Untersuchung des Wärmetransports wurde der Katalysatorwiderstand als limitierender Faktor gewählt und nicht die Wärmeabfuhr über die Reaktorwand [214].

Die üblicherweise hohen Betriebstemperaturen bei der Methansynthese erfordern ausgereifte Kühlsysteme wie spezielle Thermo-Ölkühlungen oder Salzschmelzen, die nur schwierig im Kontext dieser Arbeit zu realisieren wären. Daher wurden die Bedingungen im Reaktor zu Gunsten der Wärmekontrolle ohne zusätzliche Kühlaggregate betrieben, die einen Einfluss auf den axialen Wärmetransport nehmen können [180].

Zur Bewertung der Katalysatorleistung der unterschiedlich beschichteten Keramikträger wurde eine integrale Methanisierungsanlage genutzt, deren Aufbau in Abb. 4.10 schematisch dargestellt ist.

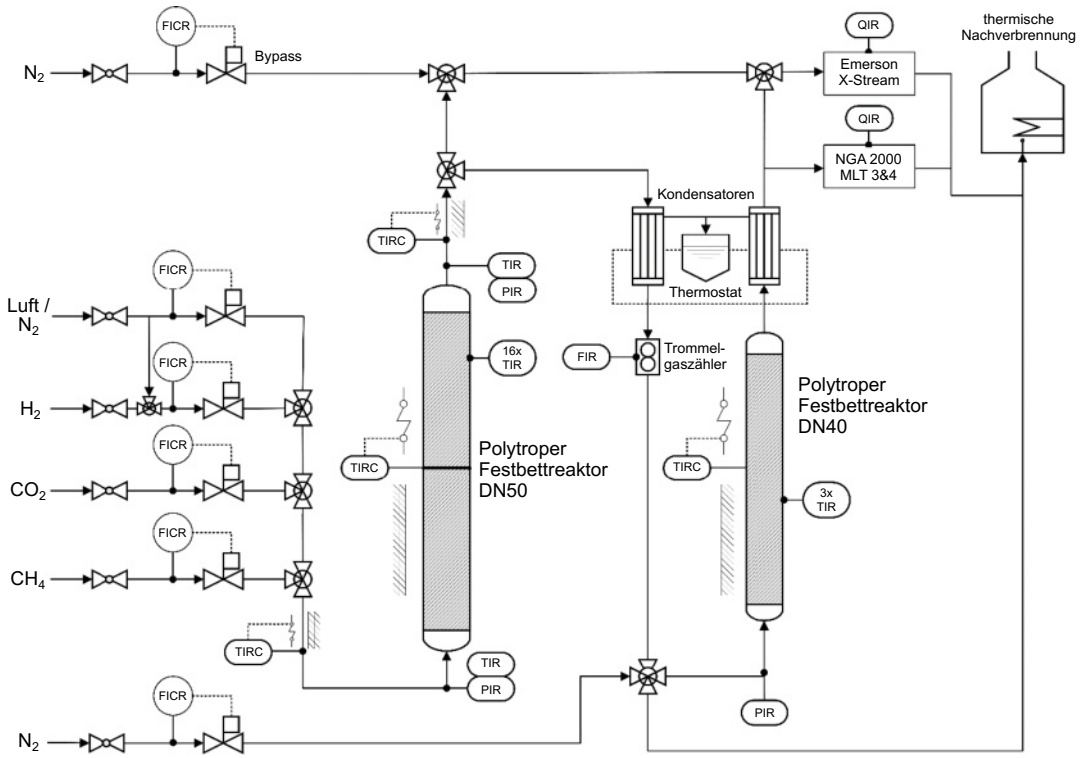



Abb. 4.10: Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage. Beide dargestellten Reaktoren können in Reihe geschaltet werden.

Das entstehende Methanproduktgas wird über eine thermische Erdgasnachverbrennung vollständig verbrannt. Für einen dynamischen Betrieb können die Versuchsbedingungen durch eine Steuersoftware automatisiert variiert werden, die Programmierumgebung wurde durch LabVIEW realisiert. Alle notwendigen Messdaten (Temperatur, Drücke, Volumenströme, Gaszusammensetzung) werden von der Software aufgezeichnet und abgespeichert.

Die Einspeisung der Prozessgase in den Reaktor wurde über einen Massendurchflussregler der Firma Bronkhorst (MFC, ELFlow Prestige) realisiert, zur Spülung kamen $H_2$-, $CO_2$-, und $N_2$-Standardgasflaschen der Firma Messer Industriegase GmbH (Messer Griesheim 5.0, Reinheitsgrad 99,999 %) zum Einsatz. Für die Analyse des Prozessgases wurde ein kontinuierliches Multikanalsystem (Fisher-Rosemount NGA2000

MLT) verwendet. Über NDIR-Sensoren (Nicht-dispersive Infrarot-Spektroskopie) wurden die Konzentrationen von CO, $CO_2$ und $CH_4$ bestimmt, die $H_2$-Konzentration mittels TCD-Sensor (Thermal Conductivity Detector). Alle Sensoren wurden vor der Versuchsführung mit zertifiziertem Referenzgas kalibriert.

Der Festbettreaktor ist aus einem Edelstahlrohr (1.4841) mit Nenndurchmesser DN50 nach EN 10255 mit einem Außendurchmesser von 60,3 mm und einer Wanddicke von 3,65 mm gefertigt ($d_{innen}$ = 53,1 mm). Die Gesamtreaktorlänge beläuft sich auf 500 mm mit einer maximalen Betthöhe von 250 mm. Die Keramikschwämme wurden anschließend auf einem konischen Edelstahlring im Innenraum des Reaktors fixiert, der auf halber Axialdistanz innerhalb des Reaktorrohrs angeschweißt wurde, um eine feste Arretierung zu gewährleisten und Ringspaltströmungen zu vermeiden.

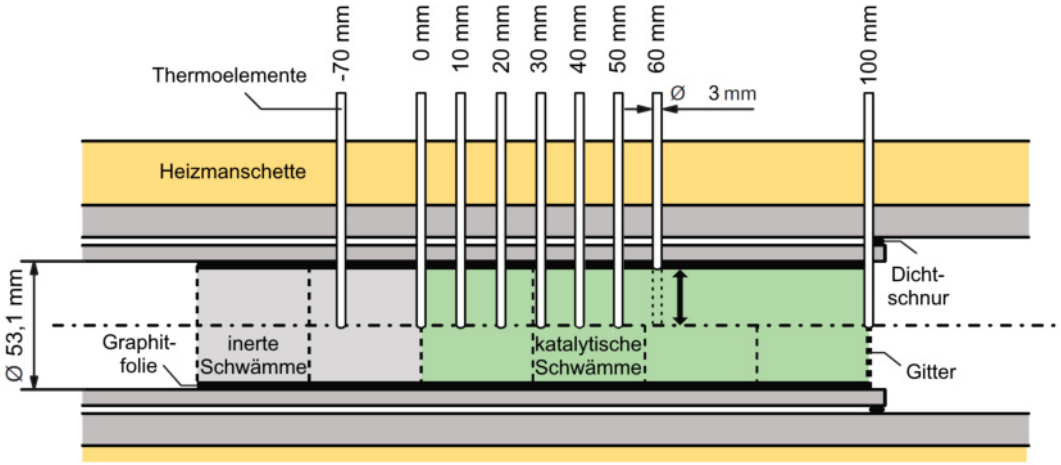



Abb. 4.11: Detaillierte Ansicht des labormaßstäblichen Rohrreaktors mit Positionierung der Thermoelemente zur Messung der axialen Temperaturprofile der Katalysatorproben.

Neben den in Abb. 4.11 dargestellten Thermoelementen stand ein zweiter Satz an Thermoelementen zur Verfügung, durch die die Temperatur neben der zentralen Achse auch an der äußeren Achse der Proben gemessen werden konnte. Die Graphitfolie diente zur Prävention von Bypass-Strömen und etablierte einen sicheren Kontakt zwischen den Katalysatorschwämmen und der Reaktorwand. Den Katalysatorschwämmen wurden zwei inerte $Al_2O_3$-Keramikschäume vorangeschaltet, um einen vollständig stationären Durchfluss im Festbett zu gewährleisten. Sämtliche temperaturbeanspruchten Bauteile wurden mit Steinwolle isoliert, die Gasleitungen zur Zu- und Abfuhr der Reaktanden wurden mit Heizbändern der Fa. Horst Heizschnur HSS auf Temperatur gebracht.

### 4.5.4 Katalysator-Screening

Um die Änderungen der katalytischen Leistung in den einzelnen Katalysator-Entwicklungsetappen zu erfassen, wurden Screening-Versuche durchgeführt, die neben der Langzeitstabilität auch dabei helfen, die optimalen Betriebsbedingungen festlegen. Alle Katalysatoren wurden vor Durchführung der Aktivitätsversuche in einem Temperaturbereich zwischen 500 °C und 700 °C reduziert.

Die Variation der Temperaturen führte dabei zu unterschiedlichen Ergebnissen. Die Zieltemperatur wurde jeweils für mindestens 3 h gehalten. Nach der Aktivierung wurden ein Temperatur- und Volumenstrom-

Screening durchgeführt. Zwischen den jeweiligen Experimenten wurde die Versuchskammer wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit $N_2$ durchgespült, um vorhandene Restgase zu entfernen und gleiche Ausgangsbedingungen für den nächsten Versuch zu schaffen.

Für die Temperatur-Screening-Versuche wurde ein unverdünnter Gasstrom mit einem Volumenstrom von 6 $L_N\,h^{-1}$ in einem überstöchiometrischen $H_2/CO_2$-Verhältnis von 6:1 in die Reaktorkammer geleitet. Das thermodynamische Gleichgewicht wurde mit Hilfe der HSC-Chemistry-Datenbank berechnet.

Der Reaktor wurde zunächst unter $N_2$-Atmosphäre auf 250 °C aufgeheizt und die tatsächliche Temperatur im Reaktor gemessen. Die $H_2$- und $CO_2$-Eduktgase wurden anschließend in den Reaktor geleitet, die Temperatur wurde für 1 h konstant gehalten. Die Zeitspanne wurde gewählt, da selbst nach Überschreiten noch keine signifikante Deaktivierung beobachtet werden konnte.

Die aufgezeichneten Daten zum Umsatz und zur Selektivität wurden vor dem jeweils nächsten Intervall zwischengespeichert. Nach Abschluss eines Versuchs wurde die Temperatur in 50 °C-Schritten bis auf 550 °C erhöht, dabei wurden diese Etappen jeweils immer mit einer Heizrate von 5 $K\,min^{-1}$ angefahren, während der Aufheizphase wurde die Reaktorkammer wie bereits beschrieben mit $N_2$ als Inertgas gespült.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche wurde durch Rückwärtsprüfung validiert; da keine großen Abweichungen festgestellt werden konnten, wurde die Validität der Versuchsmethode für gegeben erachtet.

### 4.5.5 Bewertung der Katalysatoraktivität

Die beschichteten Schaumkeramiken wurden nach Kalzination per Differenzwägung mit ihrem Rohgewicht abgeglichen, um die Masse des Schichtauftrags zu bestimmen. Eine anschließende TPR-Messung zeigt die für die relevanten Phasenumwandlungen notwendigen Temperaturen, die die Grundlage für die darauffolgende Aktivierung in $H_2$-Atmosphäre und den Reaktorbetrieb bilden.

Es ist zu vermuten, dass die entstehende Menge an Kohlenstoff begrenzt ist, da keine Bildung hochkettiger Kohlenwasserstoffe beobachtet werden konnte. Eine exemplarische Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Analyse (GC/MS) des Produktgases und des dazugehörigen Kondensats (DBI Gas und Umwelttechnik GmbH, Leipzig) bestätigte diese Vermutung bei einer Temperatur von 500 °C im Reaktor für einen 0,41S1-Katalysator. Auch andere Studien zur Methanisierung konnten nur eine spärliche Bildung hochkettiger Kohlenwasserstoffe bei erhöhten Temperaturen zwischen 250 °C und 550 °C in Anwesenheit eines Ni-Katalysators verzeichnen [180, 215].

$$\chi_{CO_2} = 1 - \frac{y_{CO_2}}{y_{CO_2} + y_{CO} + y_{CH_4}} \tag{4.13}$$

$$Y_{CH_4} = \frac{y_{CH_4}}{y_{CO_2} + y_{CO} + y_{CH_4}} \tag{4.14}$$

$$S_{CH_4} = \frac{Y_{CH_4}}{\chi_{CO_2}} \tag{4.15}$$

In sämtlichen Gleichungen entspricht $y_i$ dem Molenbruch der jeweiligen Spezies $i$ im Produktgas, die vom Gasanalysenmessgerät identifiziert wurde. Die Autoren Ducamp et al. weisen darauf hin, dass die Unsicherheit dieses Verfahrens bei rd. 5 % liegt, konnten ihre Annahme jedoch experimentell bestätigen [216]. Um das Verhalten der Katalysatoren bei höheren Volumenströmen beurteilen zu können, wurde

eine Reihe von Volumenstrom-Screeningversuchen durchgeführt. Da die 20-ppi-Schaumkeramiken über eine vergleichsweise geringe Katalysatordichte pro Reaktorvolumen verfügen, macht die Bestimmung der massenbezogenen Raumgeschwindigkeit anstelle der üblicherweise genutzten volumenbezogenen Raumgeschwindigkeit (vgl. Kap. 2.5) mehr Sinn:

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{V}_{in}}{m_{catalyst}} \tag{4.16}$$

Hierbei wird der Volumenstrom am Einlass, $\dot{V}_{in}$ in $\mathrm{L_N\,h^{-1}}$ angegeben und auf $m_{catalyst}$, die Masse des katalytischen Aktivmaterials, bezogen. Für die Versuchsdurchführung wurde eine Reaktortemperatur von 500 °C bei Atmosphärendruck unter Verwendung einer stöchiometrischen Gaseinspeisung und einer massenbezogenen Raumgeschwindigkeit, WHSV, von ungefähr 10 bis 100 $\mathrm{L_N\,g_{cat}^{-1}\,h^{-1}}$ gewählt.

Dem Start der Screening-Versuche wurde ein Stabilitätstest mit dem katalytischen Aktivmaterial 0,41S1 (vgl. Tab. 4.1) vorangeschaltet, das auf 30-ppi-$TiO_2$-Schaumkeramiken appliziert wurde. Die gewählten Keramiken verfügen über einen Durchmesser von 48 mm und einer Packungshöhe von 10 mm und wurden zwischen vier baugleichen, aber unbeschichteten Trägern platziert und den oben genannten Bedingungen im Reaktor ausgesetzt. Der Stabilitätsversuch wurde für 120 h an insgesamt 17 Versuchstagen mit zwischenzeitlicher Spülung und Herunterkühlung über Nacht durchgeführt. Wie in Kap. 4.5.4 beschrieben wurde die Probe für 3 h bei 500 °C in $H_2$-Atmosphäre aktiviert.

# 5 Experimentelle Untersuchung, Auswertung und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorgestellt und diskutiert. In Zusammenarbeit mit Alwin Heupel (LEUVT) wurde angestrebt, die Anforderungen an die Herstellung der Ni-$TiO_2$-Katalysator-träger unter dem Gesichtspunkt der materialtechnischen Synthese, Kalzination und katalytischen Aktivierung mit den Anforderungen des Langzeitbetriebs und der Temperaturkontrolle auf der verfahrenstechnischen Seite zu vereinbaren. Hierzu wurde die gesamte Prozesskette, ausgehend von der Sol-Gel-Synthese über Beschichtung, Kalzinierung und Aktivierung bis hin zum Reaktorbetrieb im Langzeittest durchlaufen. Zunächst werden die Sol-Gel-Synthese und Einflussfaktoren, die zur Parameterfestlegung beitragen, näher diskutiert. Eine morphologische Charakterisierung stellt eine Korrelation zwischen den Struktureigenschaften und der katalytischen Aktivität der nanostrukturierten, offenzelligen Katalysatorträger her. Die Temperatur für die Wärmebehandlung wird durch thermogravimetrische Untersuchungen (TG) festgelegt. Neben den lichtmikroskopischen Untersuchungen werden zur Charakterisierung der Keramikschwämme auch BET-Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche vorgenommen. Zur Ermittlung der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung der oberflächlichen Nickelphasen wurden raster- und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt und mit röntgenographischen Messergebnissen abgeglichen. Die Auswertung dieser Daten erlaubt eine Einsicht in die Schichtstruktur und- morphologie. Auf Basis dieser Erkenntnisse können anschließend durch reaktortechnische Untersuchungen Rückschlüsse auf Aktivitätsverhalten wie auch Selektivität und Umsatzraten der einzelnen Katalysatoren gezogen werden, die einen Vergleich mit kommerziellen Katalysatoren für die Methansynthese ermöglichen und die in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren einzuordnen vermögen.

## 5.1 Morphologische Charakterisierung der Keramikschwämme

Dieses Unterkapitel befasst sich mit der morphologischen Untersuchung und Einordnung der in der Arbeit verwendeten Schaumkeramiken, um zum einen die geometrisch relevanten Größen, zum anderen aber auch die morphologischen Eigenschaften der Schaumkeramiken mit den katalytischen Anforderungen korrelieren zu können.

Hierzu wird der Einfluss der Rohkörper, im Speziellen der Steggeometrie und Oberflächenrauheit auf die Beschichtbarkeit mit den Sol-Gel-Suspensionen näher untersucht. Die Beschichtbarkeit wird weitestgehend mit der Benetzbarkeit gleichgesetzt und ließe sich über den Kontaktwinkel beschreiben. Jedoch bietet sich für eine Abschätzung eine qualitative Beurteilung der Homogenität des Schichtauftrags nach Dip- und Spin-Coating sowie die Schichteinwaage nach Ausschleudern überschüssiger Suspension zur Bewertung der Trägerbeschichtbarkeit an. Des Weiteren sind Screening-Versuche notwendig, um die Schaumkeramiken iterativ anzupassen, dazu werden verschiedene Keramikausführungen mit unterschiedlichen Substrat- wie auch Bindermaterialien getestet, die der Tabelle 5.1 zu entnehmen sind.

| Material | ppi-Zahl | Stegform | Untersuchungsparameter |
|---|---|---|---|
| $TiO_2$ phosphatisch (ph) | 20, 30 | trigonal (t)<br>rund (r) | Beschichtbarkeit, ppi-Zahl,<br>Binder, Stegform |
| $TiO_2$ silikatisch (si) | 20 | trigonal, rund | Beschichtbarkeit, ppi-Zähler,<br>Binder, Stegform |
| $Al_2O_3$ phosphatisch | 20 | rund | Referenzträger |
| $TiO_2$ silikatisch (snt) | 20 | rund | Beschichtbarkeit,<br>Bindereinfluss |
| SiSiC (sic) | 10, 20, 30,<br>10-20 | rund | Referenzträger Wärmetransport,<br>Untersuchung im dynamischen Reaktorbetrieb |

Tab. 5.1: In der Arbeit verwendete Keramikschwämme und korrespondierende Untersuchungsparameter.

### 5.1.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Im Folgenden wird der Einfluss des Schaummaterials unter Einbeziehung der geometrischen Faktoren auf die Schichthomogenität und -anhaftung untersucht. Verglichen werden phosphatgebundene Schaumkeramiken auf $TiO_2$-Basis (20 ppi, 30 ppi) mit $Al_2O_3$-Keramiken (20 ppi), durch die zum einen der Materialeinfluss, zum anderen geometrische Einflüsse abgegrenzt werden können. Von besonderem Interesse ist hierbei die Synthese der $Ni_5TiO_7$-Nanodrähte, daher werden zusätzlich die beschichteten Trägervarianten betrachtet und die Schichtmorphologien in Abhängigkeit des Trägermaterials verglichen. Die Autoren Xu et al. konnten bereits $Ni_5TiO_7$-Nanodrähte in-situ auf einem porösen $TiO_2$-Substrat synthetisieren und eine gute Schichthaftung auf dem Träger erzielen. Die hohe spezifische Oberfläche der Nadelphase mündete in eine gegenüber kommerziell verfügbaren Katalysatoren deutlich erhöhte katalytische Leistung, die auch für die heterogen katalysierte Methanisierung vielversprechend zu sein scheint. Die Ergebnisse von Xu et al. decken sich auch mit den Findungen anderer Autoren [187, 217, 218].

In Abb. 5.1 sind die stereomikroskopischen Aufnahmen zweier verschiedener Schaumkeramiken zu erkennen; die Aufnahmen zeigen sowohl eine $TiO_2$- als auch $Al_2O_3$-Keramik, jeweils im unbeschichteten und im beschichtet kalzinierten Zustand. Interessant hierbei ist, dass obwohl alle Schaumkeramiken mit derselben Beschichtungslösung beschichtet wurden, diese nach dem Kalzinieren dennoch stark unterschiedliche Schichtmorphologien aufweisen. Dies hängt vermutlich mit dem unterschiedlichen Grad an Wechselwirkungen zwischen Schicht- und Trägermaterial zusammen (vgl. Kap. 2.12), kann aber auch in Folge der Stegrauheit und -abmessungen verursacht werden.

Bedingt durch das Nickelnitrat bilden die Schichten eine grün-gelbliche Farbe aus, die gelbe Farbe der Schicht in Abb. 5.1 c) resultiert aus der Beleuchtung des Stereomikroskops, tatsächlich ist die Schichtfarbe aber grün-gelblich.

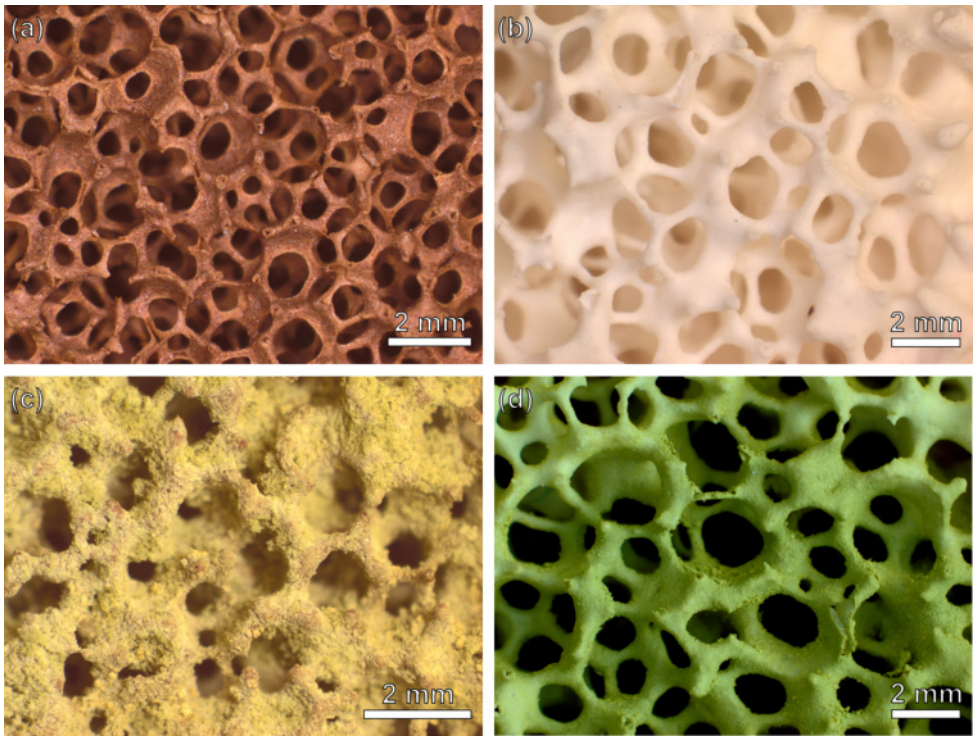



Abb. 5.1: Vergleich der Schichthomogenität einer phosphatisch (ph) gebundenen $TiO_2$- Schaumkeramik (30 ppi) und einer ph-$Al_2O_3$-Schaumkeramik (20 ppi). (a) $TiO_2$ unbeschichtet; (b) $Al_2O_3$ unbeschichtet; (c) $TiO_2$ beschichtet; (d) $Al_2O_3$ beschichtet.

Die Rauheiten der Schaumkeramiken wurden mit dem konfokalen Laser-Rastermikroskop Olympus 3D-Laser-Messmikroskop *LEXT OLS4000* (vgl. Kap. 4.4) bestimmt. Die Rauheiten sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

| **Material** | **ppi-Zahl** | **Rauheit $S_q$ [µm]** |
|---|---|---|
| ph-$TiO_2$ | 30 | 8,022 |
| ph-$TiO_2$ | 20 | 44,304 |
| si-$TiO_2$ | 30 | 18,578 |
| si-$TiO_2$ | 20 | 38,267 |
| ph-$Al_2O_3$ | 20 | 4,250 |

Tab. 5.2: Stegrauheiten für verschiedene Keramikschwämme.

Nach Angaben der DUG sind die unterschiedlichen Stegrauheiten herstellbedingt, da die verschiedenen Keramikschlicker unterschiedliche Körnungen aufweisen. Im Falle von $Al_2O_3$ kommen kleine Körner mit schmaler Partikelgrößenverteilung zum Einsatz, für $TiO_2$ eine breitere Verteilung mit durchschnittlich größeren Körnern im Vergleich. Die Stegrauheiten lassen sich hervorragend abgrenzen, wie in Abb. 5.2 zu sehen ist.

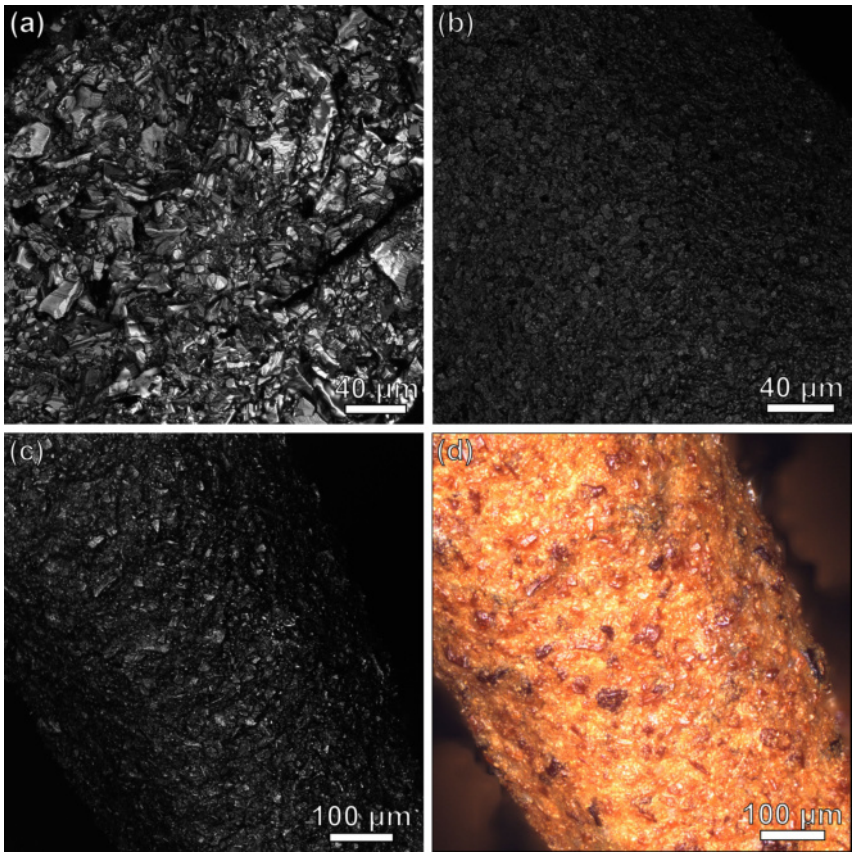



Abb. 5.2: Aufnahmen der Stegoberflächen zur Ermittlung der Stegrauheiten. (a) ph-$TiO_2$ (30 ppi), (b) ph-$Al_2O_3$ (20 ppi), (c) ph-$TiO_2$ (20 ppi), (d) ph-$TiO_2$ (20 ppi); (a) bis (c) im Laser-Raster-Modus.

| **Material** | **ppi-Zahl** | **Fensterdurchmesser (mm)** | **Zellendurchm. (mm)** | **Stegdurchm. (µm)** |
|---|---|---|---|---|
| ph-$TiO_2$ | 30 | 0,72 | 1,77 | 160,3 |
| ph-$TiO_2$ | 20 | 1,73 | 3,43 | 315,7 |
| si-$TiO_2$ | 30 | 0,76 | 1,73 | 151,4 |
| si-$TiO_2$ | 20 | 1,81 | 3,61 | 306,3 |
| ph-$Al_2O_3$ | 20 | 1,25 | 2,85 | 340,8 |

Tab. 5.3: Angaben geometrischer Abmessungen der untersuchten Keramikschwämme.

Trotz der deutlich niedrigeren Stegrauheit der ph-$Al_2O_3$-Schaumkeramik ist eine homogenere Beschichtung im Vergleich zu den ph-$TiO_2$-Proben zu verzeichnen. Selbst die ph-$TiO_2$-Probe mit einer höheren ppi-Zahl von 30 neigt zu Agglomeration und Porenverstopfung bei ähnlichen Rauheitswerten. Daher scheint zumindest keine starke Korrelation zwischen der Stegrauheit und der Schichtgüte vorzuliegen, allerdings kann der Effekt der Rauheit auch durch den Effekt von SMSI zwischen Ni und $TiO_2$ überdeckt werden.

Die Steg-, Fenster- und Zellendurchmesser wurden in Anlehnung an Dietrich optisch per Lichtmikroskopie ermittelt [154]. Verwendet wurde das Stereomikroskop Olympus SZX10 (vgl. Kap. 4.3.5) zur Bestimmung der geometrischen Abmessungen. Je Schaumkeramik wurden jeweils 10 Stegbreiten, Fenster- und Zelldurchmesser auf Ober- und Unterseite ausgemessen und anschließend arithmetisch gemittelt. Da

die Stegbreiten entlang der Steg-länge variieren, wurde jeweils die dünnste, kritische Stelle gemessen. Wie in Kap. 2.11.2 beschrieben wurden für die Fensterdurchmesser aufgrund ihrer ovalen Erscheinung zwei Werte gemessen, die wiederum arithmetisch gemittelt wurden. Daraus ergibt sich ein deutlicheres Gesamtbild der Schaumkeramikgeometrie.

Zusätzlich wurde die nominale Porosität gemäß Gleichung 2.31 mit Hilfe der Massenmittelwerte ohne Einbeziehung der Standardabweichung berechnet, da diese Größe zur Berechnung der hydrodynamisch zugänglichen Porosität benötigt wird und diese durch eine Fehlerfortpflanzung bei Berechnung große Standardabweichungen aufweisen würde. Der Einfachheit halber wurde in Anlehnung an Dietrich (2010) angenommen, dass die hydrodynamische Porosität 5 % geringer als die nominale Porosität ist [154]. Da sich die Schaumkeramik vom Typ ph-$TiO_2$ (30 ppi) aufgrund der höheren ppi-Zahl und anderer Materialzusammensetzung in ihrem Verhalten deutlich von der ph-$Al_2O_3$-Keramik (20 ppi) unterscheidet, ist ein Vergleich der beiden Varianten nur mit Einschränkungen möglich, daher wurde die DUG mit der Herstellung von ph-$TiO_2$-Schaumkeramiken mit einer ppi-Zahl von 20 für eine bessere Vergleichbarkeit beauftragt. Obwohl die durchschnittlichen Steggrößen für ph-$TiO_2$ bei 20 ppi in derselben Größenordnung wie die von ph-$Al_2O_3$ liegen ($d_{Steg}$ = 315,7 µm (vgl. hierzu Tabelle 5.3)), konnte keine Verbesserung der Schichthomogenität nach dem Kalzinieren auf ph-$TiO_2$ festgestellt werden (siehe Abb. 5.3).



Abb. 5.3: Aufnahme einer beschichteten und kalzinierten ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi).

Daher muss sowohl der Einfluss des Stegdurchmessers wie auch der -rauheit ausgeschlossen werden, die Unterschiede im Schichtwachstumsverhalten sind mit großer Wahrscheinlichkeit den SMSI und der Steggeometrie geschuldet.

Um den Einfluss der Steggeometrie zu prüfen, wurden die Schaumkeramiken nach ihrer Herstellung (vgl. Kap. 2.11.1) einem zusätzlichen Spritzprozess unterzogen, um die trigonalen Stege nachträglich zu verrunden. Die so hergestellten neuen Schaumkeramiken wurden auf die gleiche Weise beschichtet und mit den beschichteten Schaumkeramiken mit trigonaler Steggeometrie verglichen (siehe Abb. 5.4).

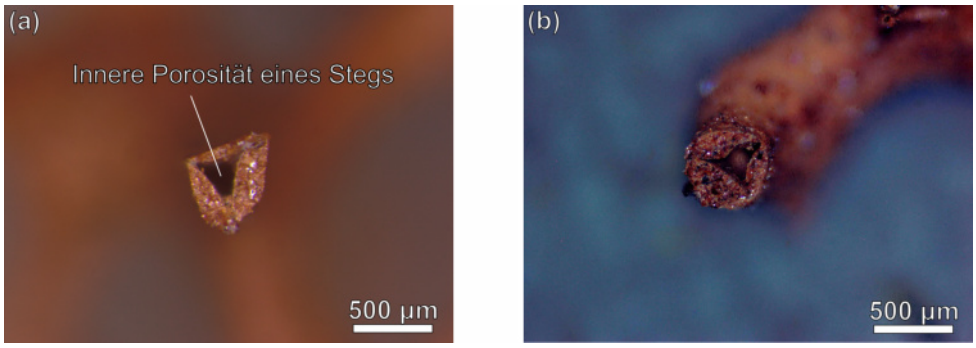



Abb. 5.4: Vergleich der Steggeometrien einer (a) unbehandelten und (b) gespritzten, nachverrundeten Variante einer ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi).

Bei der Herstellung der Schaumkeramiken über das Replikationsverfahren kommt ein Polyurethan-Vorkörper zum Einsatz, der nach Schlickerauftrag ausgebrannt wird. Dadurch kommt es zu Hohlräumen in den Stegen, die zur inneren Porosität der Schaumkeramik beitragen. Im Gegensatz zu den ph-$TiO_2$-Keramiken weisen die ph-$Al_2O_3$-Keramikschwämme runde Stege auf. Hierdurch kann auch eine Erklärung für die höhere Schichthomogenität gefunden werden.

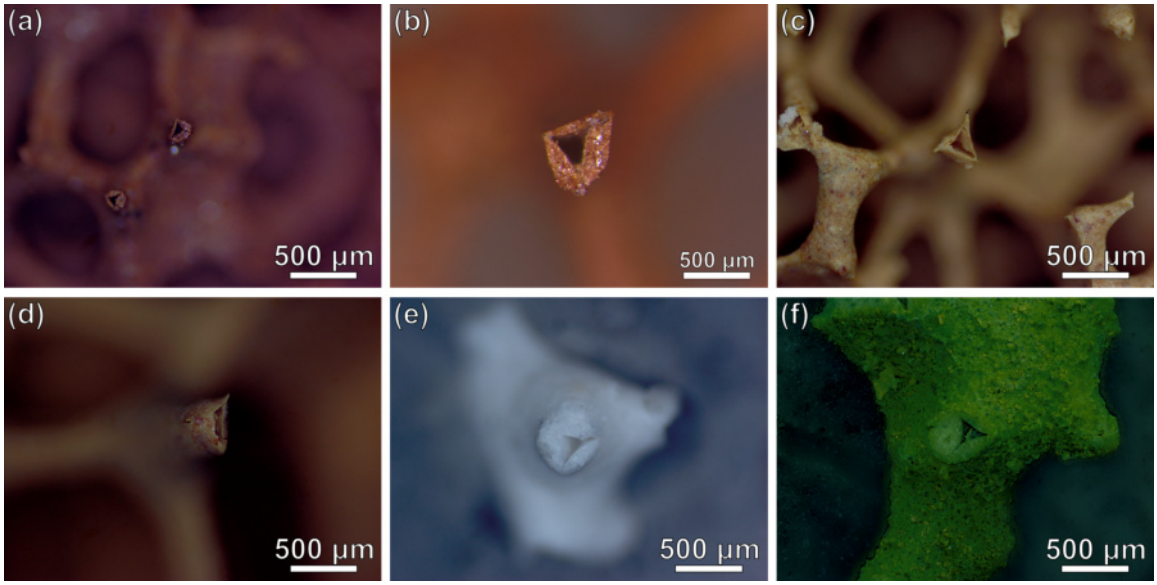



Abb. 5.5: Vergleich der Steggeometrien verschiedener Schaumkeramiken. (a) ph-$TiO_2$ (30 ppi); (b) ph-$TiO_2$ (20 ppi); (c) si-$TiO_2$ (30 ppi); (d) si-$TiO_2$ (20 ppi); (e) ph-$Al_2O_3$ (20 ppi); (f) ph-$Al_2O_3$ (20 ppi) beschichtet.

Tatsächlich scheint die Steggeometrie den Schichtauftrag entscheidend zu beeinflussen. Auch wenn wie erwähnt die Stegrauheit eine untergeordnete Rolle hierfür zu spielen scheint, ist deren Einfluss nicht gänzlich auszuschließen. Denkbar ist, die Schaumkeramiken durch eine Vorbehandlung aufzurauen, um bei sonst gleichbleibenden Präparationsbedingungen eine höhere Schichtanhaftung zu erzielen. Ein solcher Vorbehandlungsschritt kann bspw. durch Anätzen mit Säuren oder Hochtemperaturoxidation erfolgen [219].

### 5.1.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die volumenspezifischen Oberflächen der Schaumkeramiken wurden, wie in Kap. 4.4.6 beschrieben, nach dem $N_2$- und Kr-BET-Verfahren bestimmt. Die Berechnung der spezifischen BET-Oberfläche $O_{spez.}$ erfolgt nach Gleichung 5.1. Aus den Messdaten wird die Adsorptions-Isotherme hergeleitet, die Auswertung der Isotherme liefert das Volumen $V_{mono}$ einer Monoschicht des Adsorbats.

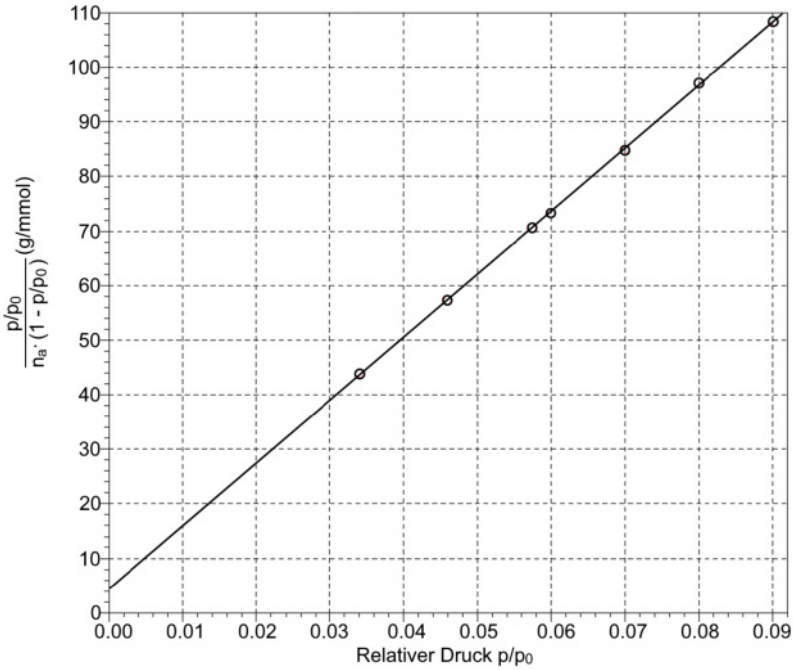



Abb. 5.6: BET-Auswertung einer ph-$TiO_2$-Schaumkeramik.

Ist der Platzbedarf $A_m$ eines Adsorbatmoleküls (bzw. der Platz, den ein Gasmolekül auf der Oberfläche einnimmt) bekannt, lässt sich daraus die belegte Oberfläche des Adsorbens abschätzen [220]. Wird das Monoschichtvolumen $V_{mono}$ mit $N_A$ der Avogadro-Konstanten ($N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol$^{-1}$) und dem Platzbedarf $A_m$ multipliziert, so ergibt sich die spezifische Oberfläche $O_{spez.}$ des Adsorbens (Einheit in m$^2$ g$^{-1}$ Adsorbens):

$$O_{spez.} = \frac{N_A A_m V_{Mono}}{m_p V_m} \quad \text{bzw.} \quad O_{spez.} = \frac{N_A A_m m_{Mono}}{m_p M} \quad \left[\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{g}}\right]. \tag{5.1}$$

Die spezifischen Oberflächen der phosphatisch (30 ppi) und silikatisch (30 ppi) gebundenen $TiO_2$-Träger wurden extern vom FGK bestimmt und den Projektpartnern mit freundlicher Genehmigung zur Verfügung gestellt. Aufgrund der äußerst geringen spezifischen Oberflächengröße der si-$TiO_2$-Schaumkeramik wurde auf die übliche Vierpunkt-Methode verzichtet und nur an zwei Druckpunkten ausgewertet (untere Messgrenze liegt bei 0,01 m$^2$ g$^{-1}$). Die ermittelten Werte sind tabellarisch in Tab. 5.4 zusammengefasst.

| **Phosphatgebunden** | **spezifische Oberfläche** $S_m$ $\left[\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{g}}\right]$ |
|---|---|
| 1. Messung | 0,08 |
| 2. Messung | 0,08 |
| Mittelwert | 0,08 |
| Standardabweichung | <0,01 |
| Standardabweichung [%] | 1,36 |
| **Silikatisch gebunden** | |
| 1. Messung | 0,01 |
| 2. Messung | 0,02 |
| Mittelwert | 0,01 |
| Standardabweichung | 0,01 |
| Standardabweichung [%] | 55,98 |

Tab. 5.4: Spezifische Oberflächen einer phosphatisch und silikatisch gebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik.

Zum Vergleich wurden vom FGK BET-Messungen an beschichteten Proben durchgeführt, da aber die berechneten spezifischen Oberflächengrößen der $N_2$-Sorptionsmessungen die Sollwertschranke des verwendeten Messgeräts (> 5 $m^2\ g^{-1}$) nicht überschreiten, können die Messergebnisse nur mit Vorsicht genossen werden. Laut Aussage des FGK ist in Messbereichen < 1 $m^2\ g^{-1}$ mit erheblichen Schwankungen für Werte der spezifischen Oberflächen zu rechnen, wie in dieser Arbeit der Fall. Auch für den Fall beschichteter Träger konnten keine deutlich höheren spezifischen Oberflächen ermittelt werden, auch wenn diese um ein Vielfaches höher liegen als die der unbeschichteten Variante. So konnte ein Vorversuch einer mit Natriumtetraborat beschichteten und kalzinierten Probe eine spezifische Oberfläche von 0,96 $m^2\ g^{-1}$ generieren, die nichtsdestotrotz noch immer deutlich unterhalb der geforderten Mindestwerte liegt.

Aus Zeit- und Kostengründen beschränkten sich die Kr-BET-Messungen auf eine sintergebundene $TiO_2$-Schaum-keramik-Variante, die mit standardisierter Sol-Gel-Rezeptur beschichtet und kalziniert wurde (vgl. Abb. 4.9). Hierfür wurde der Träger sowohl nach Kalzinieren als auch nach Aktivierung vermessen, um den Einfluss der aktivierten Ni-Partikel auf die BET-Oberfläche zu ermitteln. Die resultierenden Werte sind der Tabelle 5.13 zu entnehmen.

Wie bereits in Kap. 4.4.6 angemerkt wurde, ist das BET-Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche ohnehin nur bedingt geeignet, da durch diese Methode immer nur die Gesamtoberfläche des Schaumkeramik-Aktivschicht-Verbundes berechnet werden kann. Aus diesem Grund wird zusätzlich eine Berechnung der spezifischen Oberflächengrößen nach Ambrosetti et al. (2017) zur Rate gezogen [158]. Der jeweilige Fehler wurde auf Basis der Standardabweichung der jeweiligen Stegdurchmesser abgeschätzt.

Tabelle 5.5 verschafft einen Überblick über die verschiedenen Keramikschwämme, die in der Arbeit Anwendung fanden, und korreliert die ermittelten Porositäten mit den berechneten volumenspezifischen Oberflächen der Schaumkeramiken.

| Material | ppi-Zahl[a] | Steggeometrie | $\varepsilon_n$[b] | $\varepsilon_h$[c] | $S_V$[d] $\left[\frac{m^2}{m^3}\right]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ph-$TiO_2$ | 20 | rund | 0,91 | 0,86 | 950 ± 153 |
| ph-$TiO_2$ | 20 | trigonal | 0,9 | 0,87 | 1.866 ± 202 |
| ph-$TiO_2$ | 30 | trigonal | 0,9 | 0,87 | 3.526 ± 504 |
| si-$TiO_2$ | 20 | rund | 0,9 | 0,85 | 713 ± 92 |
| ph-$Al_2O_3$ | 20 | rund | 0,9 | 0,84 | 1.077 ± 153 |
| snt-$TiO_2$ | 20 | rund | 0,88 | 0,83 | 871 ± 120 |
| SiSiC | 10 | rund | 0,88 | 0,83 | 686 ± 89 |
| SiSiC | 20 | rund | 0,87 | 0,82 | 899 ± 97 |

[a] Angaben des Herstellers

[b] ermittelt über He-Pyknometrie

[c] ermittelt über Hg-Druckintrusionsverfahren

[d] berechnet nach Modell von Ambrosetti et al. (2017) [158]

Tab. 5.5: Angabe einiger Eckdaten der untersuchten Keramikschwämme.

### 5.1.3 Stoffliche Zusammensetzung der Rohkörper

Die stofflichen Zusammensetzungen der Schaumkeramikträger wurden neben den Angaben der DUG durch Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) mit freundlicher Hilfe der Fa. kap precision bestimmt und sind der Tabelle 5.6 zu entnehmen. Die Keramikschwämme enthalten zahlreiche Fremdstoffe, die vermutlich produktionsbedingt in den Keramikschlicker einfließen. Daher sind die SMSI-Effekte zwischen metallischer Aktivschicht und dem Trägersubstrat im Betrieb nur schwer abzuschätzen, da Einflüsse durch Fremdstoffe in diesen Konzentrationen nicht ausgeschlossen werden können.

| Element in Ma.-% | $TiO_2$-ph | $TiO_2$-si | $TiO_2$-snt | SiSiC |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 3,64 | 29,7 | 1,11 | 35,1 |
| $Al_2O_3$ | 13,41 | 0,75 | 1,31 | 5,53 |
| $TiO_2$ | 75 | 68,4 | 94,9 | 0,13 |
| $Fe_2O_3$ | 0,72 | 0,57 | 0,62 | 0,3 |
| CaO | <0,3 | <0,3 | <0,3 | 0,74 |
| MgO | <0,3 | 1,16 | <0,3 | <0,3 |
| SiC | - | - | - | 57,7 |
| $V_2O_5$ | <0,3 | <0,3 | 0,99 | - |
| $ZrO_2$ | 0,675 | 0,54 | 0,5 | - |
| $P_2O_5$ | 5,04 | - | <0,3 | <0,3 |
| $Na_2O$ | <0,3 | 2,03 | <0,3 | <0,3 |

Tab. 5.6: Materialzusammensetzung verschiedener Schaumkeramiksubstrate.

Um Fremdstoffeinflüsse jedoch weitestgehend zu unterbinden und die SMSI zwischen $TiO_2$ und Ni möglichst akkurat abzubilden, wurde zu Versuchszwecken die Herstellung von $TiO_2$-Keramikträgern aus Schlickern ohne Bindemittel bei der Firma DUG in Auftrag gegeben. Die RFA-Analysen zeigen, dass

selbst in diesem Fall noch immer Unreinheiten bzw. Spuren anderer keramischer Oxide in die keramische Matrix eingebunden sind, wodurch ein komplexes Zusammenspiel an SMSI durch mehrere Materialien immer noch wahrscheinlich ist.

### 5.1.4 Bestimmung der Porenradienverteilung durch Hg-Druckporosimetrie

Die Porenradienverteilung der verschiedenen Schaumkeramiken kann der Abb. 5.7 entnommen werden. Auffallend ist die ausnahmslos bimodale Verteilung der Porenradien aller Schaumkeramikträger, die zum einen eine schmale Verteilung zwischen 70 und 100 µm aufweist und zum anderen eine breite Verteilung, die zwischen 5 µm bei phosphatisch und silikatisch gebundenen $TiO_2$-Trägern und sogar bei 0,5 µm für rein sintergebundene $TiO_2$-Keramiken liegen kann. Hier wird erneut der starke Einfluss von Fremdstoffen auf die keramische Matrix und innere Struktur deutlich. Im Vergleich zu pulverförmigen Poren neigen die Schaumkeramikträger zur Ausbildung deutlich größerer Poren, die durch die hohen Sintertemperaturen bei der Herstellung bedingt sind. Die $Al_2O_3$-Keramiken verfügen über eine deutlich schärfere Verteilung von Poren im Bereich < 1 µm, demgegenüber zeigen die experimentellen SiSiC-Schaumkeramiken eine etwas breitere Verteilung in diesem Bereich und dafür die kleinste Anhäufung an Porenradien im Bereich bis zu 100 µm.

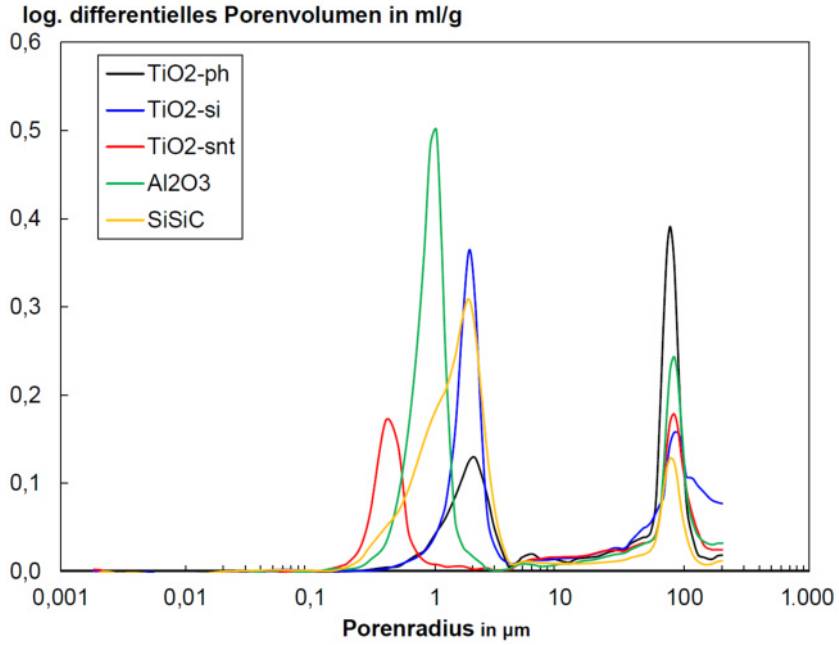



Abb. 5.7: Differentielle Porenradienverteilung der untersuchten Keramikschwämme, ermittelt über Hg-Druckporosi-metrie.

## 5.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur Erzeugung der gewünschten Nanostrukturen auf der Trägeroberfläche ist neben den Sol-Gel-Synthesebedingungen die Wahl der richtigen Kalziniertemperatur und Heizrate entscheidend. Die simultane thermische Analyse (STA, vgl. Kap. 4.4.2), insbesondere die Thermogravimetrie (TG), kann dabei eine wertvolle Hilfestellung leisten, da durch sie Phasenumwandlungspunkte, besonders bei komplexen Reaktio-

nen, sichtbar werden. Um die erforderliche Temperatur zur Auslagerung zu bestimmen, wurden thermogravimetrische Untersuchungen an zwei Solen mit jeweils hoher (Verhältnis B:Ni von 9:3, entspricht 3,35 M) und niedriger (Verhältnis B:Ni von 9:25, entspricht 0,41 M) Natriumtetraborat-Konzentration bei Luftatmosphäre durchgeführt. Die Ti- und Ni-Konzentrationen wurden auf 1,80 M und 4,47 M respektive festgelegt.

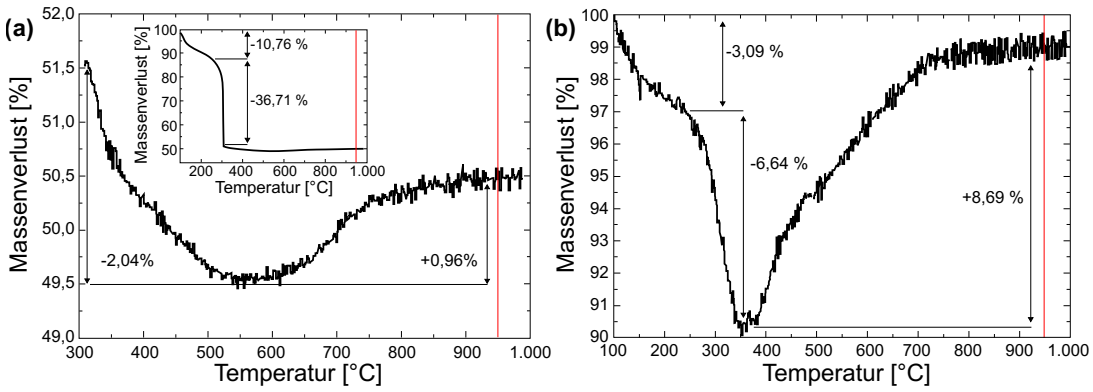



Abb. 5.8: Thermogravimetrische Analysen zweier Sole mit unterschiedlicher Natriumtetraborat-Konzentration. (a) Hohe Natriumtetraborat-Konzentration (3,35 M, B:Ni = 9:3); (b) geringe Natriumtetraborat-Konzentration (0,41 M, B:Ni = 9:25).

Bei Auslagerung des hochkonzentrierten NTB-Sols bis zu 1.000 °C kommt es zu einer vierstufigen Massenänderung (vgl. Abb. 5.8 (a)). Der Großteil der Masse geht bereits bei Temperaturen < 300 °C verloren, sodass der Massenverlust nur durch logarithmische Skalierung oder durch Aufteilung in zwei Bereiche sinnvoll visualisiert werden kann. Im Inset in Abb. 5.8 (a) kann eine Masseabnahme von 10,76 % beobachtet werden, die durch die Verdampfung organischer Reststoffe und dem im Borax gebundenen Kristallwasser begründet werden kann. Zwischen 250 °C und 300 ° C kommt es zu einem drastischen kumulierten Masseverlust von beinahe 50 %, der durch die Zersetzung von Nickelnitrat und TIPT verursacht wird, die in hohen Ausgangskonzentrationen vorlagen und daher einen Großteil der Masse bei ihrer Zersetzung freigeben. Im ausgedehnten Temperaturbereich zwischen 300 °C und 1.000 °C kommt es nach einem degressiven Restmasseverlust zu einem leichten Massezugewinn ab Temperaturen > 650 °C, die dem Wachstum der $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$-Nanodrähte zuzuschreiben sind.

Ein ähnlicher Verlauf kann für den Fall niedriger NTB-Konzentrationen im Sol verzeichnet werden. Hier kommt es zu einem dreistufigen Verlauf mit einem zügigen Masseverlust von knapp 10 % bis zu einer Temperatur von 350 °C, begleitet von einer anschließenden Massezunahme um den beinahe selben Prozentsatz bis zu 700 °C. Die deutlich geringere Masseabnahme im Diagramm rechts (vgl. Abb. 5.8 (b)) ist auf die geringen NTB-Konzentrationen zurückzuführen, wodurch sich eine stark veränderte Oberflächenstruktur ergibt. Im Falle hoher NTB-Konzentrationen wachsen beinahe ausschließlich Nanodrähte, während bei niedrigen Konzentrationen die Ausbildung globularer Nickelpartikel die Oberhand gewinnt (siehe Abb. 5.24). Damit wird bereits der enorme Einfluss der NTB-Konzentration auf die Schichtmorphologie ersichtlich. Das Temperaturfenster für die Methansynthese kann, wie in Kap. 2 erläutert (mit Verweis auf Abb. 2.15), im Bereich zwischen 200 °C und 500 °C liegen, daher muss die Auslagerungstemperatur zur Gewährleistung der Phasenstabilität bei Aktivierung und Betrieb mindestens oberhalb dieses Wertes liegen und wird daher zunächst deutlich oberhalb des maximalen Betriebsbereichs auf 950 °C festgelegt.

Gleichzeitig dient die gewählte Temperatur als Oberschranke (vgl. rote Linien in den TG-Kurven), da oberhalb dieser Temperatur keine Masseänderung mehr zu beobachten ist. Es ist davon auszugehen, dass alle Phasenumwandlungsprozesse bei Temperaturen > 900 °C abgeschlossen sind. Eine anschließende Kalzinierstudie nähert sich der optimalen Kalziniertemperatur systematisch an.

## 5.3 Visualisierung des Schaumkeramikaufbaus durch µCT-Untersuchung

Zum besseren Verständnis des geometrischen Aufbaus der Zellstruktur wurden röntgenmikroskopische Aufnahmen eines Keramikschwamms, wie in Kap. 4.4.1 beschrieben, durchgeführt. Durchstrahlt wurde eine sintergebundene $TiO_2$-Schaumkeramik, hierbei wurde der Rohkörper im Dreidimensionalen untersucht und dessen Aufbau schichtweise im Zweidimensionalen abgebildet. Die für die Messung verwendeten Parameter können dem Anhang entnommen werden. In Abb. 5.9 ist der innere Aufbau dreier paralleler Ebenen entlang Mittenbohrungsrichtung zu sehen, die einen detaillierteren Einblick in den Aufbau der Stege, Zellen und Fenster der Schaumkeramik erlauben.

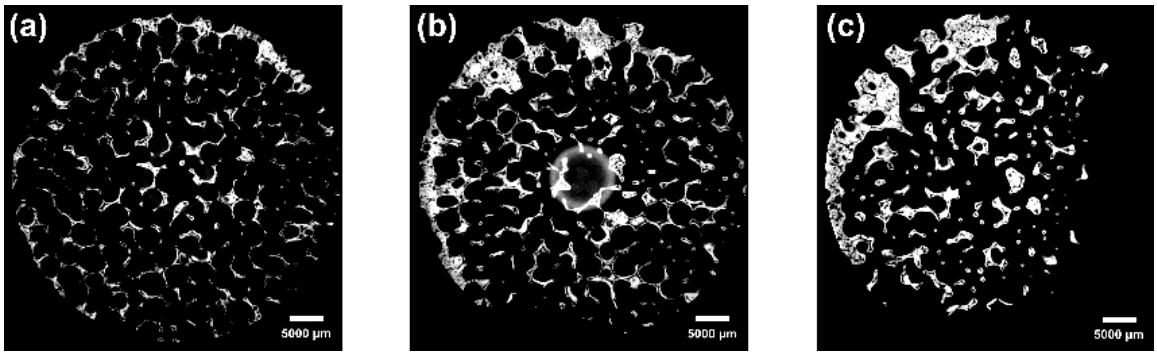



Abb. 5.9: Computertomographische Aufnahmen einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik, abgebildet sind drei verschiedene Schichtebenen (a) bis (c) auf jeweils unterschiedlichen Höhen der Keramik.

Die Aufnahmen offenbaren die poröse Natur der Schaumkeramik im Bulk. Durch das Spritzverfahren zum Nachverrunden der Stege ist in Abb. 5.9 (a) im oberen linken Bereich ein Überschuss an Keramikschlicker zu erkennen, der Rückschlüsse auf die innere Porosität der Schaumkeramiken nach dem Sintervorgang zulässt. Die Porenradien innerhalb des Vollmaterials können dabei Größen zwischen 100 µm bis hin zu 1 mm annehmen. Hierdurch wird das große Potential der Keramikschwämme deutlich, die eine großflächige Beschichtung bei Ausnutzen der inneren Porosität ermöglichen. Sinnvoll kann in diesem Kontext beispielsweise eine Vakuuminfiltration sein, durch die suspendiertes Schichtmaterial nach dem Schichtauftrag in feinste Poren eindringen kann, wodurch ein größerer Teil der verfügbaren Keramikoberfläche benetzt werden könnte.

## 5.4 Versuchsreihe #1: Untersuchung der $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$-Nadelphase auf ph-$TiO_2$-Trägern

### 5.4.1 Oberflächenanalyse und Schichtmorphologie

In Versuchsreihe #1 wurde die vielversprechende Nadelphase $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$ mit Hinblick auf ihr katalytisches Potential untersucht. Dafür spielen einerseits die Synthesebedingungen bzw. -parameter, andererseits aber auch der Einfluss von Druck und Temperatur bei Verwendung des Katalysatorsystems eine Rolle. Für die Züchtung der Nadelphase ist die Bor-Konzentration in der Sol-Gel-Suspension und ihr Einfluss auf die Oberflächen- und Schichtmorphologie der Katalysatorträger nach Beschichtung und Kalzinierung von entscheidender Bedeutung. Der Bor-Anteil ist nicht äquivalent zum Natriumtetraborat-Gehalt, da ein Tetraborat-Molekül vier Bor-Atome enthält und damit die Stoffmenge an Bor genau dem Vierfachen der NTB-Molekülanzahl (und damit dessen Konzentration) entspricht.

Für diese Versuchsreihe wurde eine phosphatisch gebundene $TiO_2$-Keramik als Trägermaterial verwendet. Durch Variation der Konzentrationen und der gewählten Kalziniertemperatur lassen sich auf Basis der Parameteränderungen Vorhersagen über das Phasenwachstumsverhalten der Nanodrähte treffen. Hierzu wurden Beschichtungslösungen mit variablen NTB-Konzentrationen angerührt und die daraus resultierenden unterschiedlichen Nadelstrukturen untereinander verglichen. Der Nickelnitratgehalt wurde für alle Versuche konstant gehalten. Für einen Direktvergleich wurde eine separate Sol-Gel-Suspension mit halbem Nickelnitratgehalt vorbereitet.

Eine Variation der TIPT-Konzentration wurde im Rahmen der Arbeit nach einigen Vorversuchen nicht näher untersucht, da bereits eine geringe Erhöhung der Konzentration ein Ausflocken der Beschichtungslösung zur Folge hat. Durch die hohe Koagulationsneigung nach TIPT-Zugabe lässt sich die Lösung bei zu hohem TIPT-Gehalt nicht mehr homogenisieren und geliert frühzeitig aus, durch die sie für die anschließende Beschichtung der Träger unbrauchbar wird.

#### Qualitative Beurteilung der Schichthaftung

Ein Vergleich der Beschichtungen der ph-$TiO_2$-Schaumkeramiken (30 ppi) ist in Abb. 5.10 für die beiden Sole mit hoher (3,35 M) und niedriger (0,41 M) NTB-Konzentration dargestellt. Bei sonst gleichen Syntheseparametern und Konzentrationen der anderen Präkursoren ergibt sich jedoch ein gänzlich anderes Bild.

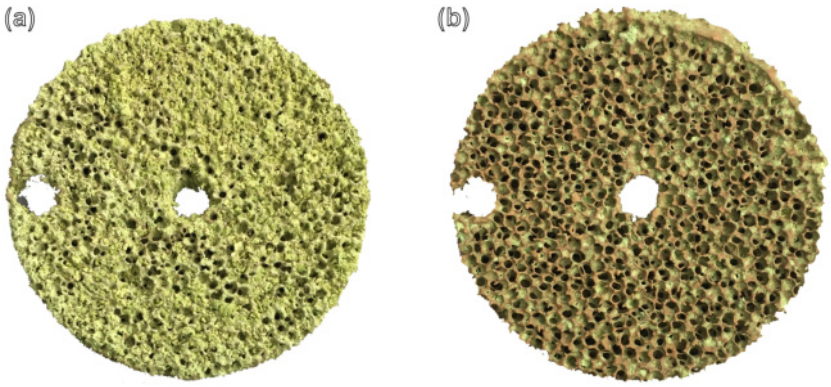



Abb. 5.10: Fotoaufnahmen zweier ph-$TiO_2$-Schaumkeramiken, die den dreifachen Beschichtungsprozess durchlaufen haben, mit (a) niedriger Natriumtetraborat-Konzentration (0,41 M) und (b) hoher Natriumtetraborat-Konzentration (3,35 M).

Überraschenderweise liegt die Beschichtung für den Fall einer niedrigen Konzentration lose auf dem Träger, überschüssiges Material lässt sich leicht aus den Poren und auf der Oberfläche durch Druckluftausblasen entfernen. Demgegenüber zeigt der Träger mit hochkonzentrierter NTB-Beladung eine hohe Schichthaftung und -stabilität, die für die Stabilität und Härte der nanostrukturierten Nadeln spricht. Für einen niedrigen NTB- bzw. Bor-Anteil kommt es zu einem Aufquellen des Sol-Gels nach Kalzinieren, das mit einer Verstopfung der Poren einhergeht. Die Viskosität der Sol-Gele scheint keinen Einfluss auf die anschließende Schichthaftung zu haben, da sich die Benetzungen und Volumina der gesinterten Sol-Gele stark unterscheiden. Zumindest unter dem Aspekt der Beschichtungsgüte und Schichtstabilität ist die Sol-Gel-Suspension mit hohen NTB-Konzentrationen zu bevorzugen. Eine Bewertung der katalytischen Leistung dieser Variante steht an dieser Stelle aber noch aus.

### 5.4.2 Aufschlüsselung der Kristallstruktur und Phasenzusammensetzung

Um die Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung der Nanodrähte näher zu klassifizieren, wurden transmissionselektronenmikroskopische Messungen (TEM) durchgeführt. Abb. 5.11 stellt die Messergebnisse einiger ausgewählter Nanodrähte dar. Für eine adäquate Beurteilung der Kristallinität bzw. Defektstruktur wurden hochauflösende TEM-Aufnahmen (HRTEM) erzeugt. Die Nanodrähte weisen nach ihrer Synthese keine strukturellen Defekte auf und sind periodisch ferngeordnet, zu erkennen an der ungestörten translatorischen Anordnung der Atome (vgl. Abb. 5.11 (c)).

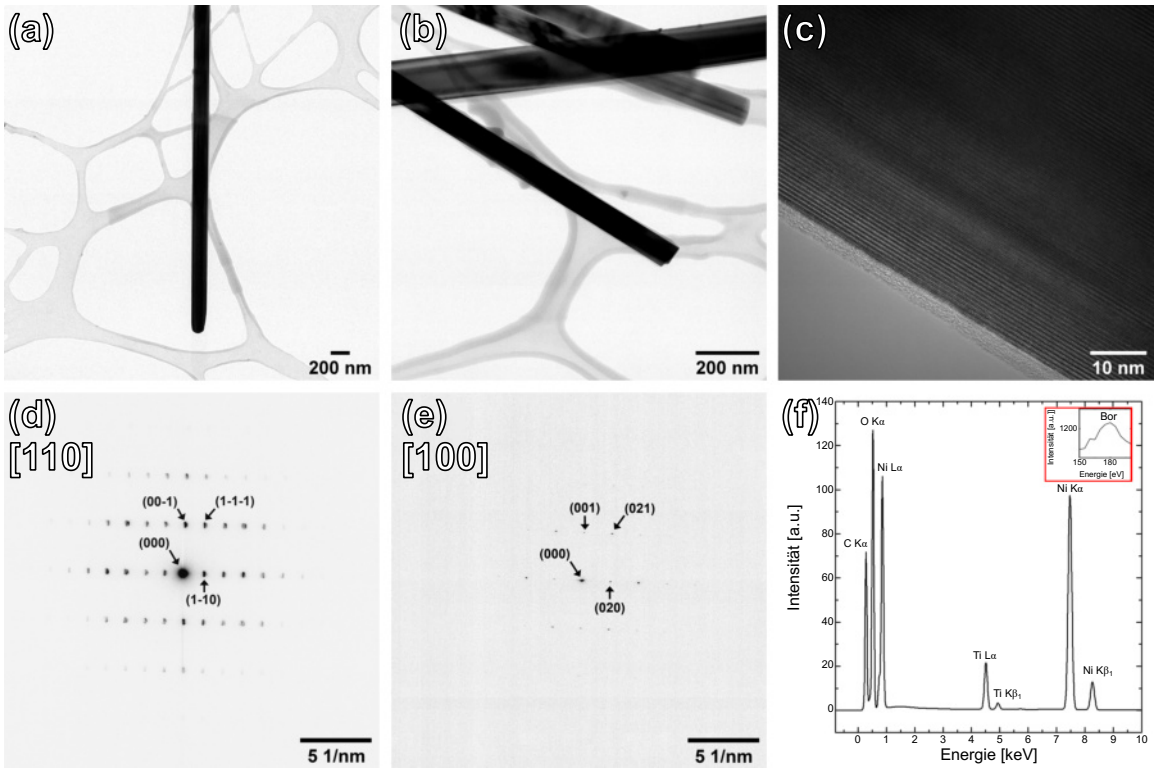



Abb. 5.11: TEM-Aufnahmen der synthetisierten Nadelstruktur (a, b). (c) HRTEM-Aufnahme des in (b) aufgelösten Nanodrahts. (d) Beugungsmuster entlang [110]-ZA (invertiert). (e) Beugungsmuster entlang [100]-ZA (invertiert). (f) EDX-Spektrum des in (a) gezeigten Nanodrahts. Das Inset illustriert den Bor-Peak.

Die Drähte weisen unterschiedliche Dicken entlang ihrer Wachstumsrichtung auf, daher kommt es bei der HRTEM-Aufnahme zu einem Massen-Dicken-Kontrast mit einhergehender variierender Intensität (vgl. Abb. 5.11 (c)). Durch Zugabe von NTB bei der Sol-Gel-Synthese lassen sich demzufolge zuverlässig nanostrukturierte Drähte in gleichbleibend hoher Qualität erzeugen. Die Kristallstruktur wird durch zusätzliche Röntgenbeugungsanalysen ermittelt. Hierzu muss der betrachtete Nanodraht in eine bestimmte Zonenachse (ZA) geneigt und das beobachtete Muster mit einem simulierten Muster der zu vermutenden Phase abgeglichen werden, da HRTEM-Bilder verfahrensbedingt nur periodische Interferenzmuster (in Folge der Periodizität der Kristallstruktur) abbilden können. Um zusätzlich die genaue Position der Atomsäulen identifizieren zu können, bedarf es simulierter HRTEM-Bilder zum Vergleich. Zur Indizierung der Beugungsmuster muss der Strukturfaktor der vorliegenden Kristallstruktur berücksichtigt werden. Gemäß des Weiss'schen Zonengesetzes werden den Reflexen, die den kürzesten Abstand zum Nullstrahl haben, die reziproken Gittervektoren zugeordnet. Anschließend werden systematisch die nächsten Nachbarreflexe anvisiert.

Abb. 5.11 (d) zeigt die Reflexe für den Vergleich mit einem simulierten Beugungsmuster in [110]-Zonenachsenrichtung. Analog erfolgt in (e) ein Abgleich des Beugungsmusters in [100]-ZA mit den korrespondierenden beobachteten Reflexen. In Tab. 5.7 werden die simulierten und beobachteten Werte in vergleichender Weise gegenübergestellt.

| [1 1 0]-ZA simuliert [$nm^{-1}$] | [1 1 0]-ZA gemessen [$nm^{-1}$] | Abweichung [%] |
|---|---|---|
| $\{1\,\bar{1}\,0\}$: 1,36062 | 1,43 | 5,1 |
| $\{0\,0\,\bar{1}\}$: 3,33778 | 3,44 | 3,1 |
| $\{1\,\bar{1}\,\bar{1}\}$: 3,60445 | 3,74 | 3,8 |
| [1 0 0]-ZA simuliert [$nm^{-1}$] | [1 0 0]-ZA gemessen [$nm^{-1}$] | Abweichung [%] |
| {0 2 0} 2,17415 | 2,01 | 7,6 |
| {0 0 1} 3,33778 | 3,65 | 9,4 |
| {0 2 1} 3,98343 | 3,61 | 9,4 |

Tab. 5.7: Simulierte und gemessene Abstände bestimmter Beugungsreflexe zum Nullstrahl für die [110]- und [100]-Zonenachsen [221].

Die gemessenen Abstände für die Beugungsmuster wurden unter Berücksichtigung der relativen Abweichung mit den theoretischen Werten aus der Simulation abgeglichen. Die gemessenen Werte zeigen eine systematische Abweichung von unter 10 % und liegen damit in guter Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Abständen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Nadelphase tatsächlich um die Phase $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$ handelt. Diese These deckt sich auch mit den Arbeiten von Nalbandyan und zahlreichen anderen Autoren, die aufzeigen konnten, dass die von Xu et al. erwähnte $Ni_5TiO_7$-Phase Bor enthalten müsse [187, 222–225]. Zu erkennen ist die Anwesenheit von Bor in der Nadelphase auch bei Betrachtung der EDX-Aufnahme im rot umrandeten Inset (vgl. Abb. 5.11 (f)).

Die geringe Intensität des Bor-Peaks ist durch die geringe Fluoreszenzausbeute für leichte Elemente ($Z_{Bor}$ = 5) zu erklären, durch die nur eine geringe statistische Wahrscheinlichkeit für die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung von Bor in Folge einer Anregung besteht. Dieser Effekt wird durch die geringe Detektionseffizienz des Gerätes für leichte Elemente nur noch verstärkt. Zu einem eindeutigeren Nachweis von Bor könnte auf die Augerelektronenspektroskopie (AES) oder die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zurückgegriffen werden, aufgrund der geringen katalytischen Aktivität der Nanodrähte bei der Methansynthese wurde jedoch auf eingehendere Analysen verzichtet.

Der im EDX-Spektrum detektierte Kohlenstoff-Peak ist mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Kohlenstofffilm des TEM-Gitters zuzuordnen, ansonsten spricht die EDX-Aufnahme für die hohe chemische Reinheit der Nadelphase, die keine Fremdmaterialeinschlüsse preisgibt. Die Materialaufschlüsselung mit den berechneten Elementanteilen kann der Tab. 5.8 entnommen werden.

| Anteil laut Stöchiometrie [At.-%] | Anteil berechnet [At.-%] | Abweichung [%] |
|---|---|---|
| Ni: 27,78 | 32,39 | 16,6 |
| Ti: 5,56 | 5,64 | 1,4 |
| O: 55,56 | 50,85 | 8,5 |

Tab. 5.8: Quantitative Elementzusammensetzung eines Nanodrahts.

Die stöchiometrischen Anteile weichen gerade im Fall von Nickel und Sauerstoff deutlich von den berechneten Simulationswerten ab. Die reellen Werte können durch Absorptionseffekte während der Messung beeinflusst worden sein, so kann Nickel als schwereres Element Sauerstoff als leichteres Element ionisieren, wodurch der ermittelte Nickelanteil im Vergleich zu Sauerstoff verringert wäre und der Sauer-

stoffanteil überschätzt würde. Dennoch eignet sich das EDX-Verfahren für eine qualitative Einschätzung der Elementanteile und belegt unter Berücksichtigung der Abweichung, dass Nickel, Titan und Sauerstoff im Verhältnis 5:1:10 in den Nanodrähten vorliegen. Zusätzliche HAADF-Aufnahmen durch STEM-EDX-Messungen belegen die Existenz dieser Elemente (vgl. Abb. 5.12).

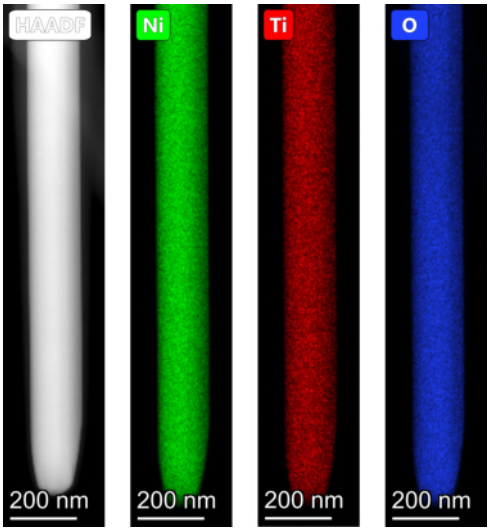



Abb. 5.12: HAADF-Aufnahme des in Abb. 5.11 (a) dargestellten Nanodraths und zugehörige Element-Mappings.

Neben der Synthese der Nadelphase kommt es während des Kalziniervorgangs zur Ausbildung von Nickeloxid und Nickeltitanat. Insbesondere durch die Borkonzentration kann das Verhältnis von Nadelphase zu Nickeloxidphasen gezielt gesteuert werden, bei geringer Konzentration entstehen überwiegend Nickeloxidpartikel, bei hohen Konzentrationen ein dichtes Nanodrahtgeflecht. Durch die hohe durchschnittliche Partikelgröße von mehreren hundert Nanometern bis hin zu 1 µm können selbst durch STEM-EDX keine quantitativen Aussagen bzgl. der chemischen Komposition getroffen werden. Auch hier kann aber eine Kristallstrukturanalyse analog zur Untersuchung der Nanodrähte mittels TEM erfolgen. Vorab liefert eine REM-EDX-Analyse jedoch bereits eine qualitative Aussage über die Zusammensetzung der Partikel. In Abb. 5.13 ist erkennbar, dass es sich bei den oberflächlichen globularen Partikeln mit hoher Wahrscheinlichkeit um Nickeloxid handelt.

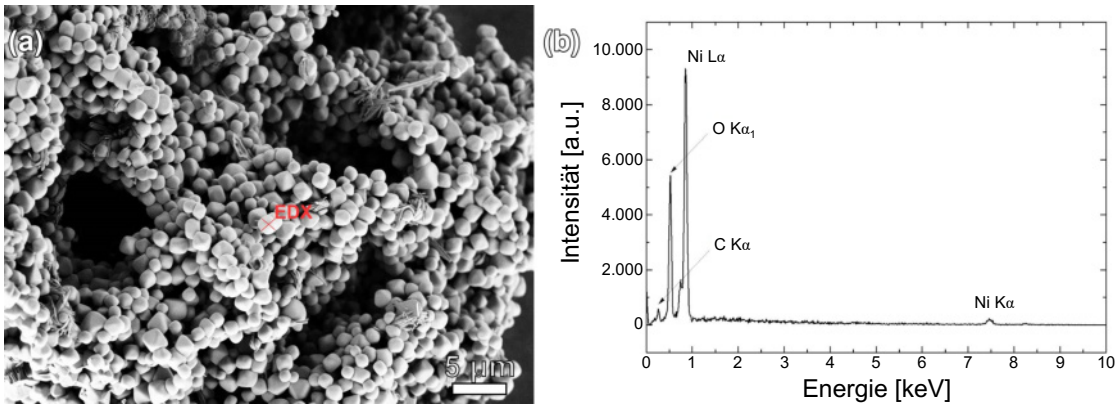



Abb. 5.13: (a) REM-Aufnahme der synthetisierten Nanopartikel für eine ph-$TiO_2$-Probe (30 ppi) mit niedriger NTB-Beladung. (b) EDX-Point-Scan der in (a) markierten Stelle.

In Abb. 5.14 (a) wird das in $[2\bar{1}\bar{1}0]$-Zonenrichtung aufgenommene Beugungsmuster des Oberflächenpartikels mit den berechneten Simulationswerten abgeglichen und bestätigt damit die Anwesenheit von Nickeloxid erneut, das im hexagonalen Kristallsystem wächst.

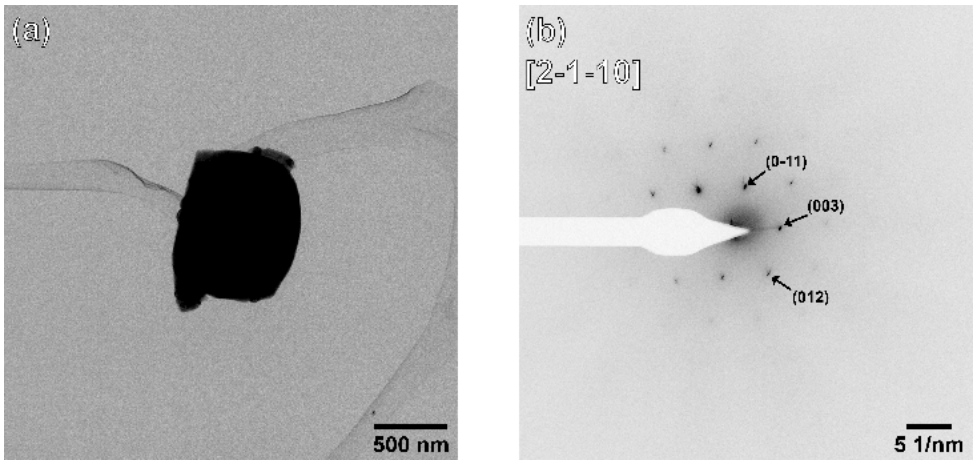



Abb. 5.14: (a) TEM-Aufnahme eines Nanopartikels. (b) Beugungsmuster aufgenommen entlang der $[2\bar{1}\bar{1}0]$-Zonenachse (invertiert).

Auch hier liegt eine systematische Abweichung zwischen den errechneten und gemessenen Werten vor, jedoch stimmen Beugungsmuster und Abstände überein. Hier liegt die Vermutung nahe, dass die Einheitszelle des Realkristalls kleiner als die theoretisch berechnete sein muss, die Kristallmodifikation aber korrekt angenommen wurde.

| $[2\bar{1}\bar{1}0]$-ZA [$nm^{-1}$] simuliert | $[2\bar{1}\bar{1}0]$-ZA [$nm^{-1}$] gemessen | Abweichung [%] |
|---|---|---|
| $(0\,0\,3)$: 4,15013 | 4,76 | 14,7 |
| $(0\,1\,2)$: 4,15685 | 4,70 | 13,1 |
| $(0\,1\,2)$: 4,7941 | 5,48 | 14,3 |

Tab. 5.9: Simulierte und gemessene Abstände bestimmter Beugungsreflexe zum Nullstrahl für die $[2\bar{1}\bar{1}0]$-ZA [221].

### 5.4.3 Quantitative Phasenbestimmung

Verglichen wurden Pulverproben zweier verschieden beschichteter $TiO_2$-Träger, die aus Beschichtungslösungen mit niedriger (0,41 M) und hoher (3,35 M) Natriumtetraborat-Konzentration entstanden sind. Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist der Einfluss des Bor-Additivs auf das Wachstumsverhalten der Nadelstruktur und die resultierende Phasenzusammensetzung. Kann die synthetisierte Nadelphase für den Reaktorbetrieb aktiviert werden, ohne dessen geometrische Eigenschaften zu zerstören, könnte sie sich als durchaus vielversprechend im Hinblick auf die katalytische Leistung der beschichteten Träger erweisen.

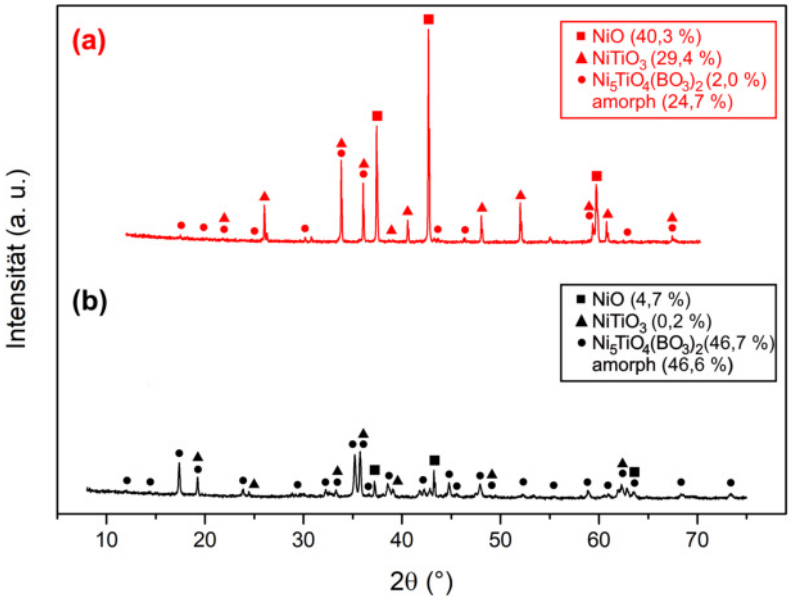



Abb. 5.15: Röntgendiffraktogramme der bei 950 °C kalzinierten Sole mit (a) geringer (0,41 M) und (b) hoher (3,35 M) Natriumtetraborat-Beladung.

Abb. 5.15 offenbart, dass im Falle einer niedrigen Natriumtetraborat-Konzentration mit 2,0 wt.-% nur ein geringer Teil des Pulvers aus der $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$-Phase (ICSD Collection Code: 10280) erzeugt wird. Der Großteil besteht mit 40,3 wt.-% aus NiO (ICSD Collection Code: 92133) und $NiTiO_3$ mit 29,4 wt.-% (ICSD Collection Code: 79284). Das B:Ni-Verhältnis in dieser Zusammensetzung beträgt 9:25. Gleichzeitig wird durch das Diffraktogramm ersichtlich, dass zur Erzeugung von Ni-Ti-Kompositen ein Titanpräkursor völlig ausreicht, daher können durch bloße Zugabe von TIPT Nickeltitanatpartikel synthetisiert werden. Li et al. zeigten in ihrer Arbeit im Jahr 2015, dass hohe Kalziniertemperaturen (> 800 °C) eine Diffusion der $Ni^{2+}$-Kationen in das $TiO_2$-Substratgitter begünstigen können, das entweder durch TIPT oder vom $TiO_2$-basierten Schaumkeramikträger selbst bereitgestellt wird. Bei diesen hohen Temperaturen kommt es neben der Ausbildung von NiO zusätzlich zur Entstehung von hexagonalem $NiTiO_3$; beide Phasen konnten auch in dieser Arbeit für niedrige NTB-Konzentrationen (0,41 M) nachgewiesen werden (vgl. Abb. 5.15 (a)) [226]. Anders verhält es sich im Falle einer hohen NTB-Konzentration; der ursprüngliche $NiTiO_3$-Anteil wird beinahe restlos zu Gunsten der Erzeugung der Nanodrähte verdrängt. $NiTiO_3$ kann im Pulver nur noch in Spuren detektiert werden und nahezu die Hälfte des kalzinierten Trägers besteht aus der $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$-Phase.

Hierdurch zeigt sich, dass die NTB-Konzentration einen entscheidenden Einflussparameter zur Modifikation der Nanodrähte darstellt. Geringe Anteile an NTB führen zu einem überwiegenden Wachstum von NiO- und $NiTiO_3$-Partikeln mit vergleichsweise kleinen Nadeln geringeren Durchmessers, da sich die Pulvermischung hauptsächlich aus Nickel- und Titanbestandteilen zusammensetzt. Eine Korrelation der quantitativen Phasenzusammensetzung (XRD) mit der Schichtmorphologie (REM) kann noch weitere Unterschiede zwischen den synthetisierten Beschichtungslösungen aufdecken.

### 5.4.4 Festlegung der Katalysetemperatur

Zur Bestimmung des optimalen Betriebsfensters für die Katalysetemperatur wurde eine initiale Temperaturstudie durchgeführt. Hierzu diente eine beschichtete ph-$TiO_2$-Schaumkeramik mit geringer NTB-Beladung (0,41 M, 30 ppi) als Referenz, um die Abhängigkeit des $CO_2$-Umsatzes und der $CH_4$-Selektivität von der Katalysetemperatur und den $H_2$:$CO_2$-Eingangsstromverhältnissen (8:1 und 4:1) zu visualisieren. Beide Verhältnisse werden getrennt betrachtet.

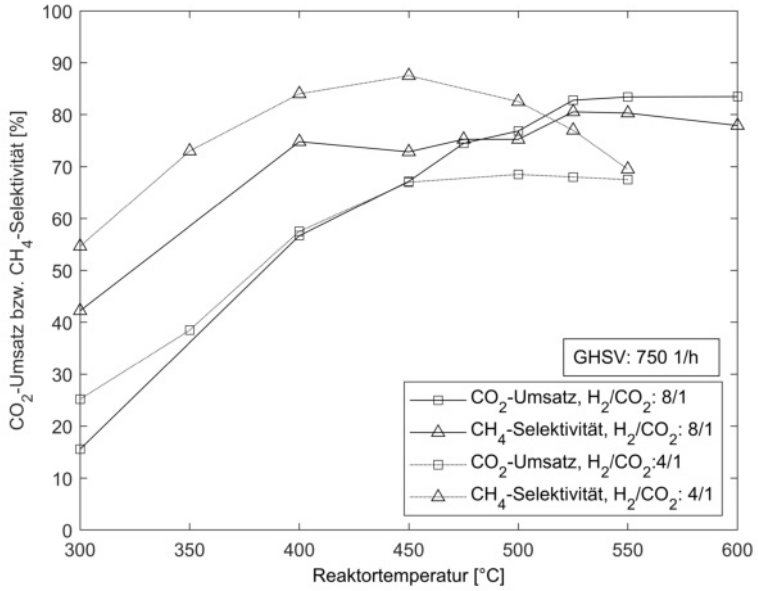



Abb. 5.16: $CO_2$-Umsatz bzw. $CH_4$-Selektivität einer beschichteten ph-$TiO_2$- Schaumkeramik in Abhängigkeit der Temperatur (30 ppi, geringe Natriumtetraborat- Konzentration: 0,41 M, B:Ni = 9:25).

Für beide Verhältnisse sind Temperaturen unterhalb von 400 °C praktisch uninteressant, da erst oberhalb dieser Temperatur Maxima für Umsatz und Selektivität erzielt werden können. So erreicht der Katalysator unter dem Aspekt der $CH_4$-Selektivität sein Maximum von ca. 85 % bei einer Temperatur ab 450 °C und einem Eingangsstromverhältnis von 4:1, die $CO_2$-Umsatzrate konvergiert gegen einen Maximalwert von rd. 80 % für dieselbe Konfiguration. Bei einem Verhältnis von 8:1 sind Maxima erst ab Temperaturen zwischen 500 °C und 550 °C zu beobachten. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass diese Temperaturstudie lediglich einen Anhaltspunkt für die Eingrenzung des optimalen Temperaturfensters liefert, auf Basis der zuvor genannten Beobachtungen wird aber daher ein Reaktorbetrieb bei einer Temperatur von 450 °C bis 500 °C angestrebt.

### 5.4.5 Aktivierung des Katalysators und Bewertung der katalytischen Leistung

Wie bereits in Kap. 2.12 erläutert, müssen die Katalysatoren vor ihrem Reaktoreinsatz bei der katalytischen Methanisierung aktiviert werden [175]. Bei einer niedrigen NTB-Konzentration (0,41 M) erzielen die Katalysatoren eine hohe Aktivität in Form hoher $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten (vgl. Abb. 5.16). Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgt in Wasserstoffatmosphäre bei 500 °C für 1 h; diese Tem-

peraturen reichen aus, um die synthetisierten NiO-Oberflächenpartikel zu reduzieren, aus denen Nickel-Ionen in einem ungesättigten Zustand hervorgehen, die zur weiteren katalytischen Umsetzung zur Verfügung stehen. Die Reduktion könnte auch in situ erfolgen, da dem Katalysator durch den Eduktgasstrom Wasserstoff zugeführt wird, der bei einem Betrieb im selben Temperaturbereich zu einer zunehmenden Aktivierung des Katalysators führen würde.

Eine der primären Aufgaben dieses Projektes zielt auf die katalytische Aktivierung der Nadelphase, dazu wären entlang der Drahtwachstumsrichtung angeordnete Partikel für den direkten Kontakt mit den Eduktgasen im Reaktor optimal. Ein solcher Effekt konnte bspw. durch die Autoren Luo et al. in einer Studie der Stanford University an Kupfer(II)-oxid-Nanodrähten beobachtet werden, die in ein Gel aus einem Metall-Salz-Gemisch eingetaucht und anschließend an Luft getrocknet und einer Flamme ausgesetzt wurden [227].

Im Gegensatz dazu kann bei der Nadelphase (hohe NTB-Konzentration bei 3,35 M) jedoch keine signifikante Aktivierung beobachtet werden. Zur Untersuchung der Reduzierbarkeit der Nanodrähte wird das Verfahren der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) angewendet, bei dem Wasserstoff ($H_2$) als Reduktionsmittel fungiert. Aus Abb. 5.17 geht eindeutig hervor, dass eine Reduktion des Katalysatorträgers erfolgt; zu erkennen sind die $H_2$- und $H_2O$-Anteile am Gesamtgasgemisch in Abhängigkeit der Versuchsdauer, parallel dazu wird der Temperaturverlauf über die Zeit verfolgt. Als Trägergas wird hierbei Stickstoff ($N_2$) verwendet.

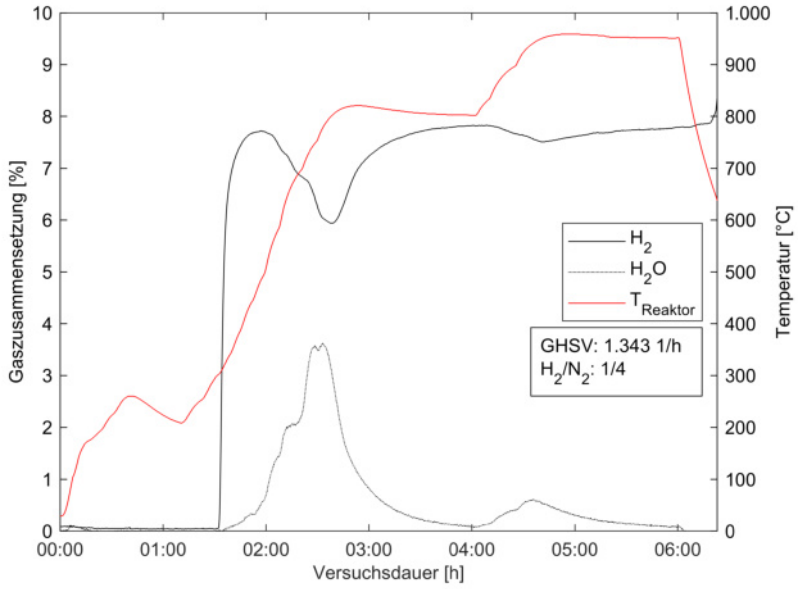



Abb. 5.17: Wasserstoff- und Wasser-Anteil am Gesamtgasgemisch sowie Temperatur in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei der zweistufigen Reduktion (750 und 950 °C) des Katalysatormaterials in Wasserstoff-Atmosphäre (ph-$TiO_2$, 30 ppi, hohe Natriumtetraborat-Konzentration: 3,35 M, B:Ni = 9:3).

Aus den Verläufen der Gaszusammensetzung wird ersichtlich, dass bei rd. 2,5 h und 4,5 h ein Anstieg des $H_2O$-Signals mit einem Abfall des $H_2$-Signals korreliert. Ein sinkender Wasserstoffgehalt mündet demzufolge in eine Steigerung des Wasseranteils, der Grund hierfür liegt darin, dass Wasserstoff bei Sauerstoffaufnahme zu Wasser reagiert. Über die Reaktionsdauer ist ein Temperaturanstieg zu verzeichnen;

ist der Wassergehalt gesättigt und erreicht ein lokales Maximum, sinkt er über die Versuchsdauer wieder, über die gleiche Zeitspanne stellt sich ein Temperaturplateau ein. Die Zeitpunkte der lokalen Maxima korrelieren mit den Nullsteigungen für die Temperatur und zeigen für den ersten Peak einen Temperaturbereich zwischen 750 °C und 800 °C. Beim zweiten Peak wird eine Temperatur von 950 °C erreicht.

Eine Begründung für die mangelnde Reduzierbarkeit der Nadelphase kann in dessen Kristallstruktur gefunden werden. $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$ gehört zur Familie der Oxyborate und kristallisiert in einer orthorhombischen Ludwigit-Struktur, die erstmals von Takeuchi et al. beschrieben wurde (vgl. Abb. 5.18) [228].

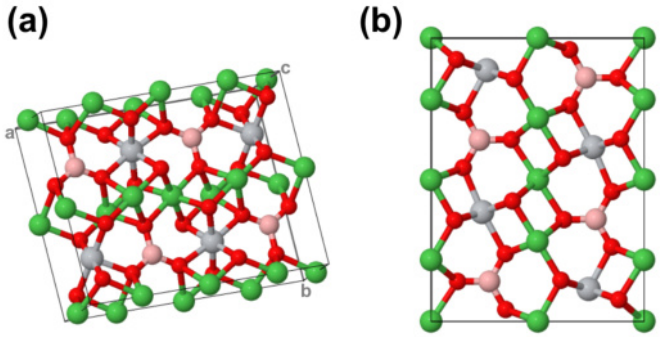



Abb. 5.18: Kristallstruktur der Phase $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$. (a) Dreidimensionale Darstellung der Einheitszelle; in grün: Nickel, grau: Titan, rot: Sauerstoff, rosa: Bor. (b) Blick entlang der c-Achse der Einheitszelle [221, 224, 225].

Die Autoren Shimura und Kawamura beschäftigten sich 1976 erstmalig mit den kristallographischen Eigenschaften dieser Phase und beschrieben ihre Struktur eingehend. Aus Abb. 5.18 wird deutlich, dass die Struktur durch ein Gerüst kantenverknüpfter Oktaeder beschrieben werden kann, in denen jedes Metallatom von jeweils sechs Sauerstoffatomen umgeben ist, die wiederum auf den Oktaederecken sitzen. Die dreiwertigen Bor-Atome, die in den Lücken des Grundgerüsts sitzen, sind dementsprechend von je drei Sauerstoffatomen umgeben. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien von $Ni^{2+}$ (r = 69 pm) und $Ti^{4+}$ (r = 60 pm) können sich die beiden Atomsorten gegenseitig substituieren [229]. Durch den ionischen Charakter dieser Verbindung ist ein Herauslösen des Nickels aus der Phase selbst nach Hochtemperaturaktivierung unwahrscheinlich und macht metallisches Nickel damit als Aktivkomponente unzugänglich.

Die katalytischen Eigenschaften der Nadelphase wurden im letzten Jahrzehnt bereits am LOT der Universität Siegen umfassend untersucht. So konnten die Autoren Jiang et al. 2012 die ausgezeichnete katalytische Aktivität der Nanodrähte für die Biomassevergasung nachweisen [217]. Die Kristalle wurden allerdings nicht durch ein Sol-Gel-Verfahren, sondern durch plasmaelektrolytische Oxidation (PEO) eines Ti-Substrates gezüchtet. Die anodisierte Titanoberfläche erzeugte eine $TiO_2$-Schicht, die anschließend mit Nickel- und Kupfersalzen imprägniert wurde und unter Wärmebehandlung an Luft die Entstehung der Nadelphase förderte.

Zur Bewertung der katalytischen Effizienz und Langzeitstabilität des Nanokatalysators wurden in der Studie Versuche mit Naphthalin als Teer-Ersatz durchgeführt. Der neuartige Katalysator konnte selbst bei niedrigen Temperaturen, verglichen zum kommerziellen Nickel-Katalysator G117 oder Olivin, höhere Naphthalin-Umsatzraten verzeichnen. Die Autoren finden eine Begründung für die hohe katalytische Aktivität in Folge der drastischen Erhöhung der spezifischen Oberfläche des nanostrukturierten Kataly-

sators in Folge des Nadelphasenwachstums.

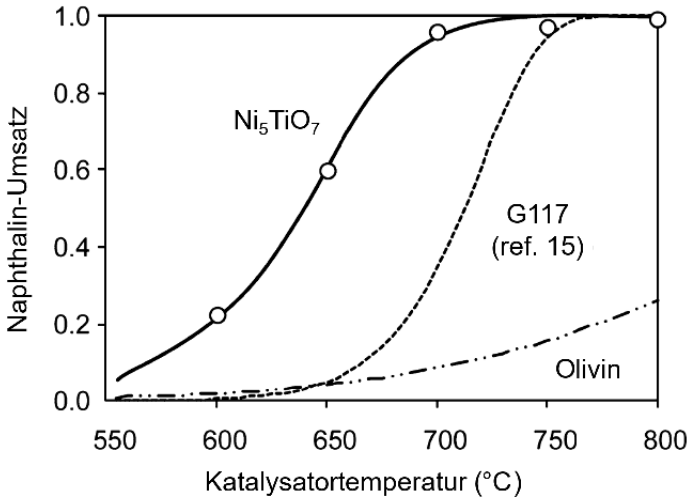



Abb. 5.19: Naphthalin-Umsatzrate für die Katalysatoren $Ni_5TiO_7$, G117 und Olivin in Abhängigkeit der Temperatur [217].

Trotz der hervorragenden katalytischen Eigenschaften für den Teerumsatz liegt jedoch in der Kristallstruktur der Nadelphase vermutlich die Erklärung für die fehlende katalytische Aktivität bei der Methanisierungsreaktion. Für die Methansynthese ist metallisches Nickel die Schlüsselkomponente, das durch eine Reduktion mittels $H_2$-TPR aus Nickelverbundphasen an der Oberfläche aktiviert werden muss.

Zusätzlich kann nach der zweistufigen Reduktion (vgl. Abb. 5.17) die Entstehung von Nanopartikeln beobachtet werden, zwischen denen nur noch wenige Nanodrähte vorzufinden sind, wie in Abb. 5.20 zu erkennen. Eine zusätzliche EDX-Analyse lässt vermuten, dass es sich dabei um eine Nickel-Phosphor-Verbindung handelt, die vermutlich aus den zuvor gebundenen Phosphor-Anteilen des Trägermaterials entstanden ist.

Die nachfolgende Abb. 5.20 visualisiert den Einfluss einer Aktivierung in $H_2$-Atmosphäre auf die Struktur der während der Kalzination gezüchteten Nadelphase. Wie in den REM-Aufnahmen zu erkennen ist, werden die Nanodrähte während des Aktivierungsprozesses vollständig zerstört und hinterlassen eine globulare Partikelbedeckung.

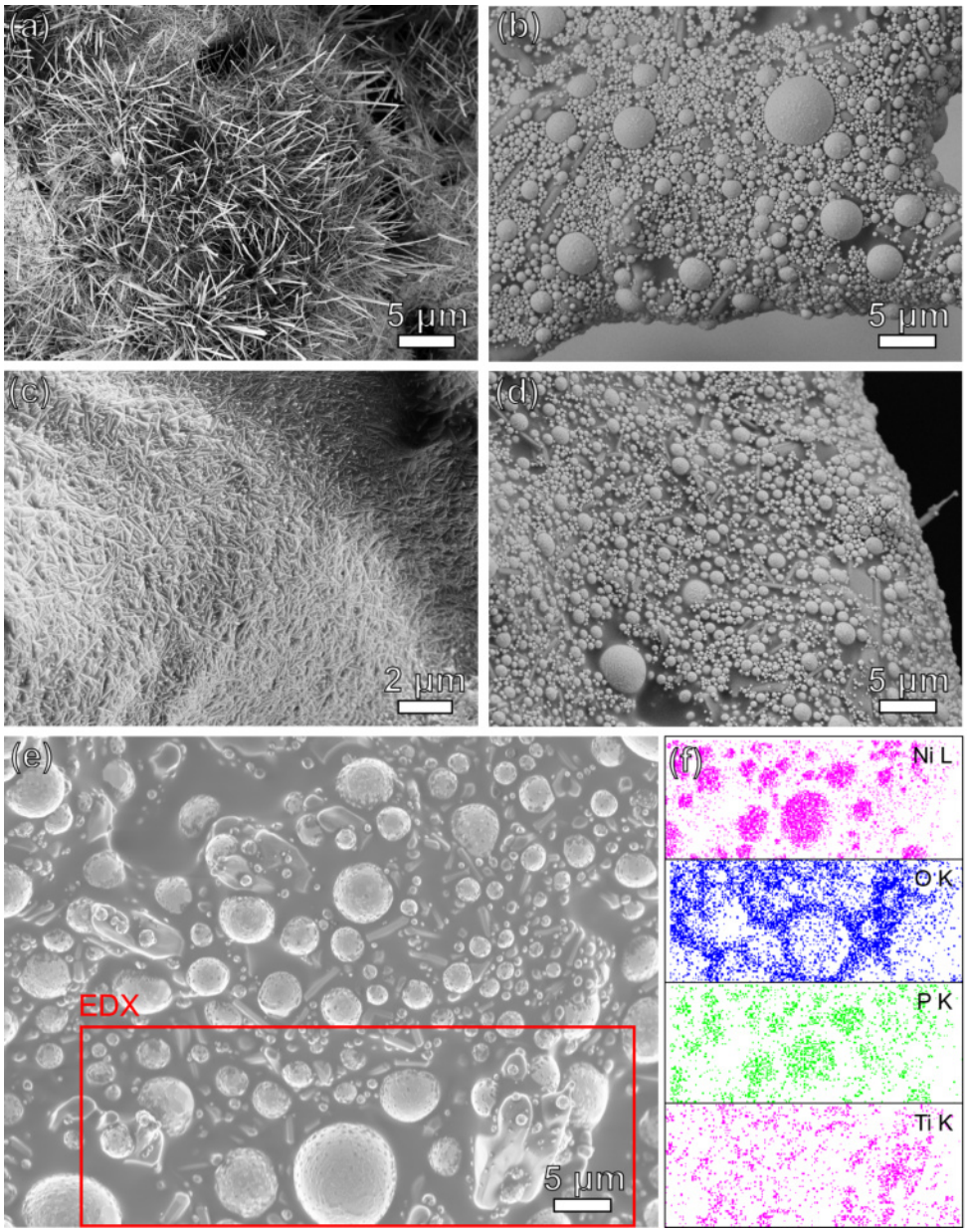



Abb. 5.20: REM-Aufnahmen einer beschichteten ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (30 ppi, hohe Natriumtetraborat-Konzentration: 3,35 M, B:Ni = 9:3) vor und nach Aktivierung in $H_2$-Atmosphäre. (a) Nanodrähte in einer Pore vor der Aktivierung (2.000-fache Vergrößerung); (b) Nanopartikel in einer Pore nach der Aktivierung (2.000-fache Vergrößerung); (c) Nanodrähte auf einem Steg vor der Aktivierung (5.000-fache Vergrößerung); (d) Nanopartikel auf einem Steg nach der Aktivierung (2.000-fache Vergrößerung); (e, f) EDX-Mappings für die Elemente Nickel, Sauerstoff, Phosphor und Titan sowie zugehörige REM-Aufnahme in einer Pore mit Markierung des mit EDX untersuchten Bereichs (2.000-fache Vergrößerung).

Dennoch zeigt die Beschichtung sowohl vor Reduktion als auch nach der Aktivierung eine vernachlässigbare katalytische Aktivität für die $CO_2$-Methansynthese, wie in Abb. 5.21 zu erkennen.

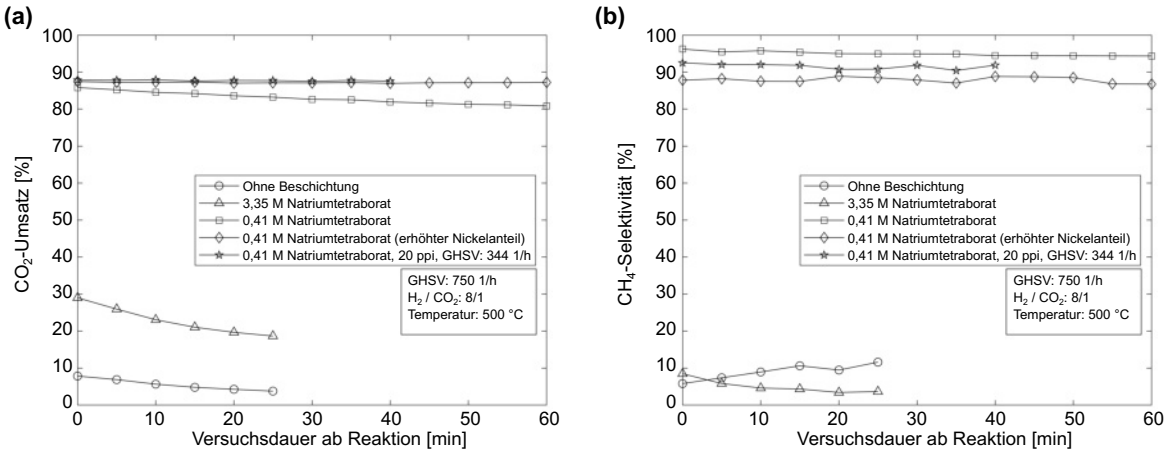



Abb. 5.21: $CO_2$-Umsätze (a) und $CH_4$-Selektivitäten (b) ausgewählter beschichteter ph-$TiO_2$-Schaumkeramiken mit geringer (0,41 M, B:Ni = 9:25) und hoher (3,35 M, B:Ni = 9:3) Natriumtetraborat-Konzentration sowie einer unbeschichteten ph-$TiO_2$-Schaumkeramik zum Vergleich ($H_2/CO_2$ : 8/1).

Verglichen wurden die $CO_2$-Umsätze der verschieden beschichteten Träger bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen. Auch wenn anfänglich ein Teil der $CO_2$-Menge vom $TiO_2$-Träger mit hochkonzentrierter NTB-Beladung (3,35 M) umgesetzt wird (bis zu 30 % nach der $H_2$-TPR bei 500 °C), so fällt dieser Wert bereits nach weniger als 30 min auf 20 % ab, die Nadelphase zeigt zudem nur eine äußerst geringe Selektivität von ca. 10 % für Methan (siehe Abb. 5.21 (b) unten). Daraus kann geschlossen werden, dass der Großteil des umgesetzten $CO_2$ in CO umgewandelt wird, da die geringe $CH_4$-Selektivität im Umkehrschluss eine hohe Selektivität für CO bedeuten muss.

Bezogen auf die $CH_4$-Selektivität liefert die Probe mit 0,41-molarer NTB-Konzentration bei 500 °C die besten Ergebnisse. Hier liegt die Selektivität bei knapp 95 %, dicht gefolgt von der 20-ppi-Probe mit knapp über 90 %. Dadurch bestätigt sich erneut, dass die Nadelphase trotz ihrer geometrisch günstigen Oberflächeneigenschaften nur eine geringe Aktivität bei der Methanisierungsreaktion zeigt, während der Katalysatorträger mit niedriger NTB-Beladung von 0,41 mol $L^{-1}$ hohe $CO_2$-Umsatzraten bei gleichzeitig hoher $CH_4$-Selektivität erzielt.

### 5.4.6 Untersuchung der Schichtmorphologie

Die Oberflächenmorphologien der unterschiedlich beschichteten und kalzinierten Träger wurden mit Hilfe von REM-Aufnahmen charakterisiert. Falls nicht gesondert gekennzeichnet, wurden die Bilder über einen SE2-Detektor erzeugt, um die dreidimensionale Struktur optimal erfassen zu können. Die Parametervariationen für die NTB-Konzentration sind der Tabelle 4.1 zu entnehmen.

**Vor der Katalyse**

Die Synthese der Nanodrähte ergibt sich gemäß Abb. 4.9 über den Weg zu Beschichtungslösung 2. Die Strukturen werden zunächst vor einem Einsatz im Methanreaktor geprüft, die TIPT- und Nickel-Konzentration werden unter Variation des Bor-Gehalts konstant gehalten, um eine Korrelation zwischen Nanodrahtgeometrie und Bor-Konzentration erkennbar zu machen. Wie der Abb. 5.22 entnommen werden kann, führt ein höherer Bor-Anteil in der Sol-Gel-Suspension bei Beschichtung und anschließender Kalzi-

nierung zur Ausbildung größerer Kristallisationskeime, die ein Wachstum von Nanostrukturen mit durchschnittlich größerem Drahtdurchmesser begünstigen.

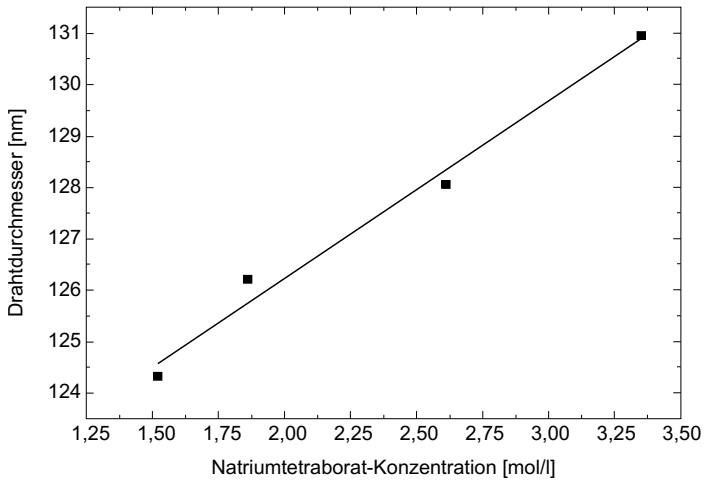



Abb. 5.22: Korrelation zwischen mittlerem Drahtdurchmesser und dem Bor-Anteil der Beschichtungslösung (getestet wurden hierzu folgende Natriumtetraborat-Konzentrationen in der Sol-Gel-Suspension: 1,52 M; 1,86 M; 2,61 M; 3,35 M).

Die REM-Untersuchungen bestätigen diesen Zusammenhang; sowohl die Schichtmorphologie als auch die Oberflächenbedeckung ändern sich bei Veränderung der Bor-Konzentration in der Ausgangslösung. So führt eine hohe NTB-Konzentration (3,35 M, B:Ni = 9:3) zu einem dichten Nadelwachstum, der sich bereits bei wenig Materialeinsatz bemerkbar macht, wie in Abb. 5.23 veranschaulicht.

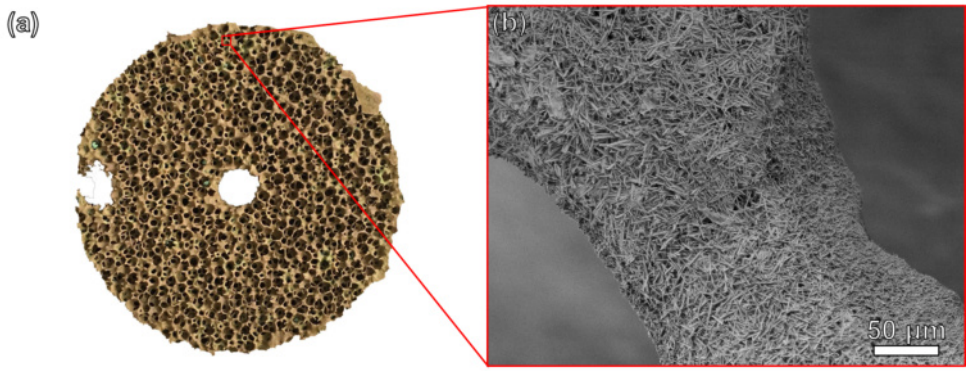



Abb. 5.23: Aufnahme der gezüchteten Nanostrukturen für hohe Natriumtetraborat-Konzentrationen (3,35 M) auf einem Steg einer ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (30 ppi). (a) Fotoabbildung der beschichteten Schaumkeramik, (b) REM-Aufnahme eines mit Nanodrähten beschichteten Stegs an der in (a) markierten Stelle (via Inlens-Detektor).

Dennoch ist eine drastische Erhöhung der NTB-Konzentration nur wenig zielführend, da aus den bisherigen Ergebnissen hervorgeht, dass die zunächst vielversprechende Nadelphase nur über eine geringe katalytische Aktivität für die Methanisierung verfügt. Daher muss der Fokus zunehmend auf die Synthese durchschnittlich kleiner NiO- und $NiTiO_3$-Partikel im Nanobereich gelegt werden. Sollte eine Aktivierung der Phase möglich sein, so wäre nach wie vor eine NTB-Konzentration von 3,35 mol $L^{-1}$ in

der Sol-Gel-Suspension interessant, da bei einer solchen Katalysatorbeladung ein dichtes Drahtgeflecht entsteht, dessen Drähte orthogonal zur Trägeroberfläche aus der Schicht herauswachsen und somit über geometrisch günstige Eigenschaften zur Bedeckung mit Aktivmaterial verfügen.

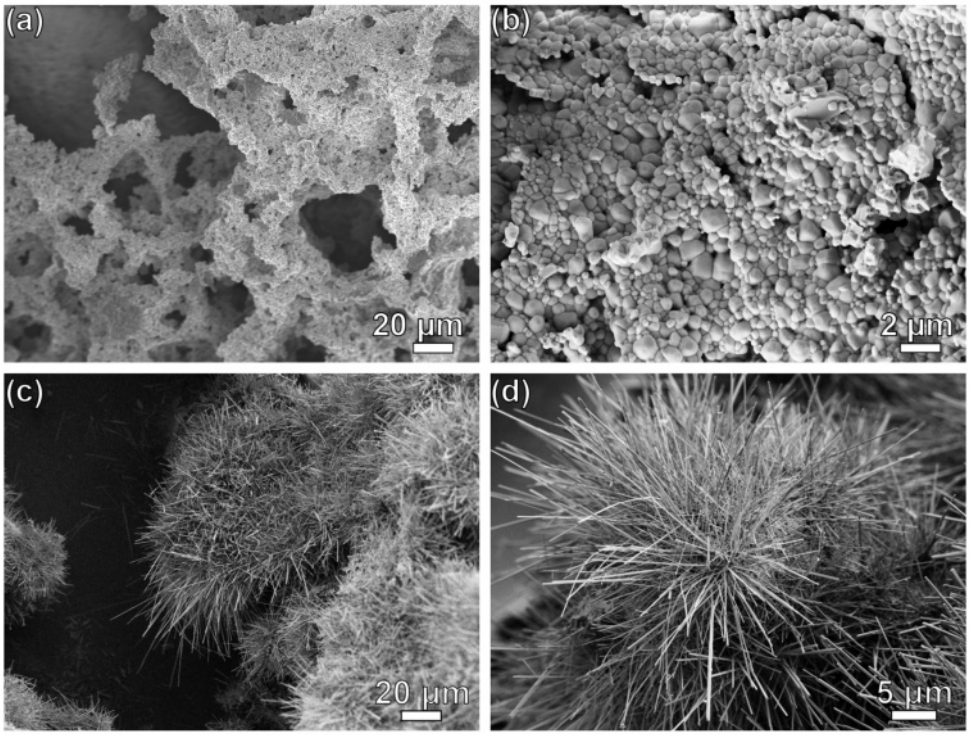



Abb. 5.24: Schichtstrukturen, aufgenommen mit dem REM; Bildung von Nanopartikeln bei geringer Natriumtetraborat-Konzentration (0,41 M) im Sol-Gel bei (a) 500-facher Vergrößerung und (b) 5.000-facher Vergrößerung. Nadelwachstum für hohe Bor-Anteile (3,35 M) bei (c) 500-facher Vergrößerung und (d) 2.000-facher Vergrößerung.

Die unterschiedlichen NTB-Konzentrationen haben einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Schichtstruktur nach Kalzination. Für eine niedrigere NTB-Konzentration (0,41 mol/l, B:Ni = 9:25, vgl. Tabelle 4.1) bei gleichbleibendem TIPT- und Nickelnitrat-Gehalt ergibt sich eine „knöpfchenartige“ Oberflächenstruktur, die mit globularen NiO-Partikeln bedeckt ist. Demgegenüber ist bei einem hohen NTB-Anteil eine dichte Nadelbesiedlung vorzufinden, die auf den Keramikstegen in Form von Clustern vorliegt. Die Nadelphase wächst nicht aus den darunter liegenden Agglomeraten heraus, sondern ist in diese eingebettet, dadurch wird die spezifische Oberfläche des Katalysatorträgers nur unwesentlich erhöht. Einen Beitrag zur Erhöhung der Oberfläche leisten lediglich die Drähte, die in den Poren der Stege wachsen.

**Nach der Katalyse**

Die komplexe dreidimensionale Zellstruktur der Schaumkeramiken wird bereits durch die µCT-Aufnahmen (siehe Abb. 5.9) deutlich, daher ist eine Beurteilung der Oberflächenstruktur an einer Referenzstelle vor und nach dem Reaktorbetrieb ohne zusätzliche Hilfsmittel nur äußerst schwierig möglich. Genau dieser Sachverhalt ist aber von größtem Interesse, um die ablaufenden Mechanismen während der Katalyse nachvollziehen zu können.

Zu diesem Zweck wurde im Rahmen des Projekts ein neuer REM-Probenhalter gefertigt, der über drei Bohrungen eine Fixierung der Schaumkeramik an drei korrespondierenden Randpunkten mittels Maden-

schrauben am Umfang ermöglicht:

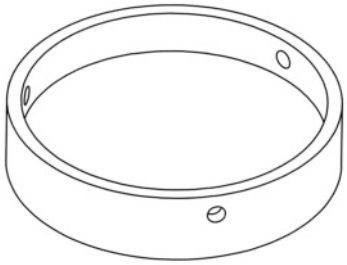


Abb. 5.25: 3D-Darstellung des Probenhalters für die REM-Untersuchungen der Schichtstrukturen vor und nach dem Reaktoreinsatz der Katalysatoren.

So kann bei gleichbleibenden Koordinateneinstellungen der Stageposition während der REM-Analyse durch eine exakte Positionierung die gleiche Messstelle vor und nach dem Reaktorbetrieb wiedergefunden werden. Abb. 5.26 zeigt einen Vergleich der Drahtmorphologie vor und nach der katalytischen Anwendung an einer bestimmten Stelle auf einer mit hoch konzentrierter NTB-Sol-Gel-Suspension (3,35 M) beschichteten ph-$TiO_2$-Schaumkeramik.

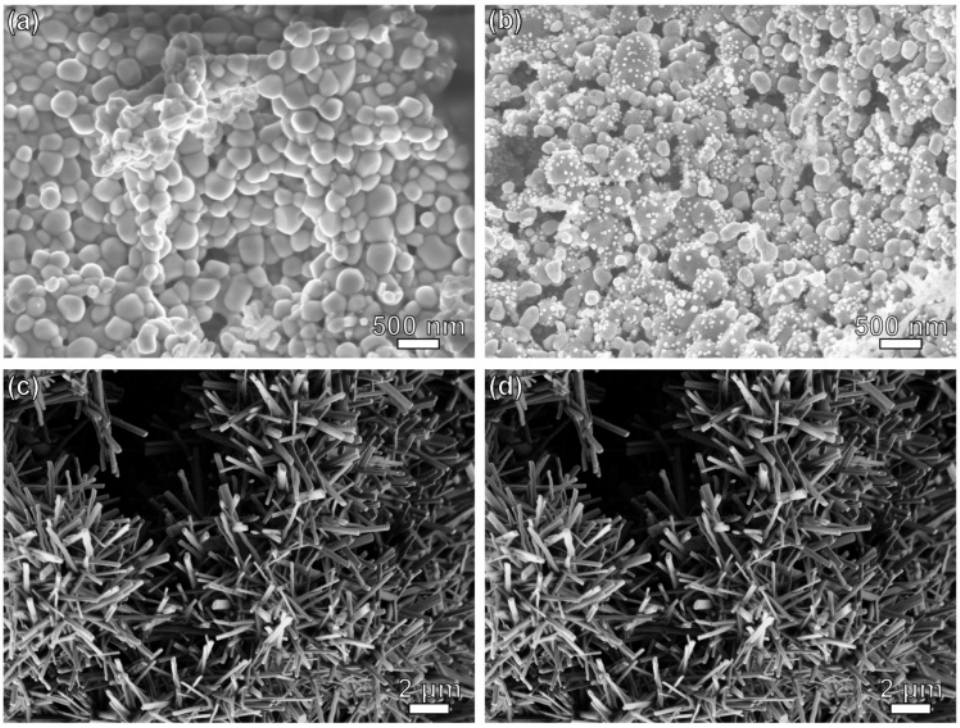



Abb. 5.26: Vergleich einer ausgewählten Stelle eines beschichteten ph-$TiO_2$-Keramikschwamms (20 ppi) mit geringer Natriumtetraborat-Beladung (0,41 M): (a) vor und (b) nach dem Einsatz im Reaktor, aufgenommen mit dem REM (20.000-fache Vergrößerung). Darunter der Vergleich für eine beschichtete Probe mit hoher Beladung (3,35 M) (c) vor und (d) nach Reaktorbetrieb (REM-Aufnahme, 5.000-fache Vergrößerung).

Die beiden REM-Aufnahmen stimmen auffallend überein, besser gesagt kann keine Änderung der Schichtstruktur vor und nach dem Reaktoreinsatz festgestellt werden, die auf eine fehlende Aktivität der Nano-

drähte bei der katalytischen Methanumsetzung zurückzuführen ist. Gleichzeitig sind auch keine der in Kap. 2.8 beschriebenen Deaktivierungsmechanismen auf bzw. an den Drähten zu beobachten.

Demgegenüber sind bei Betrachtung der Aktivschicht mit niedrigem NTB-Gehalt (0,41 M) eindeutige Veränderungen nach der Katalyse zu beobachten. Während vor dem Reaktorbetrieb eine gleichmäßige Größenverteilung der Nickeloxidpartikel vorliegt, entstehen nach dem Einsatz im Reaktor fein dispergierte Nanopartikel auf der Oberfläche (vgl. Abb. 5.26 (b)), die einen Durchmesser von rd. 30 nm aufweisen.

Gleichzeitig verfärbt sich die Schaumkeramik nach dem Reaktoreinsatz dunkelgrau, wodurch die Vermutung naheliegt, dass es sich bei den Partikeln um ein Agglomerat von Kohlenstoffablagerungen handelt, die in Anlehnung an Abb. 2.13 zu Deaktivierungserscheinungen durch Blockierung aktiver Plätze führen.

### 5.4.7 Aktivität und Langzeitstabilität der Katalysatoren mit niedriger Natriumtetraboratbeladung

Zur Beurteilung der katalytischen Leistung wurde das Langzeitverhalten einer mit niedriger NTB-Konzentration beschichteten, phosphatisch gebunden $TiO_2$-Probe untersucht. Als Referenz dienten $TiO_2$-Keramikschwämme (30 ppi), die mit der zuvor genannten 0,41S1-Sol-Gel-Suspension beschichtet und auf ihre Aktivität und Langzeitstabilität im Methanisierungsreaktor in zwei sequenziellen Schritten untersucht wurden. Die Katalysatordichte belief sich auf ca. 196 $kg\,m^{-3}$. Vor Durchführung der Langzeittests wurde der Katalysator für 3 h bei 550 °C in $H_2$-Atmosphäre reduziert bzw. aktiviert. Zunächst wurde ein stationärer Betrieb bei 500 °C für 50 h in einem stöchiometrischen Eduktgasverhältnis (Verhältnis $H_2$:$CO_2$ von 4:1) und einer Raumgeschwindigkeit von ca. 4 $L_N\,g_{cat}^{-1}\,h^{-1}$ angefahren (siehe Abb. 5.27).

Nach mehreren Stunden konnte eine Stabilisierung der Katalysatorleistung festgestellt werden, die asymptotisch gegen einen Höchstwert läuft und von dort ausgehend konstant ohne nachträglichen Leistungsabfall bleibt.

Um die Widerstandsfähigkeit gegen Lastwechsel zu bestimmen, wurde eine diskrete Versuchsführung realisiert, in der eine zwischenzeitliche Wasserstoffaktivierung, Reaktorkammerspülung mit anschließender Abkühlung und ein erneutes Anfahren der Betriebstemperatur unter gleichbleibenden Bedingungen dazugeschaltet wurden. Die Versuchsführung zeigte, dass die Aktivierung des Katalysators zeitabhängig erfolgt, da selbst nach 50 h noch nicht die volle $CO_2$-Umsatzrate und $CH_4$-Selektivität erreicht wurden. Dieser Effekt kann durch die kaskadenartige Reduktion der oberflächlichen Nickelspezies, die sich mit der Zeit in Folge der Aktivierungssequenzen einstellt, begründet werden. Nach über 120 h Betrieb konnte im Rahmen dieser Aktivitätsstudie eine $CO_2$-Umsatzrate von maximal 70 % und eine $CH_4$-Selektivität von rd. 84 % festgestellt werden. Die Langzeitstabilität des Katalysators ist äußerst vielversprechend, da selbst nach dieser Zeitspanne keine signifikanten Leistungseinbußen im Hochtemperaturbetrieb beobachtet werden konnten.

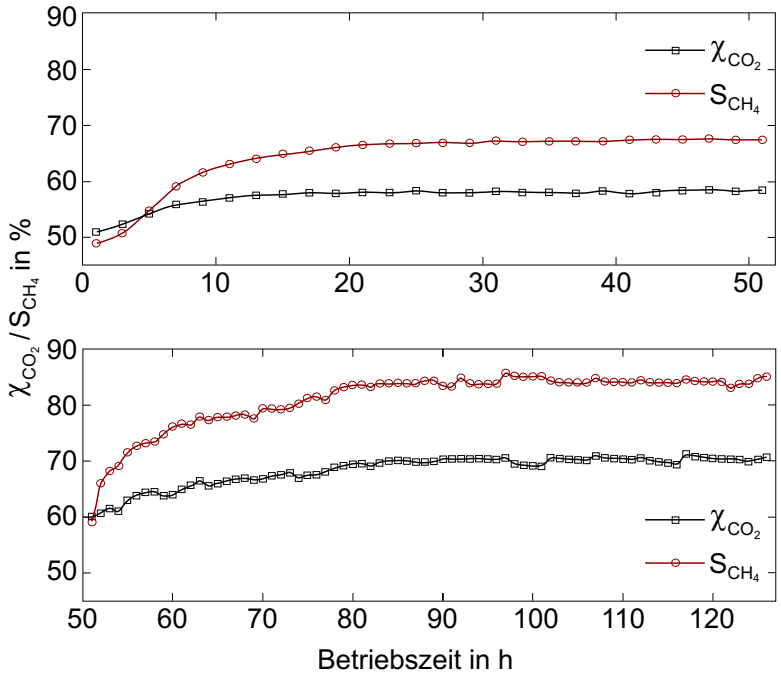



Abb. 5.27: Langzeitstabilitätsstudie. Oben: Kontinuierlicher Langzeitaktivitätsversuch einer ph-$TiO_2$-Probe mit niedriger Natriumtetraborat-Beladung (0,41 M), Aktivierung bei 550 °C für 50 h. Unten: Zyklischer Langzeittest derselben Probe; tägliche Aktivierung bei 500 °C, anschließende Herunterkühlung und Spülung der Reaktorkammer über Nacht.

Nach 50 h kann jedoch die Entstehung größerer Nickel-Cluster beobachtet werden, die mit feinen Nanopartikeln dekoriert sind (vgl. Abb. 5.28). Es ist davon auszugehen, dass diese Partikel durch die Ablagerung von festem Kohlenstoff entstehen, das während der $CO_2$-Umsetzung an der Oberfläche auf den metallischen Aktivplätzen adsorbiert. Wie die Langzeittests jedoch zeigen, führen die beobachteten Kohlenstoffablagerungen in dieser Menge noch zu keinen nennenswerten Deaktivierungserscheinungen; wider Erwarten erhöht sich sogar die katalytische Aktivität, da vermutlich im Laufe des Reaktorbetriebs neue Aktivplätze durch SMSI-Effekte an der Grenzfläche zwischen Metallkomponente und $TiO_2$-Substrat entstehen, die die Kohlenstoffablagerungen zunächst aushebeln. Diese Vermutung wird durch Punkt-EDX-Messungen bestätigt, die neben der Entstehung von Ni-Ti-Verbunden auch die Existenz von Kohlenstoff auf der Oberfläche nachweisen.

Verglichen zu den frisch kalzinierten Proben (vgl. Abb. 5.13) konnten bei diesen EDX-Messungen zusätzliche Ti-Absorptions-Peaks auf den Katalysatoren beobachtet werden, die ebenfalls für die Entstehung einer Ni-Ti-Verbundphase an der Grenzfläche zwischen den Nickelaktivpartikeln und dem $TiO_2$-Träger sprechen.

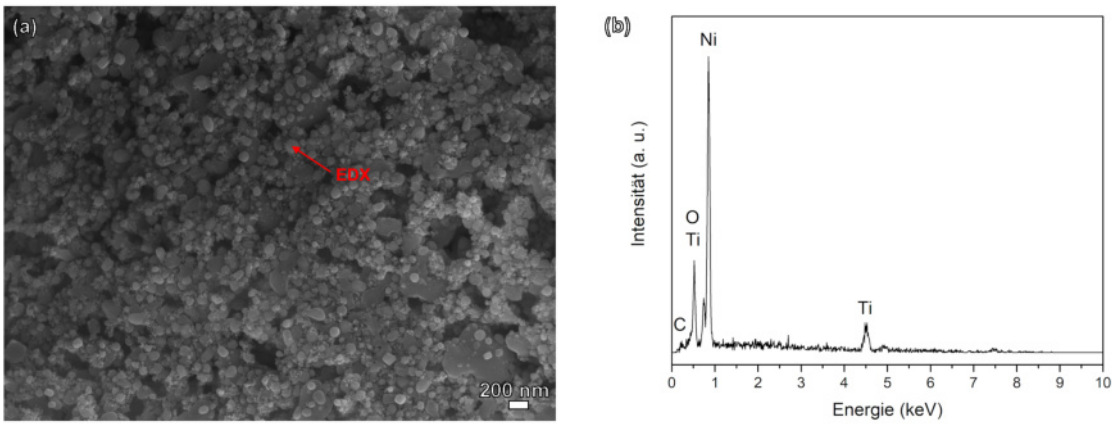



Abb. 5.28: (a) REM-Aufnahme der in Abb. 5.27 beschriebenen ph-$TiO_2$-Langzeitprobe mit niedriger Natriumtetraborat-Beladung (0,41 M) nach mehr als 50 h Reaktorbetrieb. (b) Punkt-EDX-Messung an der in (a) markierten Stelle.

## 5.5 Versuchsreihe #2: Untersuchung von NiO/$NiTiO_3$ auf sintergebundenen $TiO_2$-Trägern

Der in Versuchsreihe #1 untersuchte Katalysator mit synthetisierter Nadelphase konnte nicht die gewünschten katalytischen Eigenschaften für die Methansynthese erbringen, daher wurde in Versuchsreihe #2 gänzlich auf die Zugabe von Natriumtetraborat verzichtet und das Katalysatorkonzept überarbeitet. Bereits die Katalysatorträgervariante mit niedriger NTB-Beladung konnte eine erhebliche Verbesserung im $CO_2$-Umsatz und in der $CH_4$-Selektivität erzielen, daher befasst sich dieses Unterkapitel mit der Untersuchung von $TiO_2$-Schaumkeramiken auf Nickelbasis. Hierzu wird gemäß Abb. 4.9 Beschichtungslösung 1 ohne Natriumtetraborat synthetisiert. Die restlichen Parameter des Katalysatorsystems bleiben dabei unverändert, anschließend erfolgt ein Vergleich der beiden Katalysatorausführungen. Um Einflüsse von Fremdstoffen bei Reduktion und Katalysatorbetrieb aus dem Trägermaterial heraus auszuschließen, wurde die Firma DUG damit beauftragt, die Herstellung der $TiO_2$-Schaumkeramiken ohne Bindermaterialien durch reine Sinterbindung zu realisieren. Die so produzierten Keramikträger weisen ähnliche Festigkeiten wie die übrigen Schaumkeramikvarianten auf, sind in ihrer Herstellung aber etwas aufwändiger. Ein nachträglicher Spritzprozess verrundet die Stege, analog zu den bisherigen Ausführungen.

### 5.5.1 Einfluss des Substrats

Für einen Direktvergleich mit dem NTB-basierten Katalysatorsystem wurden die neu entwickelten Nickeloxid-Mischkatalysatoren unter den gleichen Betriebsbedingungen auf ihre Aktivität für die Methanisierungsreaktion geprüft. Um die Auswahl geeigneter Katalysatoren einzugrenzen, wurden zunächst Vorversuche für eine erste Abschätzung der Katalysatorleistungen im Reaktor durchgeführt.

Hierzu wurde der Einfluss des Trägermaterials, insbesondere unter dem Aspekt der SMSI, untersucht. Für die Versuchsreihe wurden verschiedene Trägermaterialien mit der jeweils gleichen Sol-Gel-Suspension ohne NTB nach Tab. 4.1 beschichtet.

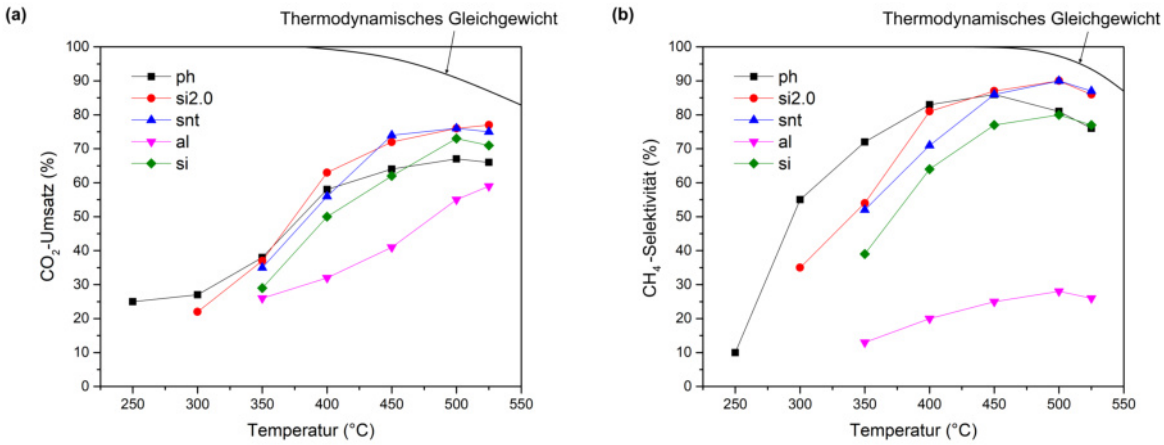



Abb. 5.29: $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten für verschiedene Trägermaterialien, jeweils mit gleicher 0S1-Beschichtung in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Durchfluss von 7,5 $L_N\,h^{-1}$.

Deutlich zu erkennen sind die geringen Umsatzraten und Selektivitäten bei einem Einsatz von kommerziellem $Al_2O_3$ als Trägermaterial, die weit unter den vergleichbaren Oxidkeramiken liegt. Auch hier zeigt sich wieder der Vorteil einer Verwendung von sintergebundenen $TiO_2$-Keramiken, die gegenüber phosphatisch gebundenen Trägern noch einmal erhöhte Aktivität aufweisen. Zwar liegen die $CO_2$-Umsatzraten für modifizierte, silikatisch gebundene Träger (si2.0) in einem ähnlichen Bereich, jedoch sind die Selektivitäten für Methan gegenüber der sintergebundenen Variante reduziert.

### 5.5.2 Kalzinierbedingungen

Die Kalziniertemperaturen wurden auf Basis der thermogravimetrischen Untersuchungen und der aus den TPR-Messungen ermittelten Phasenumwandlungstemperaturen festgelegt. Da weitere Katalysatorträger ohne den Einsatz von Natriumtetraborat entwickelt werden, sind die Kalzinierbedingungen nun nicht mehr an die Synthese der Nadelphase gebunden und müssen überdacht werden. Zu diesem Zweck wurde als Teil dieser Versuchsreihe eine Kalzinierstudie durchgeführt, deren Ziel die Bestimmung der optimalen Kalzinierparameter mit Hinblick auf die katalytische Aktivität für die Methanisierung war.

Ho et al. (1998) beobachteten, dass die Kalzinierbedingungen einen entscheidenden Einfluss auf den Nickelzustand im Katalysatorsystem haben; niedrigere Kalziniertemperaturen führen zu einer Präsenz von unvollständig zersetzten Nickelnitraten und Nickeloxid. Eine höhere Ofentemperatur während des Kalzinierprozesses wiederum führt zur mehrheitlichen Ausbildung von $NiTiO_3$-Spezies auf der Katalysatoroberfläche. Die Beobachtungen decken sich auch mit den Ergebnissen dieser Arbeit, da bei einer Kalziniertemperatur von 750 °C neben der Entstehung von NiO auch die Präsenz von $NiTiO_3$ beobachtet werden konnte (vgl. Kap. 5.4.3) [166].

Die Kalziniertemperatur und Heizrate sind Schlüsselparameter für die Strukturgebung des Katalysatorsystems [218]. Die in Kap. 4.5.2 beschriebenen Synthesebedingungen bildeten die Basis für die ersten Reaktortests und wurden von dort ausgehend systematisch optimiert. Sämtliche Untersuchungen wurden auf sintergebundenen $TiO_2$-Trägern mit 0,41S1-Beschichtung durchgeführt, um den bereits erwähnten Fremdpartikeleinfluss für zukünftige Versuche einzudämmen. Ein Referenzversuch wurde zum Vergleich

auf einem ph-$Al_2O_3$-Träger durchgeführt. Die $TiO_2$-Träger wurden sowohl mit Beschichtungslösung 1 als auch 2 durch Dip- und Spin-Coating beschichtet und anschließend in einem Muffelofen ausgelagert. Ausgehend von einer Temperatur von 950 °C wurden die Kalziniertemperaturen systematisch in 50 °C-Schritten herabgesenkt, dabei wurden die kalzinierten Träger in jeder Etappe einem Reaktortest unterzogen und mit der Referenz, die bei 950 °C kalziniert wurde, verglichen. Jede Probe wurde in doppelter Ausfertigung hergestellt, jedoch wurden die Zieltemperaturen für den Kalziniervorgang bei den Katalysatorpaaren mit unterschiedlichen Heizraten angefahren. Hierdurch sollte ein besseres Verständnis für den Einfluss der Kalzinierparameter auf die Trägeroberflächenstruktur geschaffen werden. Die entsprechend kalzinierten Proben sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

| Probe[1] | Kalziniertemp. $T_C$ [°C] | Heizrate $\delta$ $\left[\frac{°C}{min}\right]$ | Variable Parameter | $\rho_{bulk}$ $\left[kg/m^3\right]$ |
|---|---|---|---|---|
| aTi950 | 950 | 5 | keine | 38,9 |
| bTi950 | 950 | 15 | $\delta$ | 11,9 |
| cTi750 | 750 | 15 | $\delta$ & $T_C$ | 19,6 |
| dTi750oNTB | 750 | 15 | $\delta$, $T_C$, ohne NTB | 22,2 |
| eAl950 | 950 | 5 | $Al_2O_3$-Träger | 97,9 |

[1] falls nicht anders angegeben, wurden die Proben mit 0,41S1-Sol-Gel-Suspension beschichtet

Tab. 5.10: Variation der Kalzinationsparameter.

Gemäß Abb. 5.8 (siehe Kap. 5.2) ist die Betrachtung von Kalziniertemperaturen unterhalb 750 °C wenig sinnvoll, da dort noch nicht alle Phasenumwandlungsprozesse der katalytischen Aktivspezies abgeschlossen sind, wie am dortigen Massenänderungsverlauf zu erkennen ist. Gleichzeitig ist zu erwarten, dass geringere Heizraten die Diffusion der entstehenden Partikelagglomerate fördern.

Abb. 5.30 verdeutlicht den Einfluss der Kalziniertemperatur auf die Partikelstruktur der Katalysatoroberfläche; in beiden Fällen wurden sintergebundene $TiO_2$-Proben mit der standardisierten Beschichtungslösung 0,41S1 bedeckt, allerdings bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert und anschließend dem Reaktor überführt. Selbst nach mehreren Reaktorläufen zeichnen die Oberflächenmorphologien der Proben im Vergleich ein klares Bild.

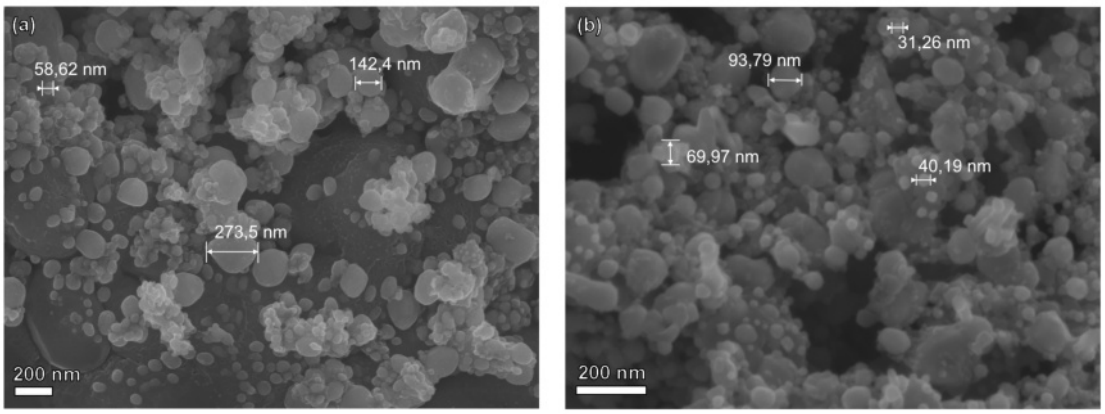



Abb. 5.30: Vergleich zweier sintergebundener $TiO_2$-Proben (20 ppi) mit 0,41S1-Beschichtung, unterschiedlich kalziniert nach Tab. 5.10. Zu sehen sind die REM-Aufnahmen einer (a) bTi950-Probe (40.000-fache Vergrößerung) und (b) cTi750-Probe (75.000-fache Vergrößerung).

Höhere Kalziniertemperaturen bei 950 °C führen demzufolge zu einer durchschnittlich höheren Partikelgröße, die durch Diffusionsprozesse und Agglomeration verursacht werden können. Demgegenüber weisen die Partikel bei einer Kalziniertemperatur von 750 °C eine deutlich verringerte Agglomerationsneigung auf, die sich vorteilhaft auf die Katalysatoraktivität auswirkt.

### 5.5.3 Volumenstrom-Screening

Die katalytische Leistung der einzelnen Entwicklungsetappen wie auch die Langzeitstabilität wurde mit Hinblick auf eine Optimierung der Betriebsparameter mit Hilfe von Katalysator-Screeningversuchen unter den in Kap. 5.5.2 beschriebenen Bedingungen bewertet. Die Versuchsergebnisse legen dar, dass die höchste katalytische Leistung von Proben, die bei einer Temperatur von 750 °C und einer Heizrate von 15 °C $min^{-1}$ kalziniert wurden, erzielt wird. Für ein $H_2/CO_2$-Verhältnis von 6:1 bei einem Durchfluss von 7,5 $L_N\ h^{-1}$ in Luftatmosphäre liegt die katalytische Aktivität dieser Proben nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht (vgl. Kap 2.6).

Wie den Diagrammen entnommen werden kann, führt ein Betrieb im Temperaturfenster zwischen 400 °C und 500 °C zu den höchsten $CO_2$-Umsatzraten und $CH_4$-Selektivitäten für die titanbasierten Trägersysteme, insbesondere die bei 750 °C kalzinierten Proben arbeiten in diesem Bereich nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht. Proben mit niedriger (0,41 M) wie auch ohne NTB-Beladung weisen nach Beschichtung und Kalzinierung ähnliche katalytische Leistungen auf, daher wurde bei weiteren Versuchen auf eine Synthese mit NTB-Einsatz verzichtet, um leistungsmindernde Wechselwirkungen in Folge von Reaktionen mit Bor ausschließen zu können, da eventuelle Vorteile durch die Addition von Bor in die Formulierung vernachlässigbar sind.

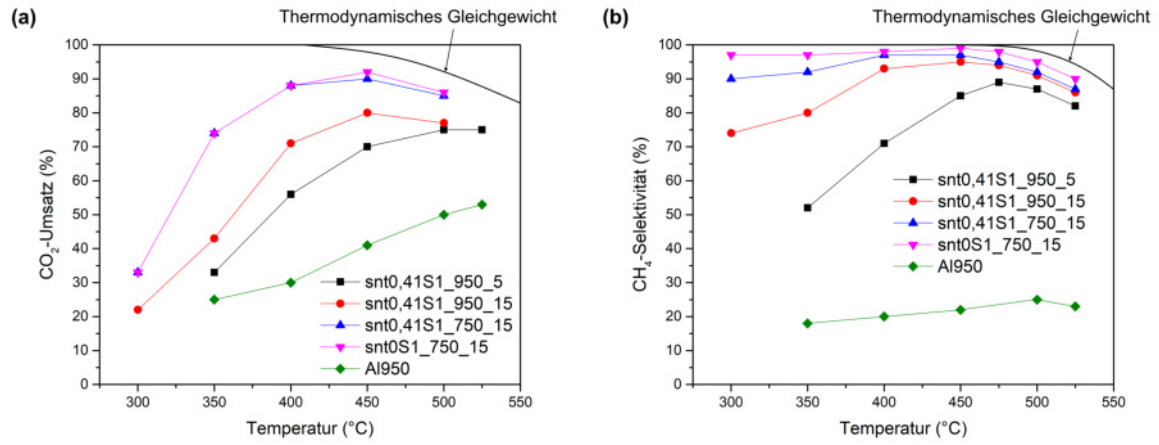



Abb. 5.31: $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten der in Tab. 5.10 aufgeführten Proben mit variablen Kalzinierbedingungen in Abhängigkeit der Temperatur, Durchfluss von 7,5 $L_N\ h^{-1}$, $H_2$:$CO_2$ = 6:1.

Als Referenz wurde ein beschichteter Keramikschwamm auf $Al_2O_3$-Basis den gleichen Reaktorbedingungen ausgesetzt, um einen Vergleich zum industriellen Standardsystem Ni/$\gamma$-$Al_2O_3$ herstellen zu können. Sowohl beim $CO_2$-Umsatz als auch bei der $CH_4$-Selektivität kann dieses System nicht überzeugen. Selbst bei Temperaturen über 500 °C können keine $CO_2$-Umsätze über 50 % verbucht werden, die $CH_4$-Selektivität beträgt im selben Temperatursegment nur knapp 25 %. Hierdurch werden die Vorteile einer

Kombination von Ni und $TiO_2$ für den Einsatz in der Methanisierung deutlich sichtbar.

Die niedrige Aktivität von $Ni/Al_2O_3$ kann durch die Bildung von Nickel-Spinellen ($NiAl_2O_4$), aber auch schlicht durch texturbedingte Effekte, gekoppelt mit einer niedrigen spezifischen Oberfläche, verursacht werden. Auch könnte eine geringe Reduzierbarkeit des Nickels in diesem System hierfür verantwortlich sein. Bereits Vorversuche mit $Al_2O_3$-Schaumkeramiken im Rahmen dieser Arbeit führten zu ähnlich ernüchternden Ergebnissen, zumal zwischen Träger und Aktivkomponente keine starken Wechselwirkungen zu beobachten sind.

Häufig finden sich in der Literatur Gegenbeispiele hochaktiver $Ni/Al_2O_3$-Systeme für die Methanisierung, die allerdings allesamt um Promotoren ergänzt wurden oder auf hochporöser Basis arbeiten bzw. als Kugelschüttungen konzipiert werden [79, 105, 106, 230]. Daher ist eine klare Aussage über die Aktivität des Referenzsystems ohne leistungssteigernde Additive nur bedingt möglich. Daroughegi et al. untersuchten besagtes System in einer Studie aus dem Jahr 2020 und konnten äußerst begünstigende Effekte von Promotoren auf die katalytische Aktivität dieses Zusammenspiels nachweisen. So erhöhen Übergangsmetalle wie Mn die spezifische Oberfläche und senken gleichzeitig die durchschnittlichen Partikelgrößen der Aktivkomponente, die die Katalysatorleistung deutlich steigern konnten [230].

### 5.5.4 Einfluss der Reaktortemperatur am Einlass

Sämtliche Katalysatoren weisen eine ähnlich hohe Aktivität im $CO_2$-Umsatz bei hohen Temperaturen auf, die sich lediglich in der maximal zugänglichen Temperatur für den Umsatz unterscheiden. So zeigt der 0S1-Kata-lysator auf sintergebundenem $TiO_2$, der bei einer Temperatur von 950 °C kalziniert wurde, seinen maximalen $CO_2$-Umsatz bei einer Temperatur von rd. 475 °C, demgegenüber weisen die Alternativen ihren Peak leicht unterhalb dieser Temperatur bei rd. 440 °C bis 450 °C auf. Zeitgleich führen eine niedrigere Kalziniertemperatur bei 750 °C sowie höhere Heizraten zu einer insgesamt höheren Aktivität der Katalysatoren. Hierbei scheint die Heizrate eine noch größere Rolle als die Kalziniertemperatur zu spielen; so konnte in den katalytischen Versuchen beobachtet werden, dass die 0S1-snt-$TiO_2$-Variante, die bei 950 °C mit einer Heizrate von 15 °C/min kalziniert wurde, ab Betriebstemperaturen von 450 °C eine vergleichbare Selektivität für Methan zu den bei niedrigeren Temperaturen kalzinierten Proben aufweist. Dennoch können, unabhängig der Reaktortemperatur, nicht die gleichen $CO_2$-Umsätze für die hochtemperaturkalzinierten Proben erreicht werden. Insbesondere die $TiO_2$-basierten Katalysatoren, die bei einer Temperatur von 750 °C kalziniert wurden, verfügen über sehr hohe Methanselektivitäten und arbeiten nah am thermodynamischen Gleichgewicht. Die 0S1-$Al_2O_3$-Referenzprobe zeigt im Vergleich eine signifikant geringere Aktivität und Selektivität, die das Potential des Ni-$TiO_2$-Zusammenspiels im betrachteten Temperaturintervall noch einmal hervorhebt.

### 5.5.5 Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die katalytische Leistung

Ähnlich zu den vorherigen Ergebnissen erzielt die $Al_2O_3$-Referenz unabhängig der gewählten Raumgeschwindigkeit eine verringerte katalytische Leistung im Vergleich zum $TiO_2$-basierten Pendant. Wie zu erwarten war, sinkt die $CH_4$-Ausbeute für alle untersuchten Proben mit höheren Raumgeschwindigkeiten, überraschend ist jedoch, dass das 0,41S1-$TiO_2$-System von geringen Natriumtetraborat-Zusätzen zu profitieren scheint, da hierdurch ein Shift nach rechts beobachtet werden kann, der für gleiche $CH_4$-Ausbeuten

höhere Raumgeschwindigkeiten zulässt (vgl. Abb. 5.32).

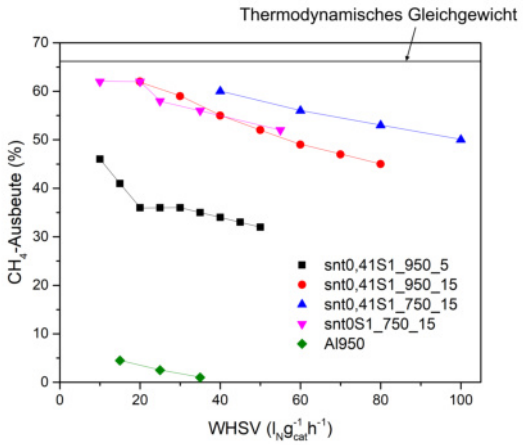



Abb. 5.32: $CH_4$-Ausbeuten der verschiedenen in Tab. 5.10 angegebenen Katalysatorsysteme, jeweils bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten unter stöchiometrischen Bedingungen, Atmosphärendruck, bei einer Temperatur von 500 °C am Reaktoreinlass.

### 5.5.6 Vergleich der Katalysatoren

Wie bereits beschrieben wurden die in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren auf $TiO_2$-Basis mit einer kommerziellen Katalysatorschüttung verglichen. Als solche Referenz dienten $Al_2O_3$-Proben, beladen mit 20 wt.-% NiO, die als Kugelschüttungen mit Kugeldurchmessern zwischen 3 bis 6 mm ausgeführt sind. Es wird darauf hingewiesen, dass dieses Katalysatorsystem für PtG-Anwendungen prinzipiell ungeeignet ist und lediglich als Stellvertreter für das System $Ni/Al_2O_3$ fungiert, das sich als Stand der Technik für diese Anwendungen bewährt hat und somit eine sinnvolle Referenz liefert.

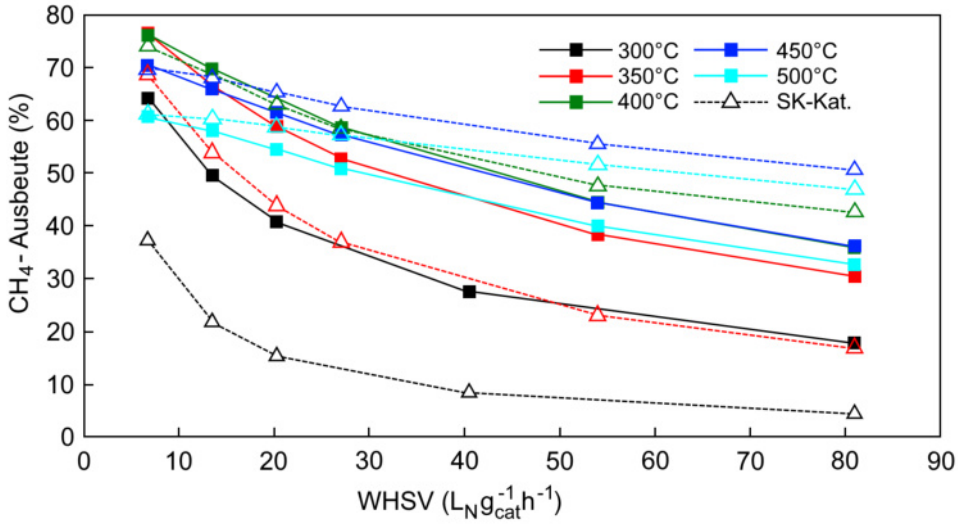



Abb. 5.33: Vergleich der $CH_4$-Ausbeuten zwischen kommerziell erhältlichen Katalysatoren (volle Linien, volle Quadrate) und der Katalysator-Schaumkeramik d750oNTB auf $TiO_2$-Basis (gestrichelte Linien, offene Dreiecke) in Abhängigkeit der Reaktortemperatur am Einlass und der Raumgeschwindigkeit.

Für den Vergleich wurden die $CH_4$-Ausbeuten verschiedener Katalysatorsysteme in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit für verschiedene Temperaturen bei jeweils isothermen Bedingungen aufgezeichnet (siehe Abb. 5.33). Der Keramikschwammkatalysator 0S1 auf $TiO_2$ wurde bei 650 °C für 10 min und einer Heizrate von 5 °C/min in einer Atmosphärenmischung von 20% $H_2$ in $N_2$ und einem Durchfluss von 30 $L_N\,h^{-1}$ aktiviert. Die kommerziell übliche Kugelschüttung wurde demgegenüber wie vom Hersteller empfohlen bei nur 500 °C unter sonst gleichen Bedingungen aktiviert. Beide Proben wurden einem stöchiometrischen $H_2/CO_2$-Strom unter Atmosphärendruck ausgesetzt.

Trotz der im Vergleich zu den in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren sehr hohen spezifischen Oberfläche des Referenzkatalysators weisen beide Katalysatorsysteme, vor allem bei erhöhten Temperaturen, vergleichbare Leistungswerte im Betrieb auf. Während der kommerzielle Katalysator auf $Al_2O_3$-Basis für Temperaturen bis zu 350 °C deutlich bessere $CH_4$-Ausbeuten erzielt, kann dieser Trend bei höheren Temperaturen nicht mehr beobachtet werden. Bereits bei einer Betriebstemperatur von 400 °C sind die Ausbeuten beider Katalysatorsysteme für niedrige Raumgeschwindigkeiten vergleichbar, die für höhere Werte sogar zu Gunsten der $TiO_2$-Variante auseinanderlaufen. Dieser Trend setzt sich für zunehmende Temperaturen fort; sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Raumgeschwindigkeiten sind bei Temperaturen ab 450 °C höhere $CH_4$-Ausbeuten beim $TiO_2$-basierten Katalysator zu beobachten, die auf Stofftransportunterschiede der beiden Varianten zurückzuführen sein können.

Tab. 5.11 gibt einen Überblick über die Methanisierungsaktivität vergleichbarer Katalysatorsysteme aus der Literatur, die auf ähnliche Weise präpariert und unter vergleichbaren Reaktorbedingungen betrieben wurden, und ordnet den in dieser Arbeit entwickelten 0S1-$TiO_2$-Katalysator ein.

| Katalysator | Präparations-methode | Aktivmat. (wt.-%) | p (bar) | WHSV ($L_N\,g_{cat}^{-1}\,h^{-1}$) | T (°C) | $X_{CO_2}$ (%) | $S_{CH_4}$ (%) | Stabilität über Zeit | Anmerkungen | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ni-$Ce_x$-$Zr_{1-x}O_2$ | Pseudo-Sol-Gel | 5 | - | - | 350 | 80 | > 98 | 18,8 % Verlust nach 140 h | 150 mg Pulver | [231] |
| Ni-Al | Mitfällung | 70 | 10 | 268,8 | 400 | 92,4 | > 99 | 8,9 % Verlust nach 500 h | 50-200 mg Pulver | [215] |
| Ni-$Al_2O_3$ | Imprägnierung | 5 | 4 | 87-259 | 400 | 78-82 | 72-80 | - | 1,74-2,57 $g_{cat}$ | [180] |
| Ni-MCM-41 | Hydrothermale Synthese | 3 | 1 | 5,76 | 400 | 56 | 96,1 | - | | [232] |
| Ni-$TiO_2$ | Fällung | 15 | 1 | GHSV = 2.400 | 260 | 96 | 99 | 2,8 % Verlust nach 81 h | 1 g Pulver | [233] |
| Ni-$TiO_2$ (0,41S1) | Sol-Gel | 57 | 1 | 6,75 | 400 | 75 | 99 | > 120 h | kein therm. Durchgehen | diese Arbeit |

Tab. 5.11: Literaturvergleich verschiedener Katalysatorsysteme für die $CO_2$-Methanisierung.

### 5.5.7 Morphologische Eigenschaften der NiO/$NiTiO_3$-Mischkatalysatoren

Die stereomikroskopischen Aufnahmen in Abb. 5.34 stellen die Beschichtungsgüten einer mit 0,41S1-Lösung bedeckten $TiO_2$-Schaumkeramik (snt, 20 ppi) in verschiedenen Etappen vor dem Reaktorbetrieb dar. Im Gegensatz zu $TiO_2$-Trägern mit höherer ppi-Zahl (30 ppi) kann hier eine homogene Beschichtung ohne Porenverstopfen und ohne ausgeprägte Staubbildung beobachtet werden. Aus diesem Grund werden Keramikschwämme mit niedrigerer ppi-Zahl für weitere Synthesen bevorzugt.

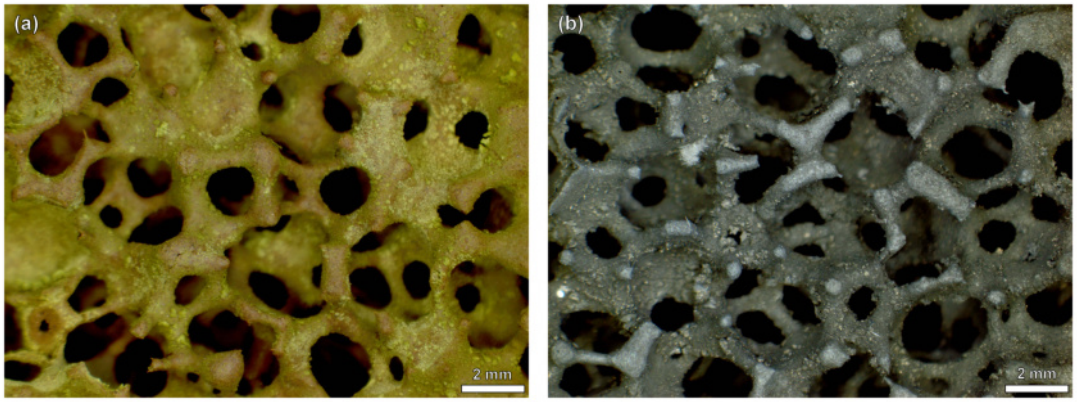



Abb. 5.34: Vergleich der Schichtzustände auf der Trägeroberfläche eines $TiO_2$-Keramikschwamms in verschiedenen Etappen; (a) mit 0,41S1-Sol-Gel-Suspension beschichtet, getrocknet und kalziniert bei 750 °C, (b) gleicher Träger aus (a), reduziert in $H_2$-Atmosphäre und aktiviert bei 650 °C.

Die gelb-grünliche Farbe einer frisch kalzinierten Probe (vgl. Abb. 5.34 (a)) kann dem Einfluss von $NiTiO_3$ zugeschrieben werden, das bei diesen hohen Kalziniertemperaturen vorwiegend entsteht [166]. Die Existenz von $NiTiO_3$ konnte auch durch XRD-Messungen an den Proben ohne NTB-Gehalt bestätigt werden (vgl. Abb. 5.35):

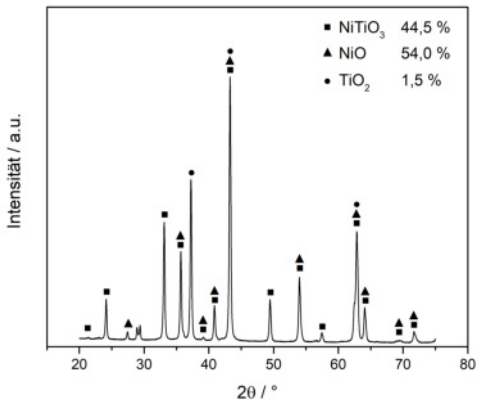



Abb. 5.35: Röntgendiffraktogramm einer sintergebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi) mit 0S1-Beschichtung ohne NTB-Anteile.

Die durchschnittliche Schichtdicke der katalytischen Aktivschicht wurde gemäß Gl. 4.12 bestimmt und kann der Tab. 5.13 entnommen werden. Die Ergebnisse bestätigen den subjektiven Eindruck einer homogenen Dünnschicht auf der Trägeroberfläche, die sich in einem Schichtdickenbereich zwischen 6 und 13 µm ansiedelt. Die Debye-Scherrer-Gleichung (vgl. Kap. 4.3.4) liefert nach D umgestellt die durchschnittliche Kristallitgröße wie folgt:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}. \tag{5.2}$$

Wie dort bereits erwähnt, beschreibt K in Gl. 5.2 den Scherrer-Faktor, der für sphärische Partikel im kubischen Kristallsystem auf 0,89 festgelegt wird, λ entspricht der Wellenlänge der verwendeten Rönt-

genstrahlung (Cu Kα-Strahlung, 1,5406 Å) und β der Halbwertsbreite für einen bestimmten Beugungswinkel, der die Bragg-Bedingung erfüllt. Die daraus errechneten, durchschnittlichen Partikelgrößen für die einzelnen Katalysatorträgervarianten können ebenfalls der Tab. 5.13 entnommen werden.

Selbst die Synthese der Nadelphase konnte nicht, wie erhofft, zu einer signifikanten Erhöhung der BET-Ober-fläche führen. Die 3,35S1- und 0,41S1-Katalysatorproben wurden zerkleinert und anschließend über Sorptionsmessungen mit Hinblick auf ihre spezifische Oberfläche untersucht. Beide Probenpulver verfügen über eine sehr geringe BET-Oberfläche, die durch die äußerst hohe Kalziniertemperatur von 950 °C zu erklären ist, die wiederum vermutlich zu einer Ausbildung von großen Partikelstrukturen und Clustern führt. Des Weiteren liefern $N_2$-Sorptionsmessungen für BET-Oberflächen < 5 $m^2\,g^{-1}$ bestenfalls ungenaue Ergebnisse. Dennoch konnten bei den Proben mit hoher NTB-Beladung die größten BET-Oberflächen in dieser Versuchsreihe festgestellt werden, bei Verzicht auf NTB in der Sol-Gel-Synthese führt eine Beschichtung und anschließende Kalzinierung der Proben zu noch geringeren spezifischen Oberflächen, die deutlich unter 1 $m^2\,g^{-1}$ und damit weit unter den kommerziell und in der Literatur gängigen Katalysatorsystemen liegen [169, 233, 234].

Die unterschiedlich kalzinierten 0,41S1-Proben streuten in ihrer durchschnittlichen Partikelgröße stark und liegen zwischen ca. 30 nm bis hin zu 200 nm, die sich aber für die Methanisierung als vorteilhaft erweisen können. Die durchschnittliche Nickelbeladung wurde mittels ungeträgertem und zerkleinertem Pulver der kalzinierten 0,41S1-Sol-Gel-Suspension durch ICP-OES-Messungen bestimmt und beläuft sich auf 57 wt.-%. Zhang et al. fanden in ihrer Arbeit heraus, dass eine höhere Nickelbeladung nicht zwangsweise zu einer Vermehrung der katalytischen Aktivplätze auf der Oberfläche führt, zusätzlich erhöht sich mit zunehmendem Gewichtsanteil die durchschnittliche Kristallitgröße, die eine zusätzliche Erklärung für die äußerst niedrigen BET-Oberflächen liefert. Aufgrund der insgesamt niedrigen spezifischen Oberflächen und einer möglichen Unterdrückung der CO-Adsorption in Folge der geringen Metall-Träger-Wechselwirkungen, bedingt durch die hohen Temperaturen jenseits von 650 °C, können mit Hilfe von CO-Puls- oder Chemisorptionsmessungen (siehe Anhang) keine klaren Aussagen über die Oberflächendispersion der metallischen Aktivkomponente oder die Partikelgrößen getroffen werden [165, 174]. Hier könnten sich zukünftig $H_2$-Chemisorptionsmessungen anbieten, die sich besonders in Katalysatoren mit hohem Ti-Anteil von Vorteil erweisen können [177].

Sowohl im reduzierten Zustand wie auch nach Verwendung im Reaktor ändern sich die spezifischen Oberflächenwerte der einzelnen Katalysatoren nur unwesentlich. Darüber hinaus verfügen offenzellige Schaumkeramiken ohnehin nur über eine geringe Mikroporosität, wie auch in den µCT-Messungen sichtbar, die zu vergleichsweise geringen spezifischen Oberflächen weit unter 1 $m^2\,g^{-1}$ führt. Die durchschnittlichen Porengrößen liegen mit mehreren Mikrometern definitionsgemäß bereits im Makrobereich und sind damit weit oberhalb der in der Literatur üblicherweise verwendeten, nanoskalierten Metalloxid-Katalysatorsysteme. Es ist daher zu vermuten, dass die durchschnittlichen hohen Nickelpartikelgrößen mitunter dem Einfluss der Porenstruktur der Schaumkeramiken unterliegen, die in eine sehr geringe BET-Oberfläche münden [235, 236].

Tatsächlich aber führen wider Erwarten die geringe spezifische Oberfläche oder die durchschnittlich hohen Nickelpartikelgrößen im Bereich mehrerer hundert Nanometer nicht zwangsweise zu einer geringen katalytischen Aktivität für die $CO_2$-Methanisierung [237–239].

Die Methansynthese reagiert nicht nur empfindlich auf die im Reaktor herrschenden, thermodynamischen

Bedingungen, sondern ist überdies struktursensibel, sodass die Reduzierbarkeit des Katalysators für die katalytische Leistung eine entscheidende Rolle spielt [86, 240]. Die im Durchschnitt größeren Partikel können der Methansynthese sogar dienlich sein, da diese auch weniger anfällig für Versinterungserscheinungen und Kohlenstoffablagerungen sind [241, 242].

Die REM-Untersuchungen der Oberflächenmorphologie des 0S1-Katalysators belegen die homogene Schichtanhaftung, sofern die Träger getrocknet, kalziniert und anschließend ausgeblasen wurden. Zusätzlich erweist sich die Verwendung sintergebundener Schaumkeramiken mit runden Stegen von Vorteil, nicht nur im Hinblick auf die Beschichtungsgüte, sondern auch unter dem Aspekt besserer Strömungseigenschaften, wie auch die Autoren Bracconi et al. bestätigen konnten [243].

Die Aufnahmen in Abb. 5.36 zeigen auf den ersten Blick eine zerklüftete Beschichtungslandschaft, die durch die hohen Temperaturlastwechsel bei Kalzinierung, Abkühlung und Aktivierung mit anschließendem Reaktorbetrieb nicht zu vermeiden sind.

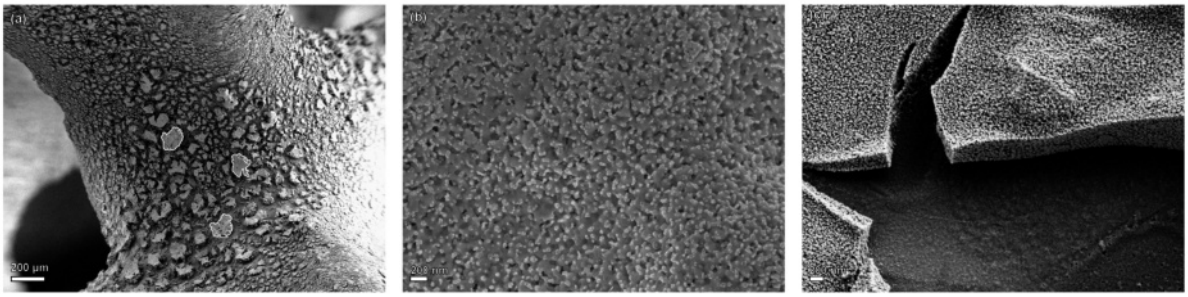



Abb. 5.36: Nanostrukturierung, gewachsen auf einem Steg einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi) mit 0S1-Beladung, kalziniert bei 750 °C, REM-Aufnahmen; (a) 50-fache Vergrößerung eines Stegs (SE2-Detektor), (b) Vergrößerte Ansicht einer markierten Insel auf dem Steg und dessen Nanostruktur (25.000-fache Vergrößerung, Inlens-Detektor), (c) Aufnahme benachbarter Inseln auf dem Steg mit dem SE2-Detektor (20.000-fache Vergrößerung).

Trotz der inselartigen Beschichtung weisen sämtliche sintergebundenen $TiO_2$-Träger eine äußerlich homogene und gute Schichtanhaftung auf, die nach Druckluftausblasen keine Porenverstopfungen hinterlässt.

Zhou et al. konnten zudem der kristallographischen Orientierung der metallischen Spezies eine besondere Bedeutung für die katalytische Leistung zuordnen. Sie fanden heraus, dass eine Ni (111)-Facettierung auf der Oberfläche des Systems Ni/$TiO_2$ die höchste katalytische Aktivität und $CH_4$-Selektivität für die Methanisierung aufweist. Auch wenn die Autoren die maximale Aktivität für eine Betriebstemperatur von 350 °C bei einem $CO_2$-Umsatz von 73,2 % (Umsatzrate 1,56 $mol_{CO_2}\, g_{cat}^{-1}\, h^{-1}$ bei einer sehr hohen Raumgeschwindigkeit von 60.000 $h^{-1}$) festgestellt haben, lassen die Ergebnisse vermuten, dass dieser Sachverhalt auch für das in dieser Arbeit verwendete Ni/$TiO_2$-Katalysatorsystem Anwendung findet. FT-IR-Analysen zufolge bedient sich Ni in (111)-Facettierung zur Methanisierung vorwiegend dem CO*-Intermediatpfad, während polykristalline Facetten die direkte Hydrierung von Formiaten durchwandern [86].

Die verwendeten Schaumkeramiken bergen aufgrund ihrer Geometrie und Struktur eine Vielzahl unterschiedlicher Orientierungen, die stark von einer planaren Oberfläche abweichen. Zudem kann durch die Kalzinierbedingungen nur eine statistische Verteilung der Facettierungen erwirkt und damit ein polykris-

tallines Wachstum gefördert werden. Dadurch kann auf Basis des Sol-Gel-Verfahrens nicht ausschließlich eine (111)-Facettierung der Ni-Partikel, wie die genannten Autoren vorschlagen, erzeugt werden. Dennoch können die röntgenographischen Untersuchungen Aufschluss über die auf den Katalysatoroberflächen vorhandenen Ni-Facetten nach Reduktion der Proben in $H_2$-Atmosphäre geben (vgl. Abb. 5.37).

Auch bei polykristallinem Wachstum von kubisch-flächenzentriertem Nickel erlauben die detektierten Reflexe die Bestimmung einzelner Facettierungen, da die Reflexe wiederum Rückschlüsse auf die korrespondierenden Netzebenenabstände des gebildeten Ni-Kristallitgitters zulassen, für die die eintreffende Röntgenstrahlung die Bragg-Bedingung erfüllt. Das Diffraktogramm in Abb. 5.37 zeigt das Röntgenbeugungsverhalten der 0S1-Probe nach Reduktion und bestätigt die Existenz von Ni (111) und Ni (002). Eine Abgrenzung der katalytischen Eigenschaften und eine Korrelation zu den morphologischen Eigenschaften der Katalysatorsysteme erfolgt in Kap. 5.5.8.

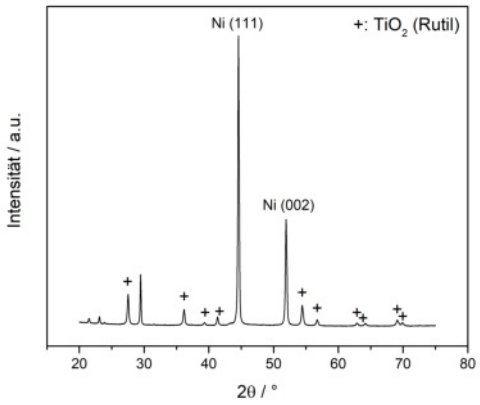



Abb. 5.37: Röntgendiffraktogramm einer sintergebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik (20 ppi) mit 0S1-Beschichtung, reduziert in $H_2$-Atmosphäre.

### 5.5.8 Katalytisches Verhalten der $NiO/NiTiO_3$-Mischkatalysatoren

Da die Identifikation der Facettierungen in Kap. 5.5.7 bei Raumtemperatur vorgenommen wurde, lassen sich durch die Ergebnisse nicht zwingend Rückschlüsse auf die tatsächliche Facettenorientierung der Nickelspezies unter Reaktorbedingungen ziehen. Diese wären jedoch von besonderem Interesse, da hierdurch eine eindeutige Korrelation zwischen der katalytischen Leistung bei Betriebstemperatur und den Facetten der Ni-Partikel gefunden werden könnte. Zu diesem Zweck wären jedoch in-situ-Experimente bei Reaktionsbedingungen notwendig, die die kristallographische Orientierung der Ni-Kristallite unter dem Einfluss höherer Temperaturen preisgäben.

Zur Unterstützung der These durch die Autoren Zhou et al., die den Ni (111)-Facetten eine besondere Aktivität in der heterogen katalysierten Methansynthese zusprechen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Dichtefunktional-theorie-Berechnungen (DFT) durchgeführt, die den energetisch günstigsten Reaktionspfad (natürlich nur unter den oben genannten Einschränkungen) im Hinblick auf die Reaktionskinetik der Methanisierung rechnerisch für Nickel im Vergleich zu nicht aktiviertem Nickeloxid vorhersagen können. Schmider et al. haben in ihrer Arbeit eine umfangreiche Studie zu diesem Thema angefertigt und die Re-

aktionsmechanismen für die katalysierte CO- und $CO_2$-Methanisierung mit Hilfe nickelbasierter Trägerkatalysatoren in einem mikrokinetischen Modell abgebildet, aus denen die erforderlichen Energien für die einzelnen Teilreaktionsschritte hervorgehen. Die Autoren bedienten sich einer Reihe von Experimenten aus 9 Publikationen, um insgesamt 20 Teilreaktionen in ihrem kinetischen Modell, computergestützt mit Hilfe des Software-Pakets DETCHEM$^{Channel}$, abzubilden. Das Modell wurde mit Experimenten zur heterogen katalysierten Methansynthese zu verschiedenen Nickel-Oxidkeramik-Mischkatalysatoren aus der Literatur verglichen und konnte die Ergebnisse äußerst gut vorhersagen [244]. Die Autoren Huang et al. verfolgten einen ähnlichen Ansatz und sagten in ihrer Arbeit mit Hilfe von DFT-Berechnungen den optimalen Reaktionspfad für die $CO_2$-Methanisierung auf Ni (111)-Facetten voraus. Der schematische Verlauf der entsprechenden Route ist in Abb. 5.38 illustriert [245].

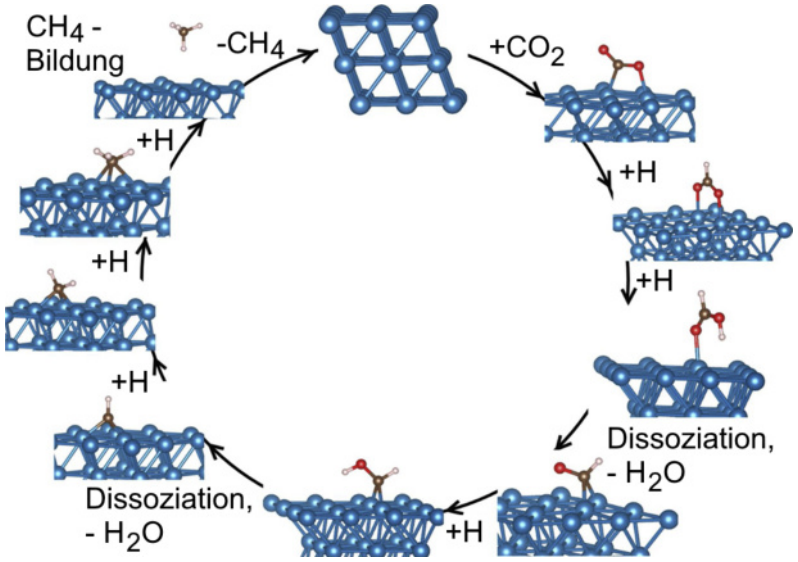



Abb. 5.38: Schematische Darstellung des optimalen Reaktionspfades für die $CO_2$-Methanisierung entlang Ni (111)-Facetten, adaptiert nach Huang et al. 2019 [245].

Die Autoren gehen auf Basis ihrer Berechnungen davon aus, dass es auf den Nickel-Facetten zunächst zur kohlenstoffseitigen Hydrierung des $CO_2$*-Radikals zu HCOO* kommt, mit anschließender sauerstoffseitiger Hydrierung zu HCOOH*. Die C-O-Bindung spaltet sich ab und führt zur Ausbildung eines HCO*-Radikals unter Entfernung des zuvor gebundenen OH*-Radikals. Die darauffolgende Hydrierung von HCO* auf Sauerstoffseite mit erneuter Abspaltung eines OH*-Radikals bildet aus HCOH ein CH*-Radikal aus, dass durch sequentielle Hydrierung schlussendlich Methan ausbildet, welches wiederum von der Oberfläche desorbiert [245]. Hierdurch kann ein Potentialenergiediagramm für den zuvor beschriebenen, möglichen Reaktionspfad zur $CO_2$-Methanisierung aufgestellt werden, das in Abb. 5.39 dargestellt ist.

Hierbei muss hervorgehoben werden, dass die notwendigen Energien entlang des dargestellten Reaktionspfades nur Relativbetrachtungen darstellen, die sich auf $CO_2$ als Edukt und Referenz beziehen. In diesem Kontext wurden im Rahmen dieser Arbeit Ab initio DFT-Berechnungen durchgeführt, um die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen bei der Hydrierung von Kohlenstoffoxiden über eine Ni (111)-Oberfläche besser nachvollziehen und mit der Arbeit der Autoren Huang et al. vergleichen zu können. In dem daraus resultierenden Potentialenergiediagramm können die notwendigen Energien zur Ausbildung

verschiedener Intermediate für die CO- oder $CO_2$-Methanisierung visualisiert werden.

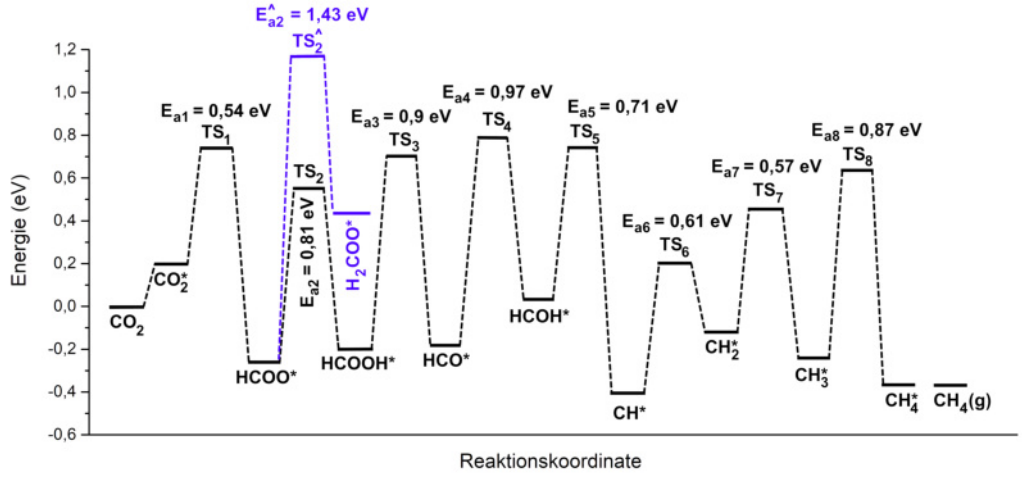



Abb. 5.39: Potentialenergiediagramm für die $CO_2$-Methanisierung auf Ni-(111)-facettierten Oberflächen, adaptiert nach Huang et al. 2019 [245].

Da die Autoren Zhou et al. in ihrer Arbeit durch Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie-Analysen (FT-IR) feststellten, dass die $CO_2$-Methanisierung über die Ausbildung von CO*-Intermediaten erfolgt, werden die DFT-Berechnungen auch in dieser Arbeit auf derselben Basis durchgeführt [86]. Die Darstellung der möglichen elementaren Schritte zur Hydrierung sowie die korrespondierenden Übergangszustände wurde mit Hilfe des Software-Pakets „Vienna Ab initio simulation package“ (VASP) realisiert.

Die notwendigen Materialinformationen der katalytischen Aktivkomponente wurden der kristallographischen Datenbank COD entnommen und im Software-Paket „Visualization for Electronic and Structural Analysis“ (VESTA) eingelesen. Die Gitterkonstante von Nickel liegt für das kubische Kristallsystem bei 3.562 Å, Bulk-Nickel kristallisiert mit der Raumgruppe Fm-3m.

Wie beschrieben wird die höchste katalytische Aktivität in der Methanisierungsreaktion für auf der Trägeroberfläche exponierte Ni (111)-Facetten vermutet. Die erforderliche Reaktionsenergie zum Erreichen des jeweils nächsten Intermediatzustandes entlang der Reaktionskoordinate wird in den Berechnungen zwischen reduziertem Nickel und zuvor frisch kalziniertem Nickeloxid verglichen, dessen Netzebenen in $(1\,1\,\bar{1})$-Orientierung vorliegen (siehe Abb. 5.40).

Durch das Diagramm wird deutlich, warum eine vorherige Aktivierung der Nickeloxid-Phasen notwendig ist. Die hohe katalytische Aktivität des Nickels kann nur nach vorherigem Reduzieren der oberflächendispergierten Nickelverbunde ausgeschöpft werden, da im Falle von Nickeloxid ein zu hoher Potentialberg für die CO*-Dissoziation zu C* vorhergesagt wird. Hierdurch vermag NiO im unreduzierten Zustand CO* nicht zu dissoziieren, wodurch es für dessen katalytische Umsetzung zu Methan unerheblich ist. Demgegenüber kann über die Ni (111)-Facetten ein energetisch günstigerer Pfad für diese Spaltung realisiert werden, wodurch die heterogen katalysierte CO-Hydrierung ermöglicht wird, die wiederum in die sequenzielle Hydrierung zu Methan mündet. Gleichzeitig stellen die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen einen guten Vergleich zu der Arbeit der Autoren Huang et al. her, da die sequentiellen

Hydrierungen der CH*-Radikale ähnliche relative Energieniveaus aufweisen.

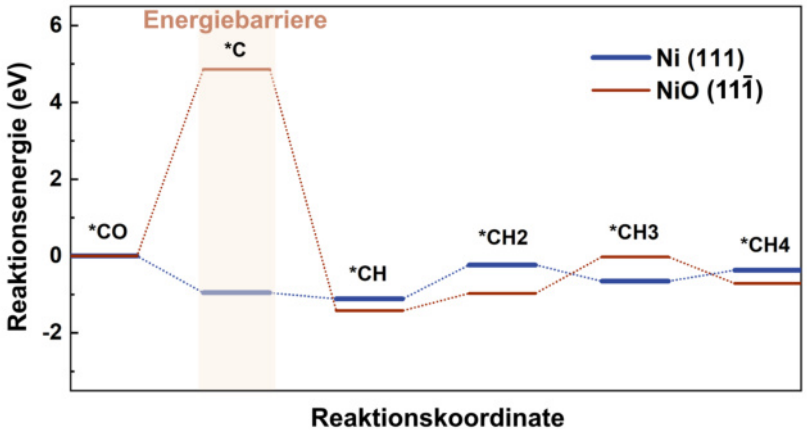



Abb. 5.40: Potentialenergien für die CO-Methanisierung auf Ni (111)-Facetten und auf NiO (ohne Übergangszustände), berechnet mit VASP.

Die Aufführungen machen deutlich, dass neben der Art der katalytischen Aktivkomponente auch dessen kristallographische Orientierung auf der Katalysatorträgeroberfläche von zentraler Bedeutung ist. Zu diesem Zweck wurden die oberflächenexponierten Netzebenen, die die Bragg-Bedingung bei der Röntgenbeugung erfüllen, durch XRD-Messungen bestimmt. Wie dem Diffraktogramm in Abb. 5.37 entnommen werden kann, entsteht während der Reduktion unter $H_2$-Atmosphäre vorwiegend Ni (111) auf der Trägeroberfläche. Die Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse der Autoren Zhou et al. und liefern somit eine Erklärung für die hohe katalytische Aktivität dieses Katalysatorsystems, das während der Methansynthese im Reaktor nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht arbeitet.

## 5.6 NiO/$NiTiO_3$ auf offenzelligen SiSiC-Schäumen

Um die in der Arbeit untersuchten Katalysatorsysteme unter dem Aspekt der Wärmekontrolle optimieren zu können, wurde die Standard-Sol-Gel-Suspension 0S1 auf SiSiC-Trägern mit 20 ppi der Fa. DUG appliziert. Auch diese Träger wurden für einen Vergleich bei einer Temperatur von 750 °C kalziniert, die Temperatur wurde mit einer Heizrate von 15 °C/min angefahren.

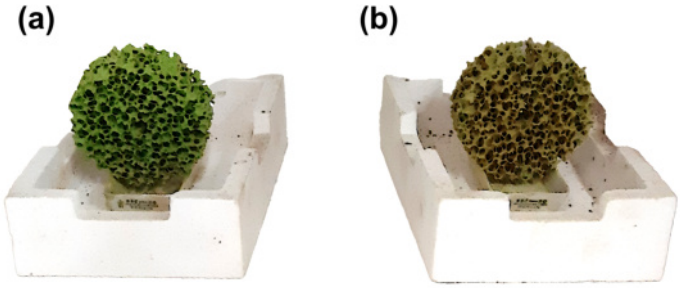



Abb. 5.41: Vergleich zwischen einer mit 0S1-Lösung beschichteten (a) SiSiC- und (b) sintergebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik nach Kalzination bei 750 °C, auf Keramiktiegeln platziert.

Abb. 5.41 (a) zeigt den beschriebenen Träger mit 0S1-Schichtauftrag nach Durchlaufen des Kalzinierprozesses. Auffällig ist die nochmals deutlich grünlichere Färbung des SiSiC-Keramikschwamms im Vergleich zur sintergebundenen $TiO_2$-Trägervariante nach Beschichtung, die dem Einfluss des Substrats zuzuordnen ist. Die markante Grünverfärbung wird wahrscheinlich durch einen niedrigeren Anteil an $NiTiO_3$ auf der Oberfläche im Vergleich zu den beschichteten snt-$TiO_2$-Trägern verursacht, durch die NiO zu einem größeren Anteil auf der SiSiC-Trägeroberfläche vorliegt, die sich durch die Anwesenheit der typischen „knöpfchenartigen“ bzw. globularen Partikel auf den Stegen äußert, wie in Abb. 5.42 sichtbar. Das könnte ein Indiz dafür sein, dass die Wechselwirkungen zwischen Träger und Aktivkomponente im Vergleich zum $TiO_2$-Pendant schwächer ausgeprägt sind.

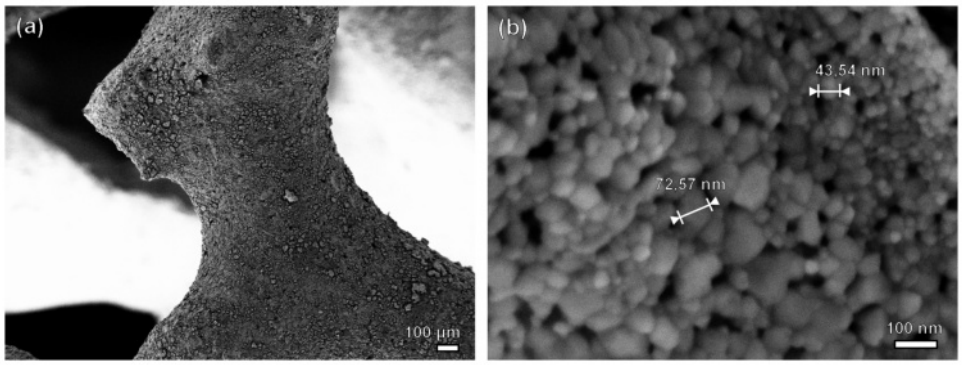



Abb. 5.42: Nanopartikelstruktur, gewachsen auf einem Steg einer SiSiC-Schaumkeramik (20 ppi) mit 0S1-Beladung, kalziniert bei 750 °C, REM-Aufnahmen; (a) 50-fache Vergrößerung eines Stegs (SE2-Detektor), (b) Vergrößerte Ansicht des Stegs und dessen Nanopartikellandschaft auf der Oberfläche (100.000-fache Vergrößerung, SE2-Detektor).

## 5.7 Versuchsreihe #3: Benchmark – kommerzieller Kugelkatalysator Meth®134

Da für die chemische Methansynthese von $CO_2$ neben Literaturwerten auf Labormaßstab keine aussagekräftigen Referenzwerte vorliegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Vergleichsstudie mit dem kommerziellen Katalysator Meth®134 der Fa. Clariant durchgeführt. Es handelt sich hierbei um einen kugelförmigen Katalysator, der als lose Schüttung im Reaktor platziert wird. Der Katalysator besteht aus

$Al_2O_3$-Kugeln, die mit Nickel beschichtet wurden.

An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass die Katalysatorschüttung nicht für die Methansynthese im Rahmen des PtG-Verfahrens geeignet ist, da aufgrund der starken Exothermie der Reaktion starke Temperaturanstiege zu erwarten sind, die den Katalysator schädigen können. Kommerziell wird dieser Schüttkatalysator für gewöhnlich zur Aufreinigung und Entfernung geringer Spuren an CO und $CO_2$ aus Produktgasströmen verwendet.

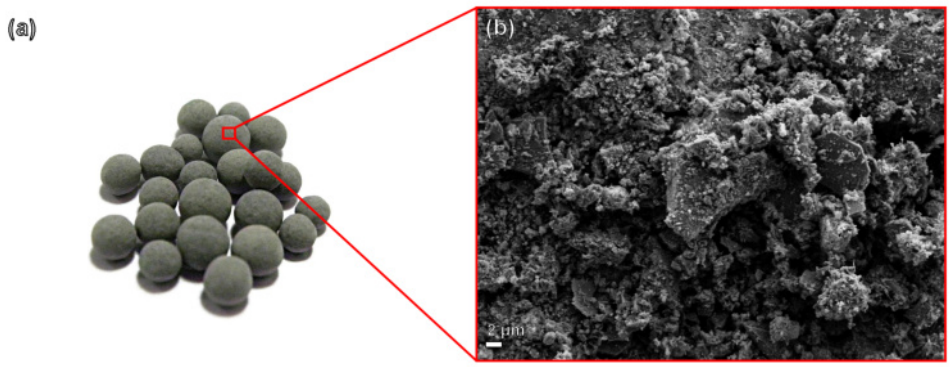



Abb. 5.43: Darstellung des nickelbasierten Kugelkatalysators Meth®134 der Fa. Clariant; (a) Fotoaufnahme der Kugelschüttung, (b) REM-Aufnahme einer Kugeloberfläche im ungenutzten Zustand (2.000-fache Vergrößerung, SE2-Detektor).

Der Hersteller weist in seiner Betriebsanleitung ausdrücklich darauf hin, dass der Katalysator zur Behandlung von Gasen mit $CO_2$-Anteilen über 3 vol.-% nicht empfohlen wird. Dennoch eignet sich Meth®134 aufgrund seiner Materialzusammensetzung hervorragend als Benchmark, um einen Anhaltspunkt für die in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren zu erhalten, erfordert aber eine strenge Überwachung der Katalysatortemperatur im Betrieb. Tabelle 5.12 fasst die wichtigsten Eckdaten des Katalysators aus den Herstellerangaben zusammen [246].

| **Bezeichnung** | **Einheit** | **Wert** |
|---|---|---|
| Nickel | Gew.-% | 20,0±1,0 |
| $Al_2O_3$ | Gew.-% | 65,0±3,0 |
| CaO | Gew.-% | 5,0±2,0 |
| Schwefel | Gew.-% | ≤0,050 |
| Durchmesser | mm | ≤0,050 |
| Schüttdichte | $\frac{kg\,m}{L}$ | 0,9±0,10 |

Tab. 5.12: Eckdaten des Kugelkatalysators Meth®134.

Die Screening-Versuche erfolgten unter vergleichbaren Bedingungen in Bezug auf den Betriebsdruck, die Reaktortemperatur wie auch den Volumenstrom und ein möglichst vergleichbares Katalysatorvolumen zu den Varianten dieser Arbeit. Da sich die Schüttung in das Reaktorrohr legt und somit dessen gesamten Querschnitt ausfüllt, fällt die Strömungsgeschwindigkeit in Folge des Druckverlustes etwas niedriger aus.

Ein Vergleich der physikalisch-chemischen Eigenschaften zwischen den ungeträgerten Aktivmaterialpulvern mit und ohne NTB-Gehalt und dem kommerziellen Kugelkatalysator wurde in Tab. 5.13 vorge-

nommen. Verglichen wurden hierbei die BET-Oberflächen einzelner Katalysatoren in unterschiedlichen Etappen; jeweils frisch nach Kalzination, nach Reduktion in $H_2$-Atmosphäre und nach anschließendem Einsatz im Reaktor. Die Bestimmung des durchschnittlichen Nickelgehalts $Ni_{avg}$ erfolgte aus ICP-OES-Messungen, die durchschnittliche Schichtdicke $t_{avg}$ wurde gemäß Gl. 4.12 für beschichtete Keramikträger berechnet. Die durchschnittlichen Partikelgrößen D ergeben sich wie bereits beschrieben aus Gleichung 5.2.

| Katalysator | BET-SSA frisch $\left(\frac{m^2}{g}\right)$[a] | BET-SSA reduziert $\left(\frac{m^2}{g}\right)$[b] | BET-SSA genutzt $\left(\frac{m^2}{g}\right)$[c] | $Ni_{avg}$ (wt.-%) | $t_{avg}$ (µm)[d] | D (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,35S1-Pulver | 0,335 | 0,143 | - | - | - | |
| 0,41S1-Pulver | 0,585 | 0,46 | 0,2 | 57 | - | 56±29 |
| 0S1-Pulver[e] | 1,15±0,01 | 3±0,02 | - | 72,5 | - | 31,51±10 |
| aTi950 | - | - | 0,96±0,03 | - | 4,82 | 29±7 |
| bTi950 | 0,19±0,01 | - | 0,33±0,04 | - | 4,65 | 53±17 |
| cTi750 | 0,32±0,01 | - | 0,36±0,01 | - | 5,90 | 59±11 |
| dTi750oNTB | 0,29±0,01 | - | 0,43±0,02 | - | 4,95 | 40±4 |
| eAl950 | - | - | - | - | 4,40 | - |
| Meth®134 | ∼150 | - | - | ∼25 | - | - |

[a] engl. SSA = specific surface area, dt. spezifische Oberfläche

[b] Reduziert bei 20% $H_2$ in $N_2$ bei 650 °C für 10 min mit $\delta$= 10 °C $min^{-1}$

[c] Im Reaktoreinsatz für 5 h bei 450 - 550 °C, stöchiometrische Bedingungen und Atmosphärendruck

[d] Berechnet nach [213], gemäß Gl. 4.12

[e] BET-Oberfläche durch Kr-Sorptionsverfahren bestimmt

Tab. 5.13: Physiko-chemische Eigenschaften einiger untersuchter Katalysatoren.

Die äußerst geringen volumenspezifischen Oberflächen und hohen Nickelgehälter sämtlicher nickelbasierter Katalysatorproben zeichnen ein klares Bild, die im Vergleich zu industriellen und Literaturstandards überdurchschnittlich ausfallen [169, 233, 234]. Ein direkter Vergleich zum industriellen Standard Meth®134 bestätigt überdies, dass die über die BET-Messungen bestimmten spezifischen Oberflächen keinem Messfehler unterliegen dürften, da der kommerzielle Katalysator denselben Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberflächengröße unterzogen wurde.

Die 0S1-Katalysatoren, die den Standard für weitere Katalysatorversuche markieren, wurden neben den $N_2$-Sorptionsmessungen auch durch Kr-BET-Untersuchungen charakterisiert, um den Einfluss einer eventuell zu geringen Genauigkeit ausschließen zu können. Auch hier konnten keine Werte oberhalb von 5 $m^2\,g^{-1}$ für $S_V$ festgestellt werden. Eine Änderung der Kalzinierbedingungen hin zu niedrigeren Temperaturen und höheren Heizraten wirkt sich vorteilhaft auf die spezifische Oberflächengröße aus, nach Reduktion der 0S1-Probe unter $H_2$-Atmosphäre konnte die spezifische Oberfläche sogar nochmals um das beinahe Dreifache gesteigert werden. Gleichzeitig konnte eine Verringerung der durchschnittlichen Ni-Partikelgrößen auf den 0S1-Proben verzeichnet werden, die höchstwahrscheinlich den geringeren Kalziniertemperaturen zugeordnet werden können.

In diesem Kontext sei erneut betont, dass offenzellige Schaumkeramiken im Vergleich zu Katalysatoren auf Metalloxidbasis eine drastisch niedrigere Mikroporosität aufweisen, die zu einer insgesamt verschwindend geringen Oberfläche im Mikroskalabereich führen (< 1 $m^2\,g^{-1}$). Wie die µCT-Messungen (vgl. Kap. 5.3) zeigten, verfügen Keramikschwämme im Inneren hauptsächlich über Makroporen, die weit über dem Porenmaßstab von Metalloxid-Katalysatoren liegen, die für gewöhnlich laterale Porenabmessungen im Nanometerbereich aufweisen [75, 232]. Es wird vermutet, dass das Wachstumsverhalten der Ni-Partikel im hohen Maße von der Mikroporosität des Trägergerüsts beeinflusst wird, die Rückschlüsse auf die

äußerst niedrigen BET-Oberflächen der keramischen Träger zuließen [235, 236].

Demgegenüber weisen die Porenradienverteilungen (siehe Abb. 5.44) des synthetisierten Katalysatorpulvers und der kommerziellen Kugelschüttung Meth®134 große Ähnlichkeiten auf. Überraschenderweise fällt das kumulierte Porenvolumen des 0S1-Katalysators nach $H_2$-Reduktion im Vergleich zum industriellen Katalysator sogar noch höher aus, jedoch zeigt dieser in der differentiellen Porenvolumenverteilung tendentiell deutlich größere Poren, die bei Betrachten der Porenvolumenpeaks im Schnitt vermutlich doppelt so groß ausfallen (vgl. Abb. 5.44 (a)). Der 0,41S1-Katalysator zeigt eine geringere Intensität in einer breiteren, bimodalen Verteilung, die Peaks bei rd. 2 µm und 50 µm aufweist.

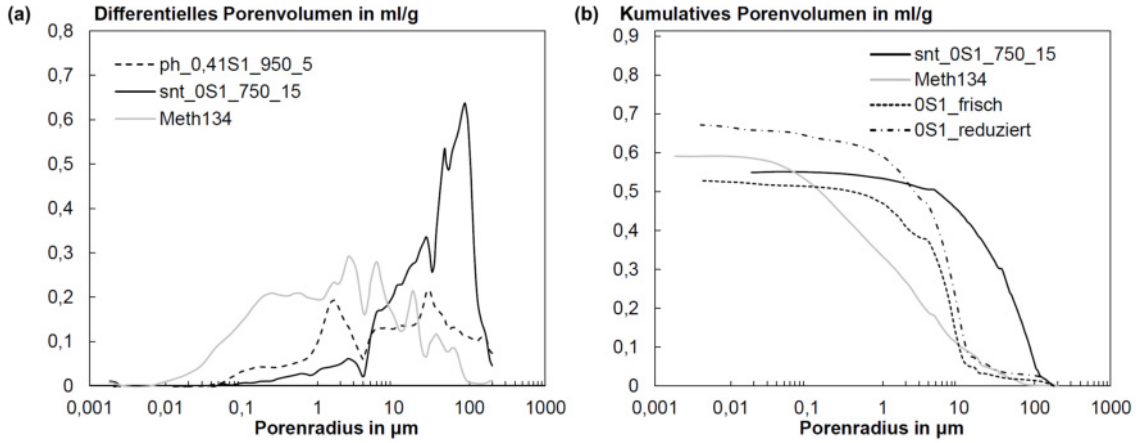



Abb. 5.44: (a) Differentielle und (b) kumulative Porenradienverteilung verschiedener Katalysatorsysteme (Messungen durchgeführt mittels Hg-Druckintrusion), jeweils einfach logarithmisch aufgetragen.

Dieser Sachverhalt ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Synthese- und Kalzinierbedingungen zurückzuführen, die für die Entstehung dieser Porenradien unterschiedliche Ursachen liefern dürften. Kumulativ verschieben sich die Verteilungen der ungeträgerten 0S1-Varianten ohne den Einfluss von $TiO_2$ hin zu Porenradien zwischen 0,01 und 1 µm mit einem deutlichen Abfall bei 10 µm. Insgesamt weisen die ungeträgerten Pulver sogar eine engere Verteilung als der kommerzielle Standard auf, die vermutlich durch die geänderten Kalzinierbedingungen herbeigeführt wird.

Die Ergebnisse der Referenz-Katalyseversuchsreihe wiederum zeigen deutliche Unterschiede im $CO_2$-Umsatz. So erzielt der kommerzielle Katalysator im Vergleich zu den in dieser Arbeit entwickelten Prototypen unter stöchiometrischen Bedingungen vor allem bei niedrigeren Temperaturen zwischen 30 % bis hin zu 50 % höhere $CO_2$-Umsatzraten, was angesichts des aktuellen Entwicklungsstadiums wenig überraschend ist:

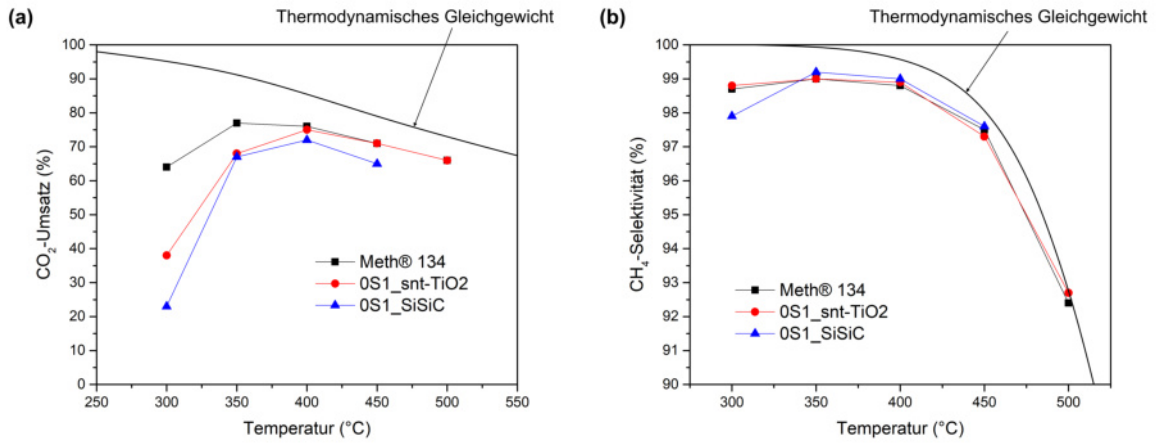



Abb. 5.45: $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten verschiedener Katalysatorsysteme unter jeweils stöchiometrischen Bedingungen bei einem Eingangsstrom von 7,5 $L_N\ h^{-1}$.

Jedoch ist das sehr ähnliche Betriebsverhalten in höheren Temperaturbereichen hervorzuheben. So gleichen sich die Raten für den $CO_2$-Umsatz beim sintergebundenen $TiO_2$-Katalysatorträger und dem Kugelkatalysator ab Temperaturen über 400 °C zunehmend an. Die SiC-Variante weist parallel nach unten verschobene Raten auf, ähnelt in ihrem Verhalten aber den beiden anderen Katalysatoren. Dasselbe Bild äußert sich auch beim $CH_4$-Selektivitätsverhalten. So liegen sowohl für die sintergebundene $TiO_2$-Keramikvariante wie auch den kommerziellen Katalysator die Selektivitäten bereits ab 300 °C bei 99 %, die SiC-Variante weicht mit 98 % im Grunde nur unwesentlich davon ab. Alle drei Varianten können diese hohe Selektivität für Methan bis zu einer Temperatur von rd. 400 °C aufrechterhalten und schmiegen sich bei höheren Temperaturen an das thermodynamische Gleichgewicht an, das bei einer Temperatur von ca. 500 °C noch immer bei 90 % liegt.

Zur weiteren Eingrenzung des optimalen Katalysatorsystems wurden WHSV-Studien für verschiedene Temperaturen durchgeführt, in denen die gewichtete bzw. massenbezogene Raumgeschwindigkeit unter jeweils isothermen Bedingungen systematisch erhöht wurde.

In allen Versuchen zeigt sich die hohe Aktivität der SiSiC-basierten Katalysatoren, die sowohl beim $CO_2$-Umsatz als auch bei der $CH_4$-Selektivität eine nochmals gesteigerte katalytische Leistung gegenüber den Alternativen aufweisen. Auch hier erzielt der kommerzielle Kugelkatalysator nur bei niedrigen Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten minimale Vorteile im Vergleich, für die er jedoch wie erwähnt nicht ausgelegt ist und daher nur als Anhaltspunkt dient.

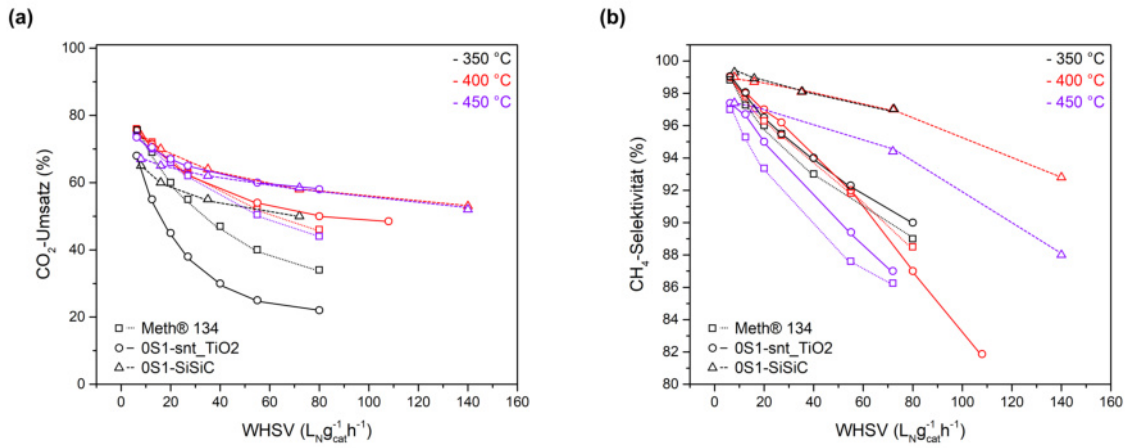



Abb. 5.46: $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten verschiedener Katalysatorsysteme in Abhängigkeit der massenbezogenen Raumgeschwindigkeit bei variablen Temperaturen.

Die Aktivitäten und $CH_4$-Selektivitäten unterscheiden sich bei einer Temperatur von 400 °C und 450 °C nur unwesentlich und sind bei der niedrigeren Temperatur sogar noch leicht erhöht. Selbst bei hohen Raumgeschwindigkeiten nahe 150 $L_N\,g_{cat}^{-1}\,h^{-1}$ können bei einer Temperatur von 400 °C noch $CO_2$-Umsatzraten von ca. 50 % und $CH_4$-Selektivitäten von über 90 % verzeichnet werden. Hier scheint auch ein lokales Optimum vorzuliegen, da diese Aktivitätswerte ab einer Temperatur von 450 °C bereits abfallen. Daher wird die optimale Betriebstemperatur zur Methansynthese im Rahmen dieser Arbeit auf 400 °C angesetzt.

Die in dieser Versuchsreihe gewonnenen Erkenntnisse lassen ein Zwischenfazit als Grundlage für weitere Versuche zu. Die bisher höchsten katalytischen Leistungen konnten durch bei 750 °C und einer Heizrate von 15 °C/min kalzinierte Proben erwirkt werden. Eine Kalzination bei 950 °C ist nicht mehr notwendig, zumal diese hohen Temperaturen den Zweck der Nanodrahtausbildung bei höheren NTB-Konzentrationen im Sol-Gel verfolgten. Allerdings kann sich die Zugabe geringer NTB-Konzentrationen unter Umständen vorteilhaft auf die Schichtmorphologie durch geringfüge Einstellbarkeit der durchschnittlichen Partikelgrößen auswirken; als Grenzwert dient hier der molare Anteil, der zu einer ersten Ausbildung der Nadelphase führt, eine Konzentration von 0,41M ist jedoch nach bisherigen Auswertungen unkritisch. Eine zu hohe NTB-Konzentration im Sol-Gel wiederum führt zu Inaktivität bei der Methanisierung im Reaktorbetrieb, wie bei den 3,35S1-Proben beobachtet werden konnte.

Der Verzicht von Bindermaterialien in den $TiO_2$-Keramikschwämmen erhöhte die Aktivität des Ni/$TiO_2$-Kata-lysatorverbunds, daher wurden für weitere Versuchsreihen nur noch sintergebundene $TiO_2$-Schaumkeramiken als Katalysatorträger betrachtet. Der direkte Vergleich zu SiSiC-Keramiken stellt deren Potential für weitere Untersuchungen in den Vordergrund. Alle bisher untersuchten Proben sind mit dem kommerziellen Standard Meth®134 unter den in dieser Arbeit gewählten Betriebsbedingungen vergleichbar.

## 5.8 Versuchsreihe #4: p25-$TiO_2$ und AluC als alternative Washcoats

Neben den katalytisch beschichteten Keramikschwämmen wurden zwei alternative Beschichtungen auf Wash-coat-Basis hergestellt. Bei Washcoats (WC) handelt es sich um hochporöse Metalloxid-Mischungen,

in denen die katalytisch aktiven Substanzen eingelagert sind. Ausgehend von den vorherigen Versuchsreihen und bisher gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Vergleich zwischen kommerziell üblichen Washcoats und des in dieser Arbeit entwickelten Katalysatorsystems 0S1 angestrebt. Zum Einsatz kamen die kommerziellen Pulver Aeroxide AluC (Evonik, kristallines $\gamma$- / $\delta$-$Al_2O_3$ mit 85 – 115 $m^2\,g^{-1}$) und das titandioxidbasierte Pulver p25-$TiO_2$ (Evonik, kristallines $TiO_2$, überwiegend Anatas mit 35 – 65 $m^2\,g^{-1}$). Als Träger fungierten erneut sintergebundene $TiO_2$-Keramikschwämme, die nach einmaligem Schichtauftrag bei 120 °C für 30 min mit einer Heizrate von 3 °C $min^{-1}$ getrocknet und anschließend bei einer Temperatur von 600 °C für AluC, wahlweise 750 °C für die p25-$TiO_2$-Variante, für 3 h mit einer Heizrate von 1,6 °C $min^{-1}$ kalziniert wurden.

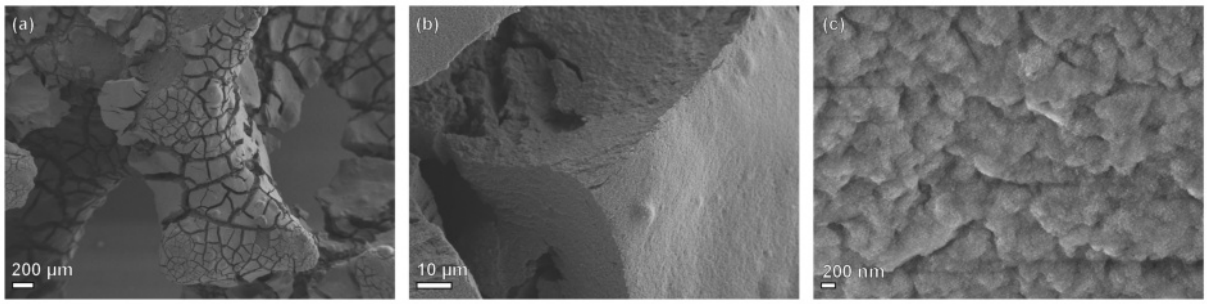



Abb. 5.47: REM-Aufnahmen einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik, beschichtet mit AluC-Washcoat nach Kalzination bei 600 °C. (a) Ansicht eines Stegs (30-fache Vergrößerung, SE2), (b) Vergrößerte Darstellung einer isolierten Schichtinsel (1.000-fache Vergrößerung, SE2), (c) Inlens-Aufnahme derselben Insel aus (b) bei 20.000-facher Vergrößerung.

Bei erster Betrachtung der Oberflächenmorphologie der mit Washcoat bedeckten Schaumkeramiken (siehe Abb. 5.47) wird die inhomogene, inselartige bzw. zerklüftete Beschichtung der Keramikstege deutlich. Im Vergleich zu den über das Sol-Gel-Verfahren beschichteten Proben fällt die Schichtdicke zudem punktuell stark unterschiedlich aus, die keine besondere Kristallstruktur zu erkennen gibt, sondern ein dichtes Netzwerk globularer Partikel aufweist. Demgegenüber erinnern die mit p25-WC auf $TiO_2$-Basis beschichteten Träger weit stärker an die mit Sol-Gel benetzten Proben (siehe Abb. 5.48). Ein großer Nachteil des Washcoat-Verfahrens ist der hohe Massenauftrag wie auch die geringe Reproduzierbarkeit der Methode. Da es sich bei den WC-Pulvern um kommerziell erhältliche Materialien handelt, lässt sich der Washcoat nur durch Anpassung der Konzentration einstellen, andere Möglichkeiten zur gezielten Strukturierung der Oberflächenmorphologie sind eher begrenzt.

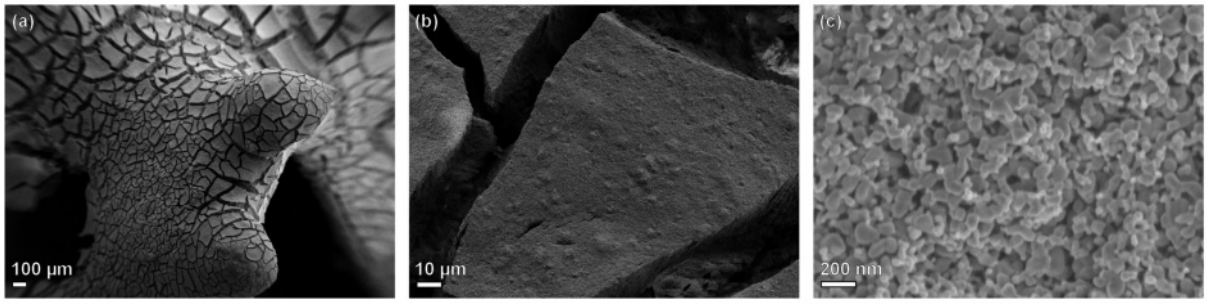



Abb. 5.48: REM-Aufnahmen einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik, beschichtet mit p25-$TiO_2$-Washcoat nach Kalzination bei 750 °C. (a) Ansicht eines Stegs (40-fache Vergrößerung, SE2), (b) Vergrößerte Darstellung einer isolierten Schichtinsel (700-fache Vergrößerung, SE2), (c) Inlens-Aufnahme derselben Insel aus (b) bei 50.000-facher Vergrößerung.

Um die Leistungsfähigkeit des Katalysatorsystems 0S1 gegenüber den handelsüblichen Washcoats abschätzen zu können, wurden zum einen die $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten bei verschiedenen Temperaturen und zum anderen in Abhängigkeit der massenbezogenen Raumgeschwindigkeit (WHSV) unter isothermen Bedingungen bei einer Temperatur von 500 °C aufgezeichnet. Auch hier wird erneut der Einfluss des Trägers auf die Gesamtleistung des Katalysators deutlich; die AluC-beschichteten Proben fallen ähnlich wie die $Al_2O_3$-geträgerten 0S1-Systeme im Leistungsvergleich hinter den Alternativen zurück. Trotz der hohen Porosität und deutlich höheren BET-Oberfläche ($S_V = 68{,}81 \pm 0{,}42\ m^2\ g^{-1}$) im Vergleich zu allen anderen Varianten dieser Arbeit kann durch den AluC-WC keine Steigerung der katalytischen Aktivität beobachtet werden.

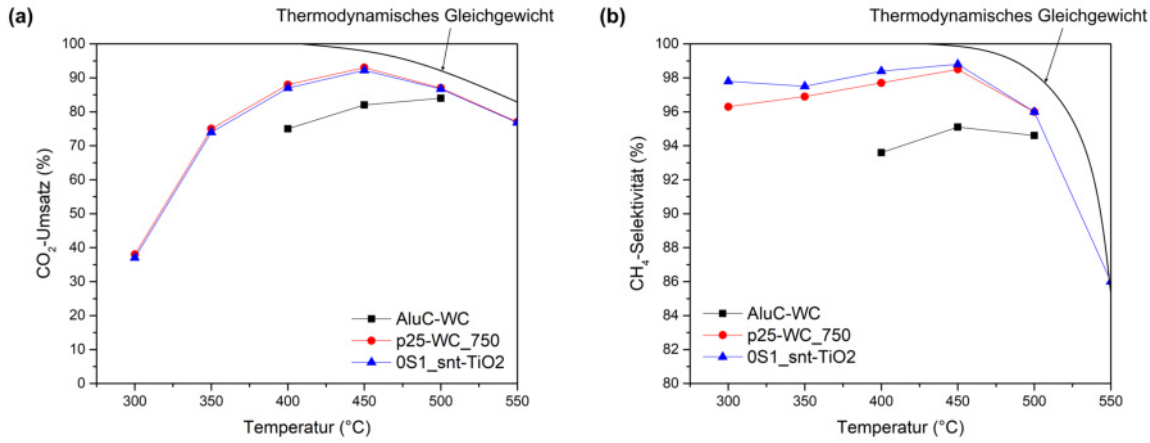



Abb. 5.49: $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten der sintergebundenen $TiO_2$-Keramikschwämme, beschichtet mit 0S1-Lösung und alternativ mit den angegebenen Washcoats bei variablen Kalzinierbedingungen, $H_2/CO_2$=6:1, bei einem Eingangsstrom von 7,5 $L_N\ h^{-1}$.

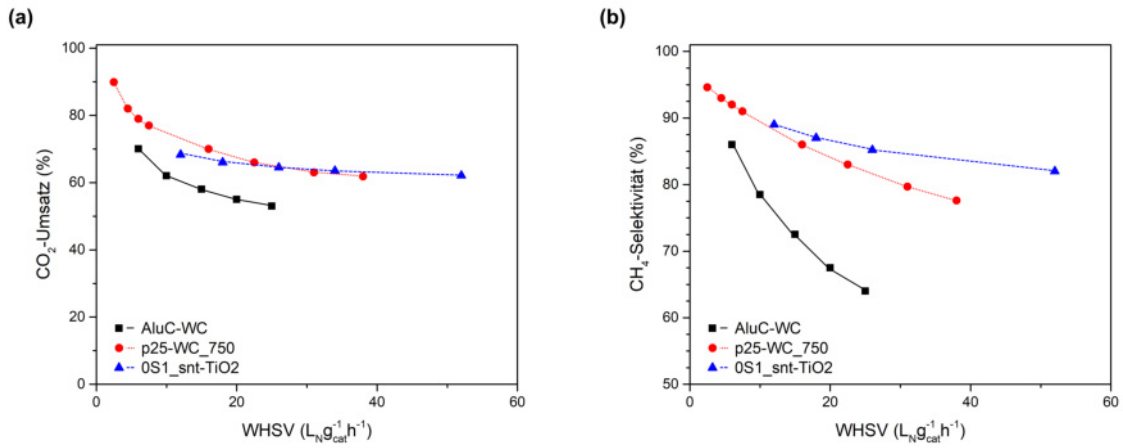



Abb. 5.50: $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten des 0S1-Katalysatorsystems und der mit Washcoats versehenen $TiO_2$-Träger in Abhängigkeit der massenbezogenen Raumgeschwindigkeit im Vergleich, Reaktortemperatur = 500 °C für die Versuchsführung.

Tatsächlich ist die Aktivität des 0S1-$TiO_2$-Katalysators aus dieser Arbeit mit der des p25-WC-Katalysators für Kalziniertemperaturen von 750 °C sehr gut vergleichbar. Eine niedrigere Kalziniertemperatur konnte sogar eine gegenüber der 0S1-Ausführung höhere CH4-Selektivität verbuchen, jedoch fällt die katalytische Leistung der Referenzproben im Vergleich zur sintergebundenen $TiO_2$-Variante mit 0S1-Beschichtung bei höheren Durchflüssen merklich ab. Durch die inhomogene und zum Teil hohe Schichtdicke der Washcoats auf den Keramikträgern kann es zu Wärmestau kommen, die zusätzlich gegen die Weiterentwicklung dieser Katalysatorvariante im Rahmen der Methansynthese spricht.

## 5.9 Versuchsreihe #5: $NiO/NiTiO_3$ auf $TiO_2$ mit Fe-Promotor

Ziel dieser Versuchsreihe ist die Untersuchung von Promotoreneffekten auf die katalytische Leistung des Systems. Zur Unterstützung des Katalysatorsystems 0S1 wird daher Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Sigma Aldrich, >= 98 %) in variablen Mengen als Eisenpräkursor eingesetzt. Hwang et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Zusätze (u. a. Eisen, Cobalt, Cer, Lanthan, Zirconium, Yttrium wie auch Magnesium) und stellten für Eisen einen besonders unterstützenden Effekt im Hinblick auf die heterogen katalysierte Methansynthese fest [95]. Dennoch kommt Eisen trotz seiner geringen Kosten für die Methanisierungsreaktion als alleiniges Aktivmaterial nicht in Frage, da Eisen für sich nicht nur eine geringe Methanisierungsaktivität und $CH_4$-Selektivität zeigt, sondern auch im Langzeitbetrieb innerhalb des Reaktorraums zur Deaktivierung neigt [71].

Im Rahmen der Versuchsreihe kann jedoch der Einsatz von Eisen als Promotor im Zusammenspiel mit Nickel zu einer erhöhten Selektivität für Methan führen und den Dispersionsgrad der Nickelpartikel verbessern, gleichzeitig könnte hierdurch die notwendige Reduktionstemperatur zur Aktivierung herabgesetzt werden [247, 248].

Kustov et al. untersuchten für das System Ni-Fe/$MgAl_2O_4$ die CO-Methanisierung in einem Temperaturintervall von 200–300 °C und stellten für das Verhältnis 25Fe:75Ni eine erhöhte katalytische Leistung gegenüber reinem Nickel fest. In diesem Zuge führte eine Metallkonzentration von 20 % auf dem einge-

setzten $MgAl_2O_4$-Träger zur höchsten katalytischen Aktivität und Selektivität für Methan [249].

Bei der Methanisierung von $CO_2$ und Syn.-Gas variierten Kang et al. die Nickel- und Eisenkonzentration auf einem $Al_2O_3$-Substrat ($Ni_x$ - $Fe_{1-x}$ mit x = 0,1 bis 0,9). Dabei lag die Gesamtmetallkonzentration bei 20 %. Die Autoren konnten zeigen, dass die Kombination $Ni_{0,7}$-$Fe_{0,3}$ die höchste katalytische Leistung erzielt. Mit steigendem Eisen-Gehalt stieg zugleich die BET-Oberfläche weiter an, allerdings stiegen damit auch die Wassergas-Shift-Reaktionen wie auch die Bildung von Kohlenwasserstoffen [247].

Cheng et al. erprobten verschiedene Präparationsmethoden auf einem Ni-Fe/$TiO_2$-$Al_2O_3$-Katalysator für die CO-Methanisierung. Die verschiedenen Herstellungsmethoden waren Präzipitation, Ko-Präzipitation wie auch das in dieser Arbeit verwendete Sol-Gel-Verfahren. Die Katalysatoren, die über die Sol-Gel-Route hergestellt wurden, wiesen dabei die höchsten Aktivitäten im Vergleich auf, die mit einer hohen $CH_4$-Selektivität wie auch einer guten Dispersion von Nickel und Eisen sowie einer geringen Verkokungsneigung einhergingen [250].

Im Rahmen der Untersuchungsreihe wurden verschiedenen 0S1-Beschichtungslösungen variable Eisenkonzentrationen zugefügt, die anschließend auf den üblichen sintergebundenen $TiO_2$-Trägern (20 ppi) appliziert wurden. Durch Vorversuche im Reaktor wurde eine erste Einschätzung der katalytischen Aktivitäten erlangt.

Abb. 5.51 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schichtstruktur auf einer $TiO_2$-Keramik-schwammoberfläche nach Reaktorbetrieb. Wie auch schon bei den beschichteten Trägern ohne Strukturpromotor ist eine zerklüftete, inselartige Schichtlandschaft zu erkennen, unter der die Stegoberfläche offenliegt.

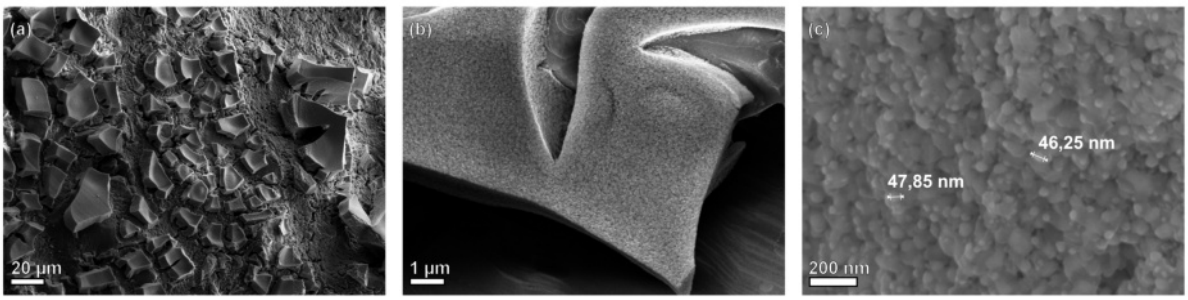



Abb. 5.51: REM-Aufnahmen einer snt-$TiO_2$-Schaumkeramik mit Beschichtung auf Eisen(III)-Nitrat-Nonahydrat-Basis, kalziniert nach Standardverfahren bei einer Temperatur von 750 °C. (a) Nahaufnahme eines Stegs (500-fache Vergrößerung, SE2) mit erkennbar zerklüfteter Schichtlandschaft, (b) Vergrößerte Darstellung einer isolierten Schichtinsel (10.000-fache Vergrößerung, SE2), (c) Inlens-Aufnahme derselben Insel aus (b) bei 70.000-facher Vergrößerung.

Die Schichtinseln sind stark vernetzt und zeugen von einer dicht besiedelten Partikelbedeckung mit Partikelgrößen < 50 nm.

Für eine Korrelation der morphologischen Attribute zu den katalytischen Eigenschaften wurden die mit Eisen versehenen Proben einem Reaktortest unter denselben in Kap. 5.9 bereits beschriebenen nichtstöchiometrischen Bedingungen mit einem Eduktgasstrom von 7,5 $L_N\,h^{-1}$ unterzogen. Aus Zeitgründen wurde beispielhaft eine Probe mit anteiligem Fe-Zusatz (Fe:Ni = 3:7) für 7 h im Labor-Methanisierungsreaktor bei einer Temperatur von 400 °C ausgelagert, um eine erste Einschätzung über die Langzeitstabilität des

so synthetisierten Katalysatorsystems machen zu können.

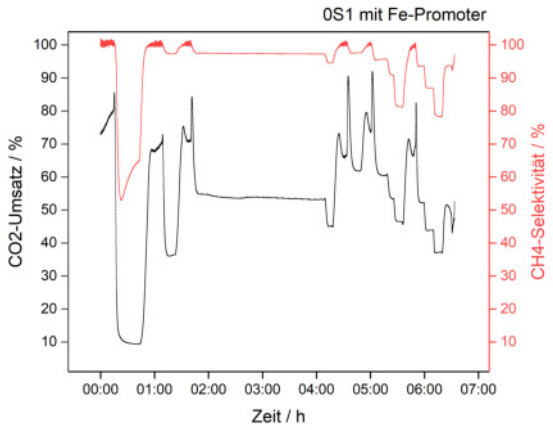



Abb. 5.52: $CO_2$-Umsatz und $CH_4$-Selektivität des 0S1-Katalysatorsystems mit Eisen-Promotor (Fe:Ni = 3:7) auf einem snt-$TiO_2$-Träger in Abhängigkeit der Zeit, Reaktortemperatur = 400 °C für die Versuchsführung.

Bereits nach wenigen Stunden wird das Potential dieser Katalysatorvariante deutlich; in Abb. 5.52 sind der $CO_2$-Umsatz und die $CH_4$-Selektivität der Probe in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Temperatur aufgetragen. Die $CH_4$-Selektivität konnte, wie von den Autoren Hwang et al. beschrieben, bereits im Anfangsstadium auf nahezu 100 % gesteigert werden.

Die Einbrüche in den $CO_2$-Umsätzen und $CH_4$-Selektivitäten sind auf das Einschwingverhalten des Katalysators zurückzuführen, da eine Zeitspanne von 7 h nicht ausreicht, um eine adäquate Beurteilung der Langzeitstabilität vornehmen zu können. Aufgrund der großen Streuung des $CO_2$-Umsatzes ist eine Aussage über die katalytische Aktivität unter diesem Gesichtspunkt nur mit Vorsicht möglich, da der Umsatz nach 1 h noch immer zwischen 40 % und 80 % schwankte. Dennoch ist eine Implementierung von Eisen in das Katalysatorsystem äußerst vielversprechend, bedarf aber noch tiefgründigerer Untersuchungen, um eine fundierte Einschätzung über dessen katalytische Effekte machen zu können.

## 5.10 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) / Oxidation (TPO)

Zur Visualisierung der relevanten Phasenumwandlungstemperaturen wurden TPR- und TPO-Messungen gekoppelt mit dem Messgerät Altamira AMI 200 der Fa. 3P Instruments GmbH durchgeführt. Getestet wurde zunächst der 3,35S1-Katalysator mit Nadelphase, der zu diesem Zweck in Wasserstoffatmosphäre reduziert wurde. Das TPR-Profil zeigte zwei wesentliche Peaks bei 750 °C und 900 °C. Des Weiteren konnten zwei plateauartige Bereiche geringer Steigung bei ca. 500 °C und 650 °C identifiziert werden. Das zweite lokale Maximum mit deutlich geringerer Intensität bei 900 °C kann der Phase $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$ zugeordnet werden. Reduktionstemperaturen oberhalb von 750 °C führen zu einer Zerstörung der Nanodrähte mit einhergehender Entstehung globularer Partikel (vgl. Abb. 5.20), die aber zur vollständigen Reduktion und Aktivierung der nickelhaltigen Phasen angefahren werden müssen.

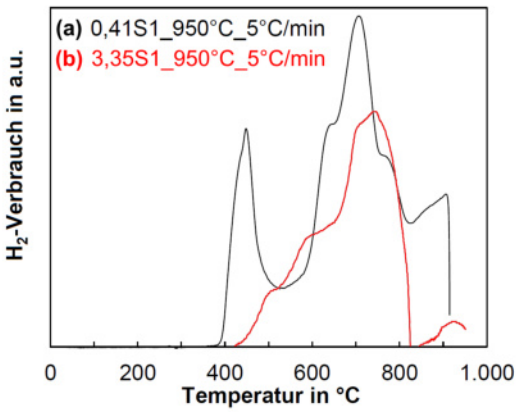



Abb. 5.53: $H_2$-TPR-Profil einer sintergebundenen $TiO_2$-Schaumkeramik mit (a) 0,41S1- und (b) 3,35S1-Beschichtung, jeweils kalziniert bei 950 °C und einer Heizrate von 5 °C $min^{-1}$, die Schichtmorphologien vor und nach Aktivierung der 3,35S1-Probe in Wasserstoffatmosphäre sind in Abb. 5.20 (a) und (b) dargestellt. Die Schichtmorphologien vor und nach Aktivierung der 0,41S1-Probe in Wasserstoffatmosphäre sind in Abb. 5.34 (a) und (b) zu finden.

Für Aktivierungstemperaturen unterhalb von 650 °C kann nur ein TPR-Peak beobachtet werden, der die Entstehung von NiO ankündigt, $NiTiO_3$ entsteht hier bereits in Spuren. Beide Phasen zeigen starke Wechselwirkungen mit dem darunterliegenden $TiO_2$-Substrat, in der die Nadelphase ohne Zerstörungserscheinungen wachsen kann. Diese Beobachtungen konnten von anderen Autoren auf diesem Forschungsgebiet geteilt werden [240, 251–253].

Weder die hochtemperaturaktivierte Probe noch der bei niedrigeren Temperaturen reduzierte Katalysatorträger mit intakter Nadelphase zeigte eine nennenswerte Aktivität für die Methanisierungsreaktion. Lediglich eine vernachlässigbare $CO_2$-Dissoziation zu CO konnte unabhängig der Reaktionstemperatur, dem Volumenstrom oder der Menge an Aktivmaterialbeladung verzeichnet werden. Wie bereits in Kap. 5.4.5 beschrieben, handelt es sich bei der Nadelphase um eine ionische Oxyboratstruktur, die vermutlich inert für die Methanisierung ist. Des Weiteren ist zu vermuten, dass Ni in die Kristallstruktur in Form von $Ni^{2+}$-Kationen eingebettet wird und in die Nanodrähte eindiffundiert, da die Menge an dispergiertem Nickel auf der Oberfläche äußerst begrenzt ist. Alle bisherigen Aktivierungsversuche, die zu einer Steigerung der katalytischen Leistung des 3,35S1-Katalysatorsystems hätten führen können, scheiterten. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Nadelphase für den Einsatz in der Methansynthese ungeeignet ist.

Als Referenz-Vergleich zum vorher genannten Katalysator dient der 0,41S1-Träger, der in seinem TPR-Profil ein anderes Bild zeichnet (vgl. Abb. 5.54). Dort ließen sich ebenfalls zwei Peaks beobachten, jedoch in deutlich gesteigerter Intensität und bei unterschiedlichen Temperaturen; der erste Peak liegt bei ca. 450 °C, der Peak größter Intensität bei rd. 720 °C mit zwei Schultern bei knapp 650 °C und 750 °C. Der erste Peak signalisiert die Entstehung von NiO unter starken Wechselwirkungen mit dem $TiO_2$-Substrat. Unabhängig der Kristallmodifikation bestätigen auch andere Arbeiten die Entstehung von Nickel in TPR-Versuchen bei diesen Temperaturen durch die Existenz eines Peaks bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C [215, 240, 253]. Der kristalline Anteil des 0,41S1-Katalysators liegt laut XRD-Rietveld-Berechnungen bei ca. 55 % für NiO und 41 % für $NiTiO_3$, das wiederum bei Kalziniertempe-

raturen oberhalb von 600 °C entsteht und eine entscheidende Rolle bei der CO-Methanisierung spielt [166, 167, 251, 253]. Um die Phasen vollständig zu metallischem Nickel reduzieren zu können, schlagen Arvanitidis et al. folgende Reduktionspfade (Gl. 5.3 und 5.4) vor, die die hohen erforderlichen Aktivierungstemperaturen kenntlich machen:

$$\mathrm{NiO\,(s) + H_2(g) \rightarrow Ni\,(s) + H_2O\,(g)} \sim 300\,^{\circ}\mathrm{C} < T <\sim 550\,^{\circ}\mathrm{C}. \tag{5.3}$$

$$\mathrm{NiTiO_3(s) + H_2(g) \rightarrow Ni\,(s) + TiO_2(s) + H_2O\,(g)} \quad 611\,^{\circ}\mathrm{C} < T <\sim 862\,^{\circ}\mathrm{C}. \tag{5.4}$$

Nickel muss aus beiden Phasen vollständig extrahiert werden, damit es anschließend für die heterogene Katalyse in der Methansynthese im Reaktor zur Verfügung steht. Damit stellt Nickel aus beiden Reduktionswegen eine Schlüsselkomponente für die Katalyse dar. Überraschenderweise führt die Wasserstoffreduktion von $NiTiO_3$ zur Dispersion von reduziertem Nickel mit anderen Grenzflächeneigenschaften zwischen der reduzierten Spezies und dem angrenzenden $TiO_2$-Substrat als im Falle von NiO, die jedoch einen positiven Einfluss auf die Katalysatoraktivität ausüben [167, 254]. Daher kann der zweite Peak mit der größten Intensität eindeutig $NiTiO_3$ zugeordnet werden. Auch der dritte Peak kann $NiTiO_3$ zugeordnet werden, das in Folge der hohen Temperaturen starke Wechselwirkungen mit dem Substrat aufzeigt, jedoch ist die Aktivierung dieser Komponente bei den hohen Temperaturen von nachrangigem Interesse, da eine Reduktion selbst für wenige Minuten oberhalb von 650 °C zu einer kontinuierlichen Deaktivierung des 0,41S1-Katalysators führt, die sich durch das Wachstum und die Migration von Subpartikeln auf der Nickelpartikeloberfläche äußert.

Um die Reduzierbarkeit des Katalysatorsystems 0S1 einschätzen zu können, wurde dessen TPR-Profil mit denen alternativer Systeme und kommerziell erhältlicher Varianten verglichen; eine Übersicht der verschiedenen TPR-Profile kann der Abb. 5.54 entnommen werden, die auf den in Tab. 5.10 beschriebenen Kalzinierbedingungen basieren.

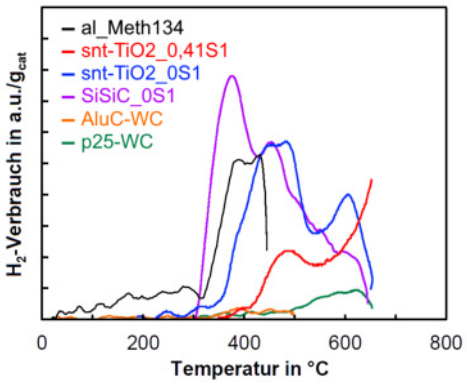



Abb. 5.54: $H_2$-TPR-Profile verschiedener Katalysatorsysteme, die in Tab. 5.10 näher spezifiziert sind.

Der Wasserstoffverbrauch wurde auf die verwendete Katalysatormenge je Gramm bezogen, alle untersuchten Proben wurden maximal einer Temperatur bis zu 650 °C ausgesetzt, die als Grenztemperatur dient, um allmähliche Deaktivierungserscheinungen zu vermeiden.

Für die sintergebundene 0,41-S1-Probe auf $TiO_2$ (rote Kurve, kalziniert bei einer Temperatur von 950 °C mit einer Heizrate von 5 °C/min) lässt sich bei Reduktion in $H_2$-Atmosphäre die Entstehung zweier Peaks

beobachten; der erste Peak bei rd. 420 °C deutet durch seine Schärfe auf eine zügige Reduktion der NiO-Spezies auf der Trägeroberfläche hin. Der zweite Peak bei ca. 650 °C kann demzufolge auf die Umwandlung von $NiTiO_3$ zu Ni zurückgeführt werden. Die Intensität des zweiten Peaks lässt auf einen deutlich höheren Wasserstoffverbrauch schließen, bei dem parallel $NiTiO_3$ und NiO reduziert werden; der starke Anstieg ist vermutlich auf die hohen Kalziniertemperaturen sowie die niedrige Heizrate zurückzuführen, da dem $NiTiO_3$ hierdurch aufgrund der langen Auslagerung genügend Zeit zur Phasenausbildung gegeben wird. Diese Vermutung würde für den TPR-Verlauf der 0S1-Probe auf $TiO_2$ (blaue Kurve, kalziniert bei 750 °C mit 15 °C/min) ebenfalls eine sinnvolle Erklärung liefern, da die höhere Heizrate von 15 °C/min zu einer verringerten Menge an reduzierbarem NiO wie auch $NiTiO_3$ führt, gleichzeitig wird die Entstehung einer weiteren Spezies beobachtet, die sich durch ein von Null verschiedenes $H_2$-Signalplateau zwischen 450 °C und 600 °C sowie einer aufgeweiteten Peakbreite äußert.

Eine überraschende Beobachtung ist die Verschiebung des $H_2$-Signals zu höheren Temperaturen bei einer Absenkung der Kalziniertemperatur auf 750 °C; das zur Reduktion von NiO korrespondierende $H_2$-Signal zeigt seinen Peak bei einer Temperatur von rd. 490 °C. Die Autoren Chen et al. sagen interessanterweise für vergleichbare $Ni/TiO_2$-Systeme bei einer Absenkung der Kalziniertemperaturen einen Shift der TPR-Profile in die entgegengesetzte Richtung voraus, d. h. es wird ein Eintreten möglicher Reduktionsprozesse bei niedrigeren Temperaturen erwartet [255]. Es ist davon auszugehen, dass die Anwesenheit von Natriumtetraborat als Strukturpromotor in den 0,41S1-Proben hierbei eine Rolle spielen dürfte und vermutlich auch für die Entstehung nicht zuordenbarer Bereiche im Profil verantwortlich ist, die von geringeren $H_2$-Verbräuchen gekennzeichnet sind.

Demgegenüber führt die Abwesenheit von Natriumtetraborat in der Sol-Gel-Synthese und anschließenden Kalzinierung der beschichteten sintergebundenen $TiO_2$-Proben zu einer Verbreiterung des $H_2$-Signals für die NiO-Reduktion zu Ni, die sich zwischen 350 °C und ca. 530 °C abspielt und ihren Höhepunkt plateauartig zwischen 440 °C und 490 °C äußert. Der deutlich aufgeweitete Bereich deutet zudem auf eine höhere vorhandene Menge an reduzierbarer NiO-Spezies hin, da das $H_2$-Signal über einen weiten Temperaturbereich konstant bleibt und somit auf den Reduktionsprozess in Form von latenter Wärme hindeutet. Gleichzeitig kann eine Verschiebung des $NiTiO_3$-Peaks zu einer Temperatur von 600 °C beobachtet werden, die auf eine geringere Menge an reduzierbarer Spezies schließen lässt. Der $H_2$-Verbrauch für Proben ohne den Strukturpromotor fällt signifikant höher aus, wodurch eine deutlich größere Menge an reduzierbarem Material, einhergehend mit größeren Mengen an Aktivkomponente, vermutet werden kann.

Zum Vergleich des Trägereinflusses unter dem Aspekt der SMSI wurden 0S1-Beschichtungslösungen sowohl auf sintergebundenen $TiO_2$- wie auch industrieüblichen SiSiC-Keramikschwämmen appliziert und bei einer Temperatur von 750 °C mit einer Heizrate von 15 °C/min kalziniert. Die Mengen an reduzierbarer Komponente auf der SiSiC-Trägeroberfläche sind im Vergleich zu denen auf den sintergebundenen Schäumen um ein Vielfaches erhöht, wie sich in Abb. 5.54 an der drastischen Aufweitung des bimodalen TPR-Verlaufs erkennen lässt. Der erste Peak bei Temperaturen von knapp unter 400 °C korrespondiert mit der Reduktion von NiO, der zweite Peak mit seinem Höhepunkt bei unter 500 °C kann jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Da das $H_2$-Signal bei rd. 650 °C bereits vollständig abgeklungen ist, kann davon ausgegangen werden, dass vorwiegend NiO zur Entstehung von metallischem Ni bei Reduktion verantwortlich ist, während $NiTiO_3$ in geringeren Mengen auftaucht. Der TPR-Verlauf stellt jedoch das

große Potential der SiSiC-Keramiken heraus, die aufgrund der hohen Anteile an aktivierbarem Material vermutlich nur wenig mit dem Schichtmaterial wechselwirken.

Anders verhält es sich bei den Washcoat-Katalysatoren, die nur ein schwach ausgeprägtes $H_2$-Signal zu erkennen geben. Hierdurch können nur geringe Mengen an aktivierbarer Spezies festgestellt werden, für den mit p25-WC beschichteten Keramikträger kann eine niedrigere Kalziniertemperatur bei 400 °C jedoch eine Erhöhung der Anteile an reduzierbaren Komponenten herbeiführen.

Der kommerzielle Industriekatalysator Meth®134 schließt mögliche Reduktionsprozesse bereits bei Temperaturen bis maximal 500 °C vollständig ab und weist aufgrund der Höhe der auftretenden $H_2$-Signale eine ausreichende Aktivierung auf, die sich ebenfalls plateauartig über einen Bereich zwischen 350 °C und 450 °C erstrecken.

Um die Rückoxidationsfähigkeit der entwickelten Katalysatorausführung 0S1 auf snt-$TiO_2$ bewerten zu können, wurde ein vollständiger TPR-TPO-Zyklus bei einer Temperatur von 650 °C und einer Heizrate von 10 °C/min gefahren und anschließend einmal wiederholt, hierzu fand ein Autochem II 2920 der Fa. PTA GmbH Verwendung. Die entsprechenden $H_2$- und $O_2$-Verbräuche für die Versuche in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abb. 5.55 dargestellt:

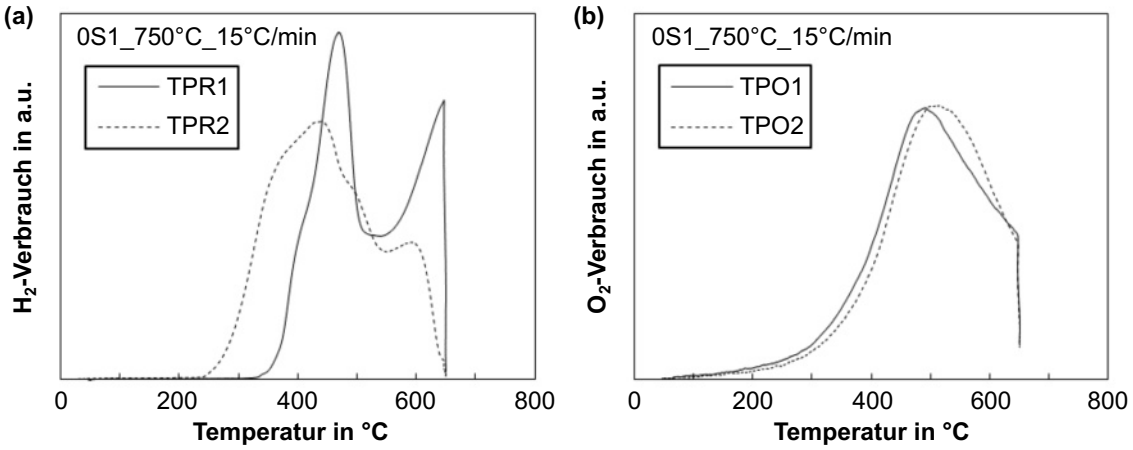



Abb. 5.55: Vollständiger TPR-TPO-Zyklus des Katalysatorsystems 0S1 auf snt-$TiO_2$, kalziniert bei 750 °C und einer Heizrate von 15 °C/min; (a) TPR-Verläufe, (b) TPO-Verläufe.

Der $H_2$-Verbrauch im zweiten Lauf ist dem der ersten Versuchsführung ähnlich, auch in der TPR-Kurve des zweiten Versuchs können zwei Peaks beobachtet werden, jedoch ist eine Links-Verschiebung der Peakhöhen zu verzeichnen, für die vermutlich die verringerte Heizrate ursächlich ist. Die XRD-Untersuchungen (siehe Abb. 5.37) belegen die vollständige Reduktion der Nickelkomponenten zu metallischem Nickel, das für die Katalyse zur Verfügung steht. Bei erster Reduktion liegt neben reduziertem Nickel auch elementares Titan vor, das ebenfalls rückoxidationsfähig ist. Die reduzierten Peakhöhen sind auf die niedrigere Temperatur bei erster Wiederholung zurückzuführen; bei einer Temperatur von 650 °C werden die reduzierten Ni- und Ti-Spezies nicht in vollem Umfang rückoxidiert und zum selben Oxidgehalt wie frisch nach Kalzination geführt, wodurch die Reduktion gemäß der Gl. 5.3 und 5.4 in diesem Temperaturbereich nicht vollständig reversibel zu sein scheint. Demgegenüber sind die $O_2$-Verbräuche in beiden Iterationen sehr ähnlich, wodurch die Temperatur für den Oxidationsschritt ausreichend hoch

sein dürfte.

## 5.11 Deaktivierungsverhalten

Um die Katalysatorleistung angemessen beurteilen zu können, wurde neben der Langzeitstabilität auch das Deaktivierungsverhalten einzelner Katalysatoren näher untersucht. Hierzu wurde der 0,41S1-Katalysator für mehrere Stunden bei 700 °C in Wasserstoffatmosphäre ausgelagert, dabei wurde die $CH_4$-Ausbeute der Probe für unterschiedliche Zeitintervalle in $H_2$-Atmosphäre bei 700 °C beobachtet (siehe Abb. 5.56). Den TPR-Versuchen wurde nach 7 h Expositionszeit eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) nachgeschaltet, die mit 10 $L_N\,h^{-1}$ Luft bei 500 °C und 10 °C/min durchgeführt wurde, um die Regenerationsfähigkeit der Katalysatoren nach Deaktivierung zu testen, dargestellt in Abb. 5.56 (a).

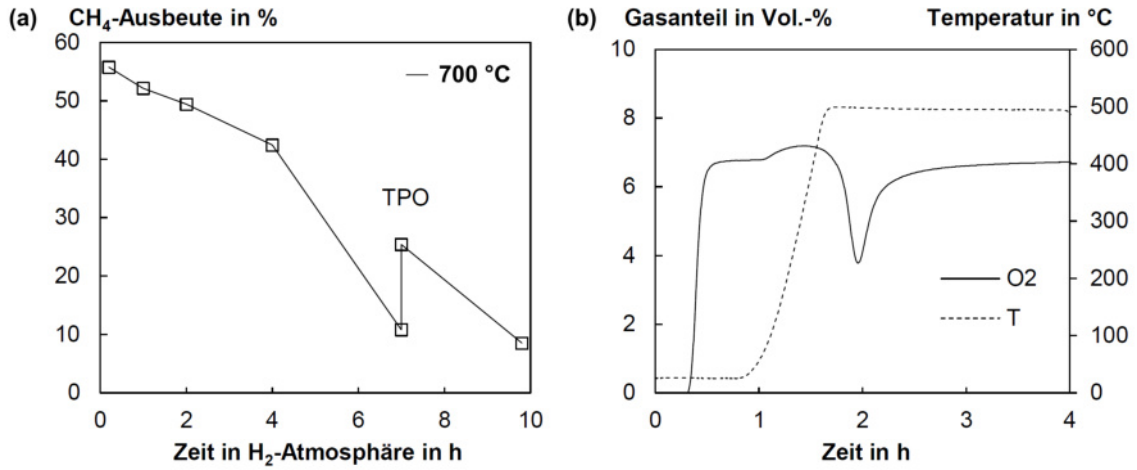



Abb. 5.56: Deaktivierungsstudie. (a) Methanausbeute einer 0,41S1-beschichteten snt-$TiO_2$-Probe in Abhängigkeit der Expositionszeit in $H_2$-Atmosphäre unter isothermen Bedingungen bei einer Temperatur von 700 °C. Nach 7 h wurde ein TPO-Schritt dazugeschaltet. (b) TPO-Signal derselben Probe.

Für die Versuchsführung wurde ein 0,41S1-Keramikschaum bei 500 °C unter Atmosphärendruck und einer stöchiometrischen Gaszusammensetzung ($H_2$:$CO_2$ = 4:1) im Gasfluss getestet. Die Probe wurde anschließend wie oben beschrieben für variable Zeitspannen in $H_2$-Atmosphäre bei 700 °C gehalten. Die jeweiligen Datenpunkte aus Abb. 5.56 entsprechen der Zeit, die die Probe jeweils von $H_2$-Gas umgeben war.

Besonders auffallend sind die in Abb. 5.57 (b) dargestellten kettenartigen Partikelablagerungen in Folge der zunehmenden Deaktivierung, die die Katalysatoroberfläche wie ein Geflecht überziehen:

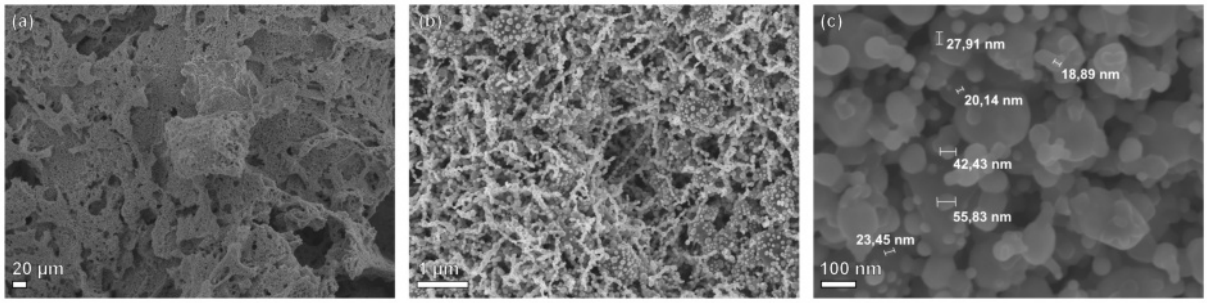



Abb. 5.57: Oberflächenstruktur einer ph-$TiO_2$-Schaumkeramik (30 ppi) mit 0,41S1-Beschichtung nach 10 h Deaktivierung und 50 h Langzeitbetrieb. (a) REM-Aufnahme eines Stegs dieser Probe im Inlens-Detektor (400-fache Vergrößerung), (b) Vergrößerte Ansicht der Struktur, die Partikelketten offenbart (15.000-fache Vergrößerung, Inlens), (c) Detailansicht der Partikelstruktur aus (b) (100.000-fache Vergrößerung).

Es kann eine eindeutige Korrelation zwischen der Entstehung dieser Partikel und den zeitabhängigen Deaktivierungserscheinungen des Katalysators festgestellt werden. Die Autoren Ho et al. wie auch Shah et al. konnten bei Reduktionen von Ni-$TiO_2$-Katalysatorsystemen in Temperaturbereichen oberhalb von 600 °C beobachten, dass die katalytischen Nickelaktivplätze mit TiOx-Grenzflächenpartikeln bedeckt werden, die mit einer teilweisen Umwandlung von amorphem $TiO_2$ hin zu Anatas einhergeht [166].

Für die Ausbildung dieser Grenzflächenpartikel ist entweder die Reduktion von $NiTiO_3$ oder die teilweise Reduktion von $TiO_2$ mit anschließender Migration in die oberflächlichen Ni-Cluster ursächlich [172]. Zusätzlich kann sich oberflächenadsorbierter Kohlenstoff auf der Grenzfläche zwischen diesen TiOx-Hälften und den Ni-Clustern ansiedeln und somit zunehmende Deaktivierungserscheinungen hervorrufen. Da dieser Prozess diffusionskontrolliert abläuft, gewinnt dieser Deaktivierungsmechanismus vor allem bei höheren Temperaturen, die für längere Zeit gehalten werden, zunehmend an Bedeutung. Die These der Autoren Pan et al. deckt sich auch mit den Ergebnissen der TPO-Untersuchung.

Es ließ sich feststellen, dass selbst nach Regeneration des Katalysators durch die TPO nur ein Teil seiner ursprünglichen Leistungsfähigkeit wiederhergestellt werden konnte, die nach erneutem Einsatz auch zügig wieder abnahm. Abb. 5.57 zeigt die Probenoberfläche des Katalysators nach einer Exposition von 10 h in Wasserstoffatmosphäre, die auch mit einer nahezu vollständigen Deaktivierung der Probe verknüpft ist.

Eine zu niedrige Reduktionstemperatur ist jedoch kein probates Gegenmittel. Bei Aktivierungen in Temperaturbereichen unterhalb von 550 °C kommt es zu einer unvollständigen Reduktion der Nickelphasen, die sich durch einen niedrigen $H_2$-Verbrauch äußert, wie in Abb. 5.58 dargestellt:

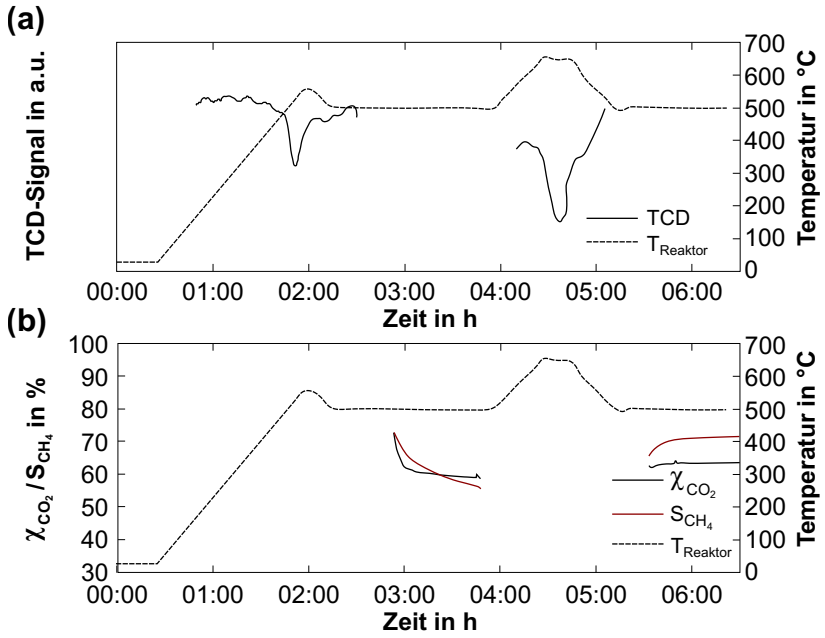



Abb. 5.58: Erweiterte Aktivierung der 0,41S1-Probe auf ph-$TiO_2$ (30 ppi) in Wasserstoffatmosphäre. (a) $H_2$-TPR-Signal für verschiedene Temperaturen, (b) korrespondierende Aktivitätssignale.

Eine nicht vollständig abgeschlossene Reduktion zieht negative Folgen unter dem Aspekt der Katalysatoraktivität im Betrieb mit sich, insbesondere spürbar durch einen verringerten $CO_2$-Umsatz wie auch eine niedrigere $CH_4$-Selektivität im Laufe der Zeit. Die zusätzliche Aktivierung bei 650 °C für mehrere Minuten führt bereits zu einer erhöhten Aktivität und Langzeitstabilität. Daher muss eine Kompromisslösung zwischen der vollständigen Reduktion bzw. Aktivierung der Nickelkomponente und der zeit- und temperaturabhängigen Deaktivierung, bedingt durch SMSI-Effekte, gefunden werden.

## 5.12 Wärmetransporteigenschaften

Die Wärmetransporteigenschaften der in dieser Arbeit entwickelten Katalysatorsysteme stellen ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Gesamtleistung dar, da aufgrund der hohen Exothermie der Methanisierungsreaktion große Wärmemengen effizient abgeführt werden müssen. Die Bewertung des Wärmetransports erfolgt über einen Vergleich der Katalysatortemperaturprofile für verschiedene Betriebszustände. Hierzu wurden Stapelpackungen mit 100 mm Gesamthöhe (entspricht fünf Keramikträgern) bei einer Temperatur von 400 °C untersucht.

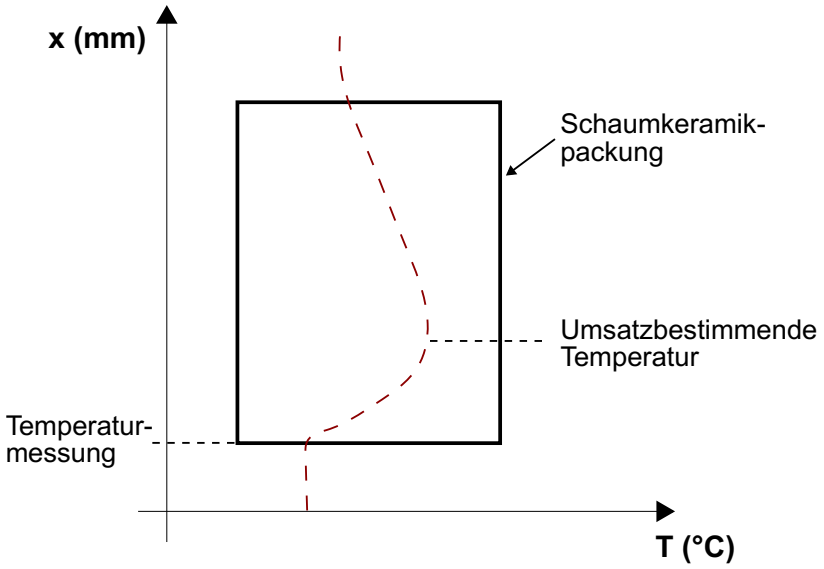



Abb. 5.59: Schematische Darstellung des zu erwartetenden Temperaturprofils in Abhängigkeit der Katalysatorpackungslänge, nach Kiewidt (2017) [180].

Aus diesen Untersuchungen kann eine Korrelation zwischen der umsatzbestimmenden Temperatur in der Katalysatorpackung (entspricht der Hot-Spot-Temperatur), der korrespondierenden Raum-Zeit-Ausbeute (vgl. Kap. 2.5) als vergleichbares Bewertungskriterium sowie der Methanproduktivität für die Katalysatorleistung gefunden werden.

Für die Versuche wurden zusätzlich gradierte SiSiC-Schwämme von der Fa. Drache hergestellt, die in Anlehnung an die Arbeiten von Kiewidt (2017) modelliert wurden. Kiewidt konnte in seiner Arbeit nachweisen, dass gradierte Schwämme gegenüber einer uniformen Ausführung der Keramiken eine deutliche Verringerung der Druckverluste von 26 % und der Temperaturanstiege von sogar 46 % im Reaktorbetrieb verzeichnen [180]. Zu diesem Zweck wurden SiSiC-Schwämme in 10- und 20-ppi-Abstufung mit gleichen Packungsbreiten konzentrisch ineinander gesetzt; der Querschnitt der gradierten Packung ist in Abb. 5.60 dargestellt.

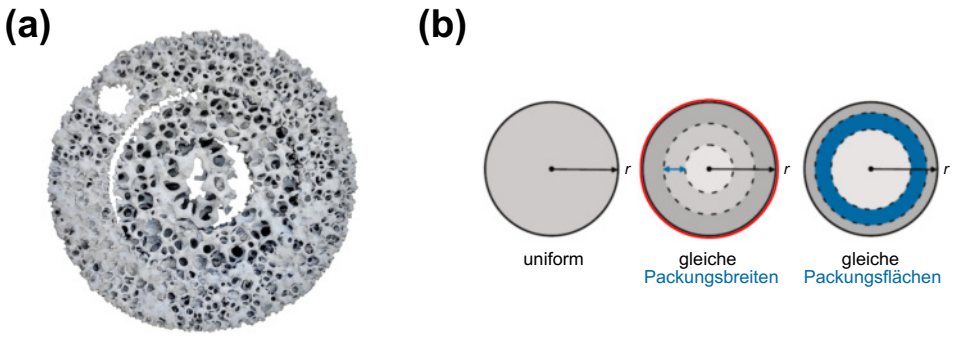



Abb. 5.60: (a) Fotoaufnahme eines gradierten SiSiC-Schwamms, bestehend aus einem 10-ppi- und einem 20-ppi-Schaum. (b) Illustration der Gradierungskonzepte für gradierte katalytische Keramikschwämme in Anlehnung an Kiewidt (2017), im Rahmen dieser Arbeit wurde das Konzept gleicher Packungsbreiten gewählt [180].

Für die Versuchsführung wurden die Temperaturprofile der Mittenachsen verschiedener Katalysatorsysteme entlang einer Packungshöhe von 100 mm aufgezeichnet. Die Temperaturen wurden für eine Einlasstemperatur am Reaktor von 400 °C bei einem Durchfluss von 210 $L_N\,h^{-1}$ gemessen, für den sich aus Vorversuchen maximale Methanausbeuten abzeichneten.

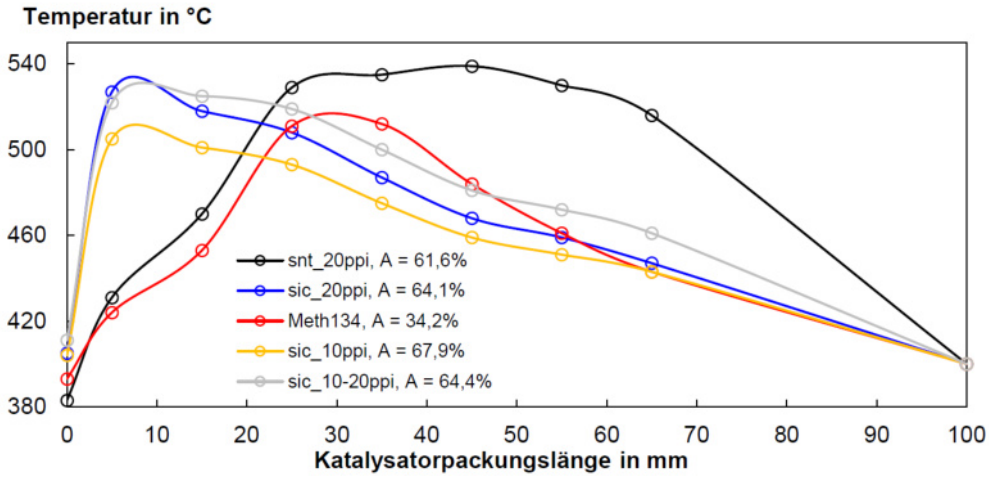



Abb. 5.61: Temperaturprofile verschiedener Katalysatorsystemvarianten in Abhängigkeit der Packungslängenkoordinate, Reaktortemperatur am Einlass = 400 °C, stöchiometrische Bedingungen, Durchfluss 210 $L_N\,h^{-1}$, unter Angabe der jeweiligen Methanausbeuten A.

Das Temperaturprofil der SiSiC-Packungen entspricht dem zu erwartenden Verlauf (vgl. Abb. 5.59) eines klassischen Festbettreaktors, dessen Hot-Spot am äußeren Rand der Packung liegt. Die Temperaturen sinken zunehmend entlang der Packungslängenkoordinate. Im Vergleich kann die gradierte Schwammvariante gegenüber der uniformen 10-ppi-SiSiC-Variante nicht überzeugen, da neben einer höheren Hot-Spot-Temperatur auch eine geringere Methanausbeute unter den genannten Bedingungen registriert wird. Demgegenüber weisen die sintergebundenen $TiO_2$-Schwämme ein homogenes Temperaturprofil mit einem ausgedehnten Plateau auf, allerdings mit der höchsten Hot-Spot-Temperatur im Vergleich. Die geringste Methanausbeute wird vom Industriekatalysator Meth®134 erzielt, der jedoch, wie zuvor erwähnt, nicht für den Einsatz im Methanisierungsreaktor ausgelegt ist. Nichtsdestotrotz zeigen sich bei den untersuchten Proben in dieser Arbeit vergleichbare Werte für den Temperaturverlauf.

Sämtliche Katalysatorausführungen zeigen deutlich verringerte Hot-Spot-Temperaturen gegenüber den von Kiewidt ermittelten Werten bei ähnlichen Methanausbeuten, die sich zwischen 600 °C und 620 °C für die dort untersuchten Proben befinden. Gleichzeitig kann der Katalysatorbetrieb zur Erzielung dieser Methanausbeuten mit den in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren im Normaldruckbereich stattfinden, wodurch ein kostenintensiver Druckbetrieb vermieden werden kann.

Für eine Aussage über die radialen Wärmetransporteigenschaften wurden die Temperaturprofile verschiedener SiSiC-Schwammausführungen (10 ppi, 20 ppi und gradiert) mit 0S1-Standardbeschichtung unter den gleichen, oben genannten Bedingungen entlang der Mittenachse und der äußeren Achse aufgezeichnet; die Verläufe sind in Abb. 5.62 dargestellt:

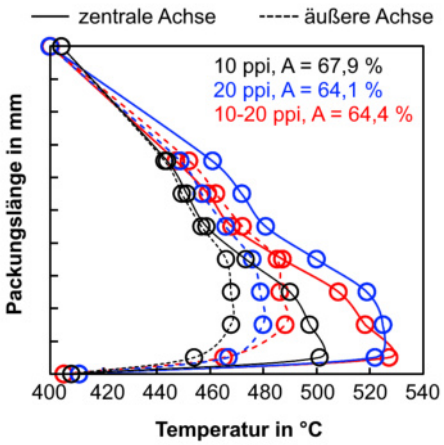



Abb. 5.62: Temperaturprofile von SiSiC-Schwämmen mit verschiedenen ppi-Zahlen in Abhängigkeit der Packungslängenkoordinate, Reaktortemperatur am Einlass = 400 °C, stöchiometrische Bedingungen, Durchfluss 210 $L_N\ h^{-1}$, unter Angabe der jeweiligen Methanausbeuten.

Entgegen der Erwartung zeigen die Temperaturverteilungskurven, dass die umsatzbestimmende Temperatur der 10-ppi-SiSiC-Variante im Vergleich zu den feinporigeren Alternativen entlang der zentralen Achse der Katalysatorpackung um rd. 20 °C geringer ausfällt, entlang der Außenachse sogar um bis zu 30 °C. Damit erweist sich der Einsatz von Schwämmen mit niedrigen ppi-Zahlen gegenüber einer gradierten Ausführung (hier 10-20 ppi) als vorteilhaft. Jedoch ist die Temperaturdifferenz zwischen der zentralen und äußeren Achse für die gradierte Variante bei geringen Packungslängen am größten, wodurch tatsächlich eine verbesserte radiale Wärmeabfuhr gemäß der Vorhersagen von Kiewidt bei gradierten Schäumen beobachtet wird. Bei zunehmender Packungslänge weist jedoch die grobporige Schaumkeramik (10 ppi) eine bessere radiale Wärmeabfuhr auf, die vor allem entlang der zentralen Achse die niedrigste Hot-Spot-Temperatur ausbildet.

### 5.12.1 Bestimmung der verschiedenen Raum-Zeit-Ausbeuten

Neben den Packungen mit einheitlicher ppi-Zahl und einer Gesamthöhe von 100 mm wurden zusätzlich gradierte Schäume in einer Abstufung von 10 ppi bis 20 ppi und SiSiC-Keramikschwämme mit einer Gesamthöhe von 180 mm verwendet, um den Einfluss variabler ppi-Zahlen und Stapelhöhen auf die Raumzeitausbeute herauszuarbeiten. Die verschiedenen RZA-Werte in Abhängigkeit der entstandenen Hot-Spot-Temperaturen können dem Diagramm in Abb. 5.63 entnommen werden.

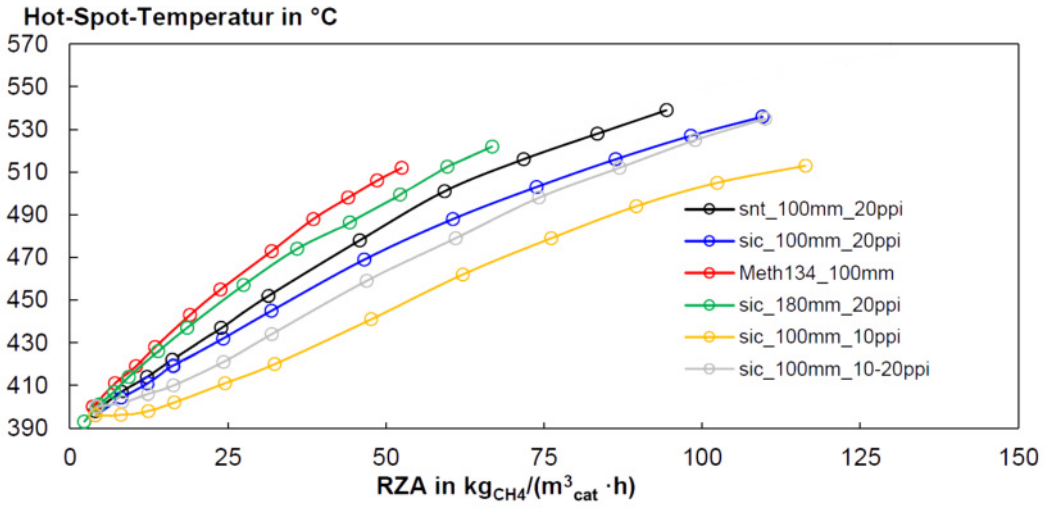



Abb. 5.63: Hot-Spot-Temperaturen in Abhängigkeit der Raumzeitausbeuten verschiedener Katalysatorausführungen, Reaktortemperatur am Einlass = 400 °C, Umgebungsdruck und stöchiometrische Reaktionsbedingungen.

Erneut wird das große Potential der SiSiC-Keramiken unter dem Aspekt der Wärmleiteigenschaften deutlich. Bei einer Hot-Spot-Temperatur von ca. 500 °C, bedingt durch den hohen Volumenstrom von 300 $L_N\,h^{-1}$, kann eine RZA von beinahe 120 $kg_{CH_4}\,m_{cat}^{-3}\,h^{-1}$ für die 10-ppi-SiSiC-Packung mit einer Höhe von 100 mm verzeichnet werden. Tatsächlich liefern die gradierten Packungen in einer 10-20-ppi-Abstufung erst bei höheren Temperaturen die gleiche RZA, die daher höhere Eingangsdurchflüsse benötigen und somit weniger energieeffizient sind. Durch die Untersuchung wird der Einfluss der ppi-Zahl für die RZA in besonderer Weise deutlich; ähnlich wie für die gradierten Schwämme führt eine höhere ppi-Zahl zu einer insgesamt höheren Hot-Spot-Temperatur bei gleicher RZA. Eine größere Stapelhöhe verschärft diesen Zustand nur noch weiter, da die SiSiC-Schaumpackung bei einer Höhe von 180 mm bei gleicher Hot-Spot-Temperatur von 500 °C nur noch eine RZA von rd. 70 $kg_{CH_4}\,m_{cat}^{-3}\,h^{-1}$ erzielen kann. Sowohl der kommerzielle Kugelkatalysator Meth®134 wie auch die sintergebundenen $TiO_2$-Schäume können dieselben RZA-Werte nur bei höheren Hot-Spot-Temperaturen verzeichnen und sind unter diesem Gesichtspunkt den SiSiC-Varianten gegenüber im Nachteil. Für eine hohe Temperaturkontrolle scheinen sich kurze Packungslängen und niedrige ppi-Zahlen zu bewähren. Hierbei stellen die SiSiC-Schäume eine besonders vielversprechende Alternative zu den häufig untersuchten $TiO_2$-Schwämmen dar, die ein großes Potential für weitere Untersuchungen bieten. Weitere Versuchsreihen unter Erhöhung der Durchflüsse sowie einer Variation der Packungshöhe sind notwendig, um diese These näher prüfen zu können.

### 5.12.2 Messung der $CH_4$-Produktivität

Die Abhängigkeit der Methanproduktivität am Ausgang zum entsprechenden Eduktvolumenstrom erlaubt Rückschlüsse auf die notwendige Aktivierungsenergie und somit eine direkte Vergleichbarkeit zu kommerziellen Katalysatoren. Die Produktivitäten der verschiedenen Katalysatortypen, bezogen auf den Eingangsvolumenstrom, sind in Abb. 5.64 dargestellt.

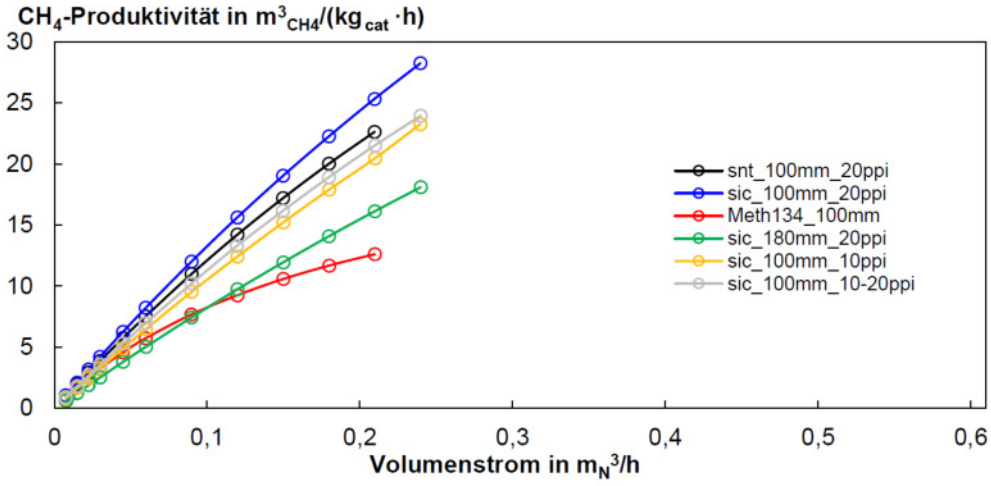



Abb. 5.64: Aufzeichnung der Methanproduktivitäten verschiedener Katalysatorsystemvarianten in Abhängigkeit des Volumenstroms im Vergleich, Reaktortemperatur am Einlass = 400 °C, Umgebungsdruck und stöchiometrische Reaktionsbedingungen.

Auch hier weist die mit der 0S1-Suspension beschichtete SiSiC-Schaumkeramik (20 ppi) die höchste $CH_4$-Produktivität von etwa 28 $m^3_{CH_4}\,kg^{-1}_{cat}\,h^{-1}$ bei einem Volumenstrom von ca. 0,24 $m^3_N\,h^{-1}$ auf. Auch die sintergebundene Schaumkeramik kann bei einem Eingangsdurchfluss von knapp 0,21 $m^3_N\,h^{-1}$ eine Methanproduktivität von 22 $m^3_{CH_4}\,kg^{-1}_{cat}\,h^{-1}$ verbuchen. Offensichtlich ist, dass eine zunehmende Packungshöhe zu einem signifikanten Einbruch in der Methanproduktivität führt.

Bei Betrachtung der optimalen Raumzeitausbeute wie auch der dazugehörigen Methanproduktivität unter Einbezug der Hot-Spot-Temperatur erweist sich eine geringere Katalysatorbettlänge vorteilhaft. Wie sich in den Versuchen zeigte, führen insbesondere geringere ppi-Zahlen zu niedrigeren Hot-Spot-Temperaturen bei gleichbleibender Raumzeitausbeute, daher muss die Zelldichte bei Auslegung der Keramikschwämme als Entscheidungskriterium berücksichtigt werden.

### 5.12.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Zur Berechnung der nötigen Aktivierungsenergien der Katalysatoren für die Methanisierung ist die Ermittlung der Reaktionskinetik in Bezug zur Methanproduktion unter Berücksichtigung der Arrhenius-Funktion notwendig. Durch die Wechselzahl (engl. Turnover Frequency, kurz TOF), die die spezifische Aktivität eines katalytischen Zentrums durch die Anzahl an katalytischen Zyklen je Zeitspanne und katalytisch aktivem Zentrum angibt, kann ein Zusammenhang zwischen der Raumgeschwindigkeit und der Aktivierungsenergie gefunden werden. Gleichzeitig liefert die Wechselzahl damit ein geeignetes Maß zur Bestimmung der Katalysatoreffizienz. Für die Bestimmung müssen der $CO_2$-Umsatz sowie die $CH_4$-Selektivität für eine bestimmte Temperatur und Raumgeschwindigkeit bekannt sein:

$$X(\mathrm{CO_2})\% = \frac{n_{\mathrm{CO_2},in} - n_{\mathrm{CO_2},out}}{n_{\mathrm{CO_2},in}} \cdot 100\% \tag{5.5}$$

$$S(\mathrm{CH_4})\% = \frac{n_{\mathrm{CH_4}}}{n_{\mathrm{CH_4}} + n_{\mathrm{CO}}} \cdot 100\% \tag{5.6}$$

Die Wechselzahl lässt sich zum einen über die volumetrische Reaktionsrate (in $mol_{Edukt}\,m^{-3}\,s^{-1}$) je katalytisch aktivem Komplex (in $mol_{cat}\,m^{-3}$) berechnen, zum anderen über den Umsatz je aktivem Zentrum und Katalysatorvolumen; letztere Herangehensweise ist vor allem bei der heterogenen Katalyse üblich. Die Wechselzahl kann für die heterogen katalysierte Methanproduktion gemäß Ansatz der Autoren Lin et al. wie folgt berechnet werden [256]:

$$\mathrm{TOF}(CH_4) = \frac{\mathrm{WHSV} \cdot X_{CO_2} \cdot S_{CH_4} \cdot M_{Ni} \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 22,4 \cdot Ni_{avg}\% \cdot D\%}(h^{-1}) \tag{5.7}$$

Aus den in Kap. 5.7 gewonnenen Ergebnissen liegt ein Zusammenhang zwischen den $CO_2$-Umsätzen und den $CH_4$-Selektivitäten bei den dazugehörigen Raumgeschwindigkeiten der jeweils beschriebenen Katalysatoren vor. Die Zahl der katalytisch aktiven Zentren kann nach Angabe der Autoren Lin et al. durch Bezug zur Metallbeladung $Ni_{avg}$ und den Dispersionsgrad D der metallischen Aktivspezies abgeschätzt werden [256]. Die durchschnittliche Nickelbeladung wurde, wie in Kap. 5.7 beschrieben, durch ICP-OES-Messungen auf 72,5 wt.-% eingegrenzt, die katalytische Aktivmaterialbedeckung wurde durch Sorptionsmessungen ermittelt; für das Katalysatorsystem 0S1 auf sintergebundenem $TiO_2$ wurde mittels gepulster $H_2$-Chemisorption eine metallische Aktivoberfläche von 0,204±0,008 $m^2\,g^{-1}$ bestimmt, der Dispersionsgrad belief sich auf 0,042±0,002 %. Da die Werte an der unteren Nachweisgrenze liegen und ihre Plausibilität aufgrund der Messgenauigkeit hinterfragt werden muss, wird der Dispersionsgrad der metallischen Aktivkomponente durch den folgenden empirischen Zusammenhang nach Ansatz der Autoren Liu. et al. approximiert:

$$D\% = \frac{6 \cdot M_{Ni} \cdot \sigma}{\rho_{Ni} \cdot N_A \cdot (D_K) \cdot 10^{-7}} \cdot 100\% \approx \frac{118}{D_k}\% \tag{5.8}$$

$M_{Ni}$ ist hierbei das Molekulargewicht von Ni (58,69 $g\,mol^{-1}$), σ beschreibt die atomare Oberflächenbelegung oder Anzahl der Atome je Flächeneinheit (ca. 1,8 $\cdot 10^{15}$ Atome je $cm^{-2}$), $\rho_{Ni}$ die Dichte von Nickel (8,908 $g\,cm^{-3}$), $N_A$ die Avogadro-Konstante (auch Loschmidtsche Zahl) sowie $D_K$ die durchschnittliche Größe der Nickelpartikel auf der Trägeroberfläche ((31,51±10) nm).

Nach Logarithmieren der zuvor genannten Wechselzahl liefert diese über eine Arrhenius-Auftragung in Abhängigkeit der verschiedenen inversen Temperaturen die Aktivierungsenergie, die sich wiederum aus der Steigung der Regressionsgeraden durch diese Punkte ergibt. Als Basis dient zunächst die Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \tag{5.9}$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, k, wird hierbei durch die Wechselzahl ausgedrückt. A beschreibt in diesem Zusammenhang den sogenannten Frequenzfaktor (auch präexponentieller Faktor), der sich gemäß der Stoßtheorie aus dem Produkt von Stoßzahl und Orientierungsfaktor zusammensetzt und diejenige Rate widerspiegelt, bei der Teilchenkollisionen auftreten. Die Stoßzahl wiederum bestimmt die Anzahl der Teilchenstöße pro Zeit, der Orientierungsfaktor hingegen beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül für eine wirksame Kollision bereits richtig ausgerichtet ist und lässt damit die statistische Natur der Gasphasenreaktion einfließen.

Linearisieren der Gleichung 5.9 liefert durch Anwendung des natürlichen Logarithmus die folgende Be-

ziehung:

$$ln(k) = ln(A) - \left(\frac{E_A}{RT}\right). \tag{5.10}$$

In der oben genannten Geradengleichung stellt der Frequenzfaktor A den y-Achsenabschnitt dar und kann somit direkt abgelesen werden. Umgestellt ergibt sich die Aktivierungsenergie aus:

$$E_A = -ln\left(\frac{k}{A}\right)(RT) \tag{5.11}$$

Die Aktivierungsenergie $E_A$ liefert eine gute Referenz zur Vergleichbarkeit mit anderen in der Literatur und Industrie üblichen Katalysatorsystemen.

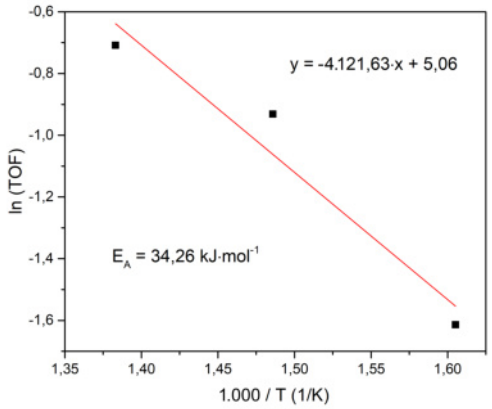



Abb. 5.65: Arrhenius-Plot zur Ermittlung der Aktivierungsenergie für das Katalysatorsystem 0S1 auf sintergebundenem $TiO_2$-Schaum (20 ppi), ermittelt für stöchiometrische Reaktionsbedingungen und Atmosphärendruck bei Temperaturen zwischen 350 und 450 °C.

Die Berechnungen erfolgten auf Basis der Daten in Kap. 5.7. Da für das 0S1-SiSiC-System keine ICP-OES-Messungen zur Bestimmung der Nickelbeladung durchgeführt wurden und sich eine Bestimmung der durchschnittlichen Partikelgrößen für das kommerzielle Katalysatorsystem Meth®134 aufgrund der komplexen Materialaufschlüsselung schwierig gestaltet, konnte eine Vergleichsrechnung nur für das oben genannte Katalysatorsystem dieser Arbeit vorgenommen werden. In Tab. 5.14 sind die Werte für den Katalysator 0S1 auf sintergebundenem $TiO_2$ für Temperaturen zwischen 350 °C und 450 °C gemäß Abb. 5.46 zusammengefasst und ordnen das Katalysatorsystem in die Literatur ein:

| **Katalysator** | **Ni-Anteil (wt.-%)** | **T (°C)** | **$p_{max}$ (bar)** | **$E_A$ $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$** | **Ref.** |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni/SiO_2$ | 60 | 280-400 | 30 | 55-58 | [257] |
| $Ni/Cr_2O_3$ | 62 | 160-180 | 1 | 86 | [258] |
| $Ni/Al_2O_3$ | 28 | 200-230 | 1 | 106 | [259] |
| $Ni/SiO_2$ | 3 | 227-327 | 0,16 | 94 | [39] |
| $Ni/SiO_2$ | 58 | 275-320 | 17 | 61 | [260] |
| $Ni/MgAl_2O_4$ | 15 | 160-180 | 10 | 240 | [70] |
| $Ni/Al_2O_3$ | n.a. | 260 | 9 | 83 | [261] |
| $Ni/La\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$ | 13,6 | 377-400 | 1 | 80 | [262] |
| $Ni/Al_2O_3$ | 14-88 | 300 | 1 | 79-86 | [263] |
| **$Ni/TiO_2$[1]** | **72** | **350-450** | **1** | **34** | **diese Arbeit** |

[1] 0S1 auf sintergebundenem $TiO_2$ (20 ppi)

Tab. 5.14: Verfügbare Aktivierungsenergien von Nickel-Katalysatoren für die $CO_2$-Methanisierung, sortiert nach Jahr der Veröffentlichung.

Auch wenn nicht genügend Daten zur Klassifizierung der in dieser Arbeit untersuchten alternativen Katalysatorsysteme vorliegen, so zeigt sich bereits nach erster Einschätzung, dass das System 0S1 auf $TiO_2$ mit den in der Literatur angegebenen Werten durchaus vergleichbar ist.

# 6 Fazit und Ausblick

Die Klimaschutzvorgaben des Pariser Abkommens sehen eine drastische Reduzierung der Treibhausgasemissionen in den kommenden Jahrzehnten vor. Um diese anspruchsvollen Ziele erreichen zu können, ist die Substitution fossiler Energieträger durch die Elektrifizierung sämtlicher Energiesektoren unumgänglich. Hierbei stellen die Energieeffizienz sowie das volatile Energiebereitstellungsprofil der Wind- und Solaranlagen eine beachtliche Herausforderung dar. Mit zunehmendem Voranschreiten der Energiewende und der schrittweisen Substitution der fossilen Brennstoffe durch erneuerbare Energien steigt die Notwendigkeit größerer Speicherkapazitäten an. Eine vielversprechende Option stellt in diesem Kontext das PtG-Verfahren dar, das die Konversion elektrischer Energie in stoffliche Energieträger wie $H_2$ oder flüssige Kohlenwasserstoffe nutzbar macht. Durch zusätzliche Nutzung von Klärgasen oder punktuellen $CO_2$-Quellen können in großskaligen Reaktoranlagen nach komplexer Aufbereitung Erdgassubstitute (SNG) in katalytischen Methanisierungsprozessen hergestellt werden, die nach Erfüllung zahlreicher Auflagen in die bestehende Erdgasinfrastruktur eingespeist werden können. Eine Versorgung mit $H_2$ kann aufgrund der fehlenden flächendeckenden Infrastruktur wie auch der fehlenden Speichermöglichkeiten gegenüber dieser Alternative nur mit exorbitantem Aufwand realisiert werden. Die Katalysatoruntersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden für konstante Lasten und gleichbleibende Gaszusammensetzungen durchgeführt und erlauben aus diesem Grund kein Urteil für die Eignung zur volatilen Energiespeichermöglichkeit. Daher müssen zukünftige Forschungsarbeiten den Herausforderungen des Lastwechselbetriebs und der Skalierbarkeit begegnen. Die Laborreaktoranlage zur Methanisierung wurde durch den Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik (LEUVT) der Universität Siegen realisiert und nahm in seiner Funktion bereits eine Schlüsselrolle für eine erste Evaluierung der in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren im Labormaßstab ein.

Die durchgeführten Untersuchungen dieser Arbeit stellen allenfalls nur eine Vorstufe in der angestrebten Entwicklung von kostengünstigen und gleichzeitig effizienten Katalysatoren für die Methansynthese im Rahmen des Power-to-Gas-Verfahrens dar. In umfangreichen Versuchsreihen konnte die Synthese wie auch der Betrieb von nanostrukturierten, nickelbasierten Katalysatoren auf Schaumkeramikbasis mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens eingehend untersucht und mit einem kommerziellen Kugelkatalysator verglichen werden. Zum Einsatz kamen vorwiegend Keramiksubstrate, bestehend aus $TiO_2$, SiSiC oder $Al_2O_3$, die per Tauchbeschichter mit einer nickelbasierten Sol-Gel-Suspension überzogen wurden. Diese Beschichtung liefert nach Kalzination die nötige Nanostruktur und erforderliche spezifische Oberfläche für den katalytischen Einsatz im Reaktor. Zur Aktivierung des Katalysators müssen die aufgebrachten Nickelphasen mit $H_2$ zu elementarem Nickel reduziert werden; dieser Prozess findet ebenfalls im Methanisierungsreaktor bei vordefinierten Bedingungen statt. Nickel als Katalysatormaterial hat sich bereits in zahlreichen Forschungsarbeiten und in seiner Anwendung im industriellen Kontext bewährt und besticht aufgrund seines hervorragenden Preis-/Leistungs-Verhältnisses, gekoppelt mit einer hohen Methanselektivität, gegenüber metallischen Alternativen.

In einem ersten Schritt wurde eine Synthese der katalytischen Komponente $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$ angestrebt, die sich bereits bei der Dampfreformierung von Teeren aus der Biomassevergasung bewährt hat. Trotz vielversprechender geometrischer Eigenschaften kann aufgrund des salzartigen Charakters der Oxyboratphase keine Aktivität für die Methanisierungsreaktion beobachtet werden, sämtliche Aktivierungsversuche in $H_2$-Atmosphäre scheiterten, da die hohe Phasenstabilität keine Reduktion zu elementarem Nickel

zulässt. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde auf den Zusatz des oben genannten Strukturpromotors verzichtet, um das Ni-$TiO_2$-Katalysatorsystem aktivieren zu können. Hierbei wurde der Einsatz alternativer Additive und Stabilisatoren erwogen, um die katalytische Leistung zu verbessern.

Die Ergebnisse dieser Studien belegen das große Potential von Keramikschwämmen mit oberflächlich aufgebrachter Katalysatoraktivschicht auf Nickelbasis für den Methanisierungsprozess und bieten eine solide Grundlage für weitere Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.

Trotz der durchgehend niedrigen BET-Oberflächen im Bereich bis maximal 3 $m^2\ g^{-1}$ und bereits hoher durchschnittlicher Partikelgrößen von 30 nm, die zunächst keine hohen Katalysatorleistungen erwarten lassen, konnten wettbewerbsfähige Katalysatorsysteme hergestellt werden, die nur geringe Umsatz- und Selektivitätsdefizite gegenüber den gängigen Industriestandards aufweisen. Die katalytische Aktivkomponente auf sintergebundenen $TiO_2$-Keramikschwämmen ist für über 120 h stabil und kann Methanproduktivitäten in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts bei moderaten Heiztemperaturen von 400 °C verbuchen. Die höchsten $CO_2$-Umsätze und $CH_4$-Selektivitäten konnten durch eine Basisnickelsuspension ohne Additive auf binderfreien $TiO_2$-Schwämmen realisiert werden. Die Bindung des Schwammsubstrats aus dem Keramikschlicker wurde durch geeignete Sinterprozesse der Firma Drache erzielt. Für die Kalzination erwies sich eine Temperatur von 750 °C bei einer linearen Rampe von 15 °C/min als äußerst vorteilhaft.

Jedoch sind wie erwähnt weiterführende Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet notwendig, um die Lücke zwischen den in der Literatur wie auch Industrie üblichen katalytischen Aktivitäten und den in dieser Arbeit erzielten Leistungen zu schließen, zumal die Katalysatoren überwiegend bei stöchiometrischen Bedingungen unter Umgebungsdruck betrieben wurden. Diese beinhalten im Wesentlichen neben der Untersuchung weiterer Promotoren zur gezielten Beeinflussung der Partikelgrößen die Erwägung alternativer Schaumkeramiksubstrate wie auch katalytischer Materialien, die die Chemisorptionseigenschaften verbessern können. Für künftige Forschungsarbeiten muss zudem ein Weg gefunden werden, die spezifische Oberfläche der hier entwickelten Katalysatorsysteme zu erhöhen, da weder mit $N_2$- noch mit Kr-Sorptionsmessungen mit der Literatur vergleichbare BET-Oberflächengrößen nachgewiesen werden konnten. Unter diesem Aspekt ist eine Vergleichbarkeit zu anderen Katalysatorsystemen erschwert.

Eine wichtige Stellschraube im Rahmen der Entwicklungsarbeit stellt das Wärmemanagement der Katalysatoren dar, dem aufgrund der hohen Exothermie der Methanisierungsreaktion eine zentrale Bedeutung zukommt. Durch die gute Temperaturbeständigkeit der keramischen Schwämme können diese neben ihrer katalytischen Wirkung entscheidend zur Wärmekontrolle innerhalb der Reaktoren beitragen. Hier sticht besonders der Katalysatorträger auf SiSiC-Basis hervor, der aufgrund seiner hohen Feststoffwärmeleitfähigkeit bei niedriger Porendichte für eine besonders gute Wärmeabfuhr sorgt. Hier kommt es jedoch, wie auch bei Festbettreaktoren üblich, zum Wärmestau am Rand der Katalysatorpackung. Demgegenüber weisen $TiO_2$-Schaumkeramiken zwar höhere Gesamttemperaturen auf, die auf eine höhere Wärmespeicherfähigkeit schließen lassen, allerdings gehen diese einher mit einer Homogenisierung des Wärmeprofils und Verlagerung des Temperatur-Hot-Spots ins Packungsinnere wie auch mit Einbußen in der Katalysatorleistung gegenüber der SiSiC-Alternative.

Die hohen Reaktortemperaturen erfordern ein sensibles Wärmemanagement und aufgrund des steifen Aufbaus wie auch der Sprödigkeit der Keramikschwämme können die vorherrschenden Temperaturen nur an zwei Stellen (am Umfang und im Zentrum) des Katalysatorträgers gemessen werden. Dadurch

kommt es neben großen Ungenauigkeiten auch zu Schwierigkeiten in der Temperaturkontrolle, die eine genaue Beobachtung des Temperaturverlaufs während der Versuchsführung erforderlich machen.

Hier bietet sich zukünftig der Einsatz von Wärmetransportsimulationen an, um das Verhalten der Keramikschwämme besser vorhersagen und diese gezielt auf das Reaktoranwendungsfeld und -betriebsbedingungen zuschneiden zu können. Hierzu ist im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 2080 die Implementierung der kohärenten Anti-Stokes-Ramanspektroskopie (CARS) geplant, die als berührungslose Methode die Identifizierung lokaler Temperatur- und Multikompontenverteilungen, insbesondere der Edukt- und Produktgase, erlaubt. Die Analyse dieser Messdaten ermöglicht den Aufbau komplexerer Wärme- und Stofftransportmodelle, die auch die Reaktionskinetik modellhaft abzubilden vermögen.

Aufbauend auf den vorhandenen Erfahrungen aus dem Betrieb der Laboranlage ist als nächster Entwicklungsschritt der Bau einer Versuchsanlage im Containermaßstab angedacht (Forschungsnetzwerk Bioenergie 2021). Dabei ist der Einsatz von direktem Klärgas in einer zweistufigen Methanisierungsanlage zu Demonstrationszwecken geplant, die im Zuge eines Upscalings einspeisefähiges Gas bei einem beständigen Langzeitbetrieb von mehr als 1.000 h ohne nennenswerte Deaktivierungserscheinungen umsetzen kann.

# Literaturverzeichnis


[1] P. R. Shukla u. a. *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, UK und New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2022. *https://doi.org/10.1017/9781009157926*. *https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-cycle/*.

[2] W. J. Lee u. a. "Recent trend in thermal catalytic low temperature $CO_2$ methanation: A critical review". In: *Catalysis Today* 368 (2020), S. 2–19.

[3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. *Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG)*. 2019. *https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Navigation/DE/Recht-Politik/Das_EEG/DatenFakten/daten-und-fakten.html* (besucht am 05. 12. 2023).

[4] M. Sterner, M. Jentsch und U. Holzhammer. *Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes - Energy-economic and ecological evaluation of a windgas offer (Power-to-Gas)*. Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES), Feb. 2011. *https://doi.org/10.13140/RG.2.2.25093.68328*.

[5] M. Sterner und I. Stadler. *Energiespeicher – Bedarf, Technologien, Integration*. Springer Vieweg, 2014.

[6] M. Specht u. a. "Speicherung von Bioenergie und erneuerbarem Strom im Erdgasnetz". In: *Erdöl Erdgas Kohle* 126(10) (2010), S. 342–346.

[7] F. Ausfelder und H. Dura. *2. Roadmap des Kopernikus-Projektes "Power-to-X Flexible Nutzung erneuerbarer Ressourcen (P2X)*. FKZ: 03SFK2WO (DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.): Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), 2019.

[8] M. Götz u. a. "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review". In: *Renewable Energy* 85 (2016), S. 1371–1390. ISSN: 0960-1481. *https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066*.

[9] T. Schaaf, M. Götz, F. Graf, M. Henel und R. Tichler. *Technoökonomische Studie von PtG-Konzepten (Teilprojekt C)*. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. (DVGW), 2014.

[10] M. Gruber. *Detaillierte Untersuchung des Wärme- und Stofftransports in einem Festbett-Methanisierungsreaktor für Power-to-Gas Anwendungen*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2020.

[11] T. Stiegler, K. Meltzer, A. Tremel, M. Baldauf, P. Wasserscheid und J. Albert. "Development of a Structured Reactor System for $CO_2$ Methanation under Dynamic Operating Conditions". In: *Energy Technology* (2019).

[12] Deutsche Energie-Agentur (dena). *Power-to-Gas*. Nov. 2017. *https://www.powertogas.info/* (besucht am 05. 12. 2023).

[13] S. Ewald, F. Koschany, D. Schlereth, M. Wolf und O. Hinrichsen. "Katalyse und Reaktionstechnik: Power-to-Gas". In: *Chemie in unserer Zeit* 49 (2015), S. 270–278.

[14] Vattenfall. *Glossar Energie*. 2023. *https://www.vattenfall.de/glossar/power-to-gas* (besucht am 05. 12. 2023).

[15] Interconnector GmbH. *Power-to-Gas*. 2020. *https://www.interconnector.de/wissen/power-to-gas/* (besucht am 05. 12. 2023).

[16] Deutscher Bundestag. *Aktueller Begriff - Power to Gas*. Dez. 2012. *https://www.bundestag.de/resource/blob/192428/c2cf809dd7287c6e8096c23caee03210/power_to_gas-data.pdf* (besucht am 05. 12. 2023).

[17] J. Schmid u. a. *Energiekonzept 2050 - Eine Vision für ein nachhaltiges Energiekonzept auf Basis von Energieeffizienz und 100 % erneuerbaren Energien*. Berlin: Forschungsverbund Erneuerbare Energien, 2010. *https://www.fvee.de/publikationen/energiekonzept-2050/* (besucht am 05. 12. 2023).

[18] P. Biegger. "Keramische Wabenkatalysatoren zur chemischen Methanisierung von $CO_2$". Veröffentlicht am 25.10.2017. Diss. Montanuniversität Leoben.

[19] M. Schmidt, S. Schwarz, B. Stürmer, L. Wagner und U. Zuberbühler. *Technologiebericht 4.2a Power-to-gas (Methanisierung chemisch-katalytisch) innerhalb des Forschungsprojekts TF_Energiewende*. 2018.

[20] 2G Energy AG. *Das Rückgrat der Energiewende*. 2023. *https://2-g.com/de/innovation-und-wissen/energieversorgung-der-zukunft* (besucht am 05. 12. 2023).

[21] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK). *Was ist eigentlich "Demand Side Management"?* 2017. *https://www.bmwk-energiewende.de/EWD/Redaktion/Newsletter/2017/01/Meldung/direkt-erklaert.html* (besucht am 05. 12. 2023).

[22] M. Götz, R. Reimert, D. Buchholz und S. Bajohr. "Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation". In: Bd. 2. März 2011.

[23] DVGW. *Der Wert der Gasnetzinfrastruktur - Ein Diskussionsbeitrag*. März 2023. *https://www.dvgw.de/medien/dvgw/leistungen/publikationen/transformation-gasnetze-dvgw-diskussionsbeitrag.pdf* (besucht am 05. 12. 2023).

[24] FNB Gas. *Wasserstoffbericht*. März 2023. *https://fnb-gas.de/wp-content/uploads/2022/08/2022-09-01_FNB-Gas_Wasserstoffbericht.pdf* (besucht am 05. 12. 2023).

[25] DVGW. *Pressemitteilung: „Erstmals 20 Prozent Wasserstoff im deutschen Gasnetz"*. Okt. 2021. *https://www.dvgw.de/der-dvgw/aktuelles/presse/presseinformationen/dvgw-presseinformation-vom-28102021-start-h2-beimischung-in-gasnetze* (besucht am 05. 12. 2023).

[26] Deutscher Bundestag. *Sachstand - Grenzwerte für Wasserstoff ($H_2$) in der Erdgasinfrastruktur*. 2019. *https://www.bundestag.de/resource/blob/646488/a89bbd41acf3b90f8a5fbfbcb8616df4/WD-8-066-19-pdf-data.pdf* (besucht am 05. 12. 2023).

[27] Q. Xue, M. Wu, Z. Cheng und P. Jena. "Co-mixing Hydrogen and Methane May Double the Energy Storage Capacity". In: *Journal of Materials Chemistry A* 6 (März 2018). *https://doi.org/10.1039/C8TA01909F*.

[28] G. Müller-Syring, M. Henel, W. Köppel, H. Mlaker, M. Sterner und T. Höcher. *Management Summary - Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz: Studie*. Bonn: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V (DVGW), 19. Feb. 2013.

[29] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen und A. J. Vorholt. “Einführung in die Technische Chemie”. In: Springer Spektrum, 2. Auflage, 2017. ISBN: 978-3-662-52856-3.

[30] C. Vogt, M. Monai, G. J. Kramer und B. M. Weckhuysen. “The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space”. In: *Nature Catalysis* 2 (2019), S. 188–197.

[31] T. Burger, P. J. Donaubauer und O. Hinrichsen. “On the kinetics of the co-methanation of CO and $CO_2$ on a co-precipitated Ni-Al catalyst”. In: *Applied Catalysis B-environmental* 282 (2021), S. 119408.

[32] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer und S. Biollaz. “Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009”. In: *Fuel* 89 (2010), S. 1763–1783.

[33] J. Bremer und K. Sundmacher. “Operation range extension via hot-spot control for catalytic CO2 methanation reactors”. In: *Reaction Chemistry & Engineering* (2019).

[34] P. Sabatier und J. Senderens. “New synthesis of methane”. In: *C.R. Acad. Sci. Paris* 134 (1902), S. 514–516.

[35] K. Stangeland, D. Y. Kalai, H. Li und Z. Yu. “Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on $CO_2$ methanation”. In: *Applied Energy* 227 (2017), S. 206–212.

[36] E. Zağli und J. L. Falconer. “Carbon dioxide adsorption and methanation on ruthenium”. In: *Journal of Catalysis* 69.1 (1981), S. 1–8. ISSN: 0021-9517. *https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90122-6*.

[37] Sophiana, Intan Clarissa, Adhi, Tri Partono und Budhi, Yogi Wibisono. “Simulation of Dry Reforming of Methane to Form Synthesis Gas as Feed Stock for Acetic Acid Production”. In: *MATEC Web Conf.* 333 (2021), S. 06002. *https://doi.org/10.1051/matecconf/202133306002*.

[38] G. A. Mills und F. W. Steffgen. “Catalytic Methanation”. In: *Catalysis Reviews* 8.1 (1974), S. 159–210. *https://doi.org/10.1080/01614947408071860*.

[39] G. D. Weatherbee und C. H. Bartholomew. “Hydrogenation of CO2 on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of $CO_2$ hydrogenation on nickel”. In: *Journal of Catalysis* 77.2 (1982), S. 460–472. ISSN: 0021-9517. *https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90186-5*.

[40] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda und R. Kikuchi. “Ni/$CeO_2$ catalysts with high $CO_2$ methanation activity and high $CH_4$ selectivity at low temperatures”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.7 (2012). XII International Symposium on Polymer Electrolytes: New Materials for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, S. 5527–5531. ISSN: 0360-3199. *https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.122*.

[41] S.-i. Fujita, M. Nakamura, T. Doi und N. Takezawa. “Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts”. In: *Applied Catalysis A: General* 104.1 (1993), S. 87–100. ISSN: 0926-860X. *https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80212-9*.

[42] P. Bothra, G. Periyasamy und S. K. Pati. “Methane formation from the hydrogenation of carbon dioxide on Ni(110) surface – a density functional theoretical study”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (15 2013), S. 5701–5706. *https://doi.org/10.1039/C3CP44495C*.

[43] L. E. Cratty und W. W. Russell. “Nickel, Copper and Some of their Alloys as Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide[1]”. In: *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958), S. 767–773.

[44] H. Inoue und M. Funakoshi. “Kinetics of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide”. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 17 (1984), S. 602–610.

[45] T. Kai, T. Takahashi und S. Furusaki. “Kinetics of the methanation of carbon dioxide over a supported $NiLa_2O_3$ catalyst”. In: *Canadian Journal of Chemical Engineering* 66 (1988), S. 343–347.

[46] Y. Traa und J. Weitkamp. “Kinetik der Methanisierung von Kohlendioxid an Ruthenium auf Titandioxid”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 70 (1998), S. 1428–1430.

[47] A. L. Lapidus, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, L. A. Tishkova, Y. A. Agafonov und T. N. Myshenkova. “The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts”. In: *Petroleum Chemistry* 47 (2007), S. 75–82.

[48] W. Wei und J. Gong. “Methanation of carbon dioxide: an overview”. In: *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 5 (2011), S. 2–10.

[49] J. Ren, H. Guo, J. Yang, Z. Qin, J. Lin und Z. Li. “Insights into the mechanisms of $CO_2$ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory”. In: *Applied Surface Science* 351 (2015), S. 504–516.

[50] M. Marwood, R. Doepper und A. Renken. “In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of $CO_2$”. In: *Applied Catalysis A: General* 151.1 (1997). Transient Kinetics, S. 223–246. ISSN: 0926-860X. *https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00267-0*.

[51] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. *Technische Regel - Arbeitsblatt - DVGW G 260 (A)*. Bonn, Sep. 2021. *https://shop.wvgw.de/leseprobe/510700_lp_G_260_2021_09.pdf* (besucht am 05. 12. 2023).

[52] W. Reschetilowski. *Einführung in die heterogene Katalyse*. Springer Spektrum, 2015. ISBN: 978-3-662-46983-5. *https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-46984-2*.

[53] J. H. (editor). *Technische Katalyse*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2008. ISBN: 978-3-527-62482-9. *https://doi.org/10.1002/9783527624829*.

[54] J. Weitkamp, R. G. ( Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa und A. Oberholz). *Katalyse; in: Chemische Technik - Methodische Grundlagen (Band 1)*. WILEY-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, 5. Auflage, 2004. *https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite.200590912* (besucht am 05. 12. 2023).

[55] J. Draxler und M. Siebenhofer. *Verfahrenstechnik in Beispielen: Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege (Lehrbuch)*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014. ISBN: 3-658-02739-8.

[56] K. Hertwig und L. Martens. *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. München und Wien: Oldenbourg, 2007. ISBN: 3-486-57798-0.

[57] National Institute of Standards and Technology. *NIST Chemistry WebBook*. *https://doi.org/10.18434/T4D303*. *http://webbook.nist.gov/chemistry/* (besucht am 05. 12. 2023).

[58] J. Gao u. a. “A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas”. In: *RSC Adv.* 2 (6 2012), S. 2358–2368. *https://doi.org/10.1039/C2RA00632D*.

[59] F. Rachow. “Prozessoptimierung für die Methanisierung von $CO_2$”. Veröffentlicht am 29.05.2017. Diss. Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg.

[60] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong und F. Su. “Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas”. In: *RSC Adv.* 5 (29 2015), S. 22759–22776. *https://doi.org/10.1039/C4RA16114A*.

[61] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro und P. Antonucci. “Supported Catalysts for $CO_2$ Methanation: A Review”. In: *Catalysts* 7.2 (2017). ISSN: 2073-4344. *https://www.mdpi.com/2073-4344/7/2/59*.

[62] S. Rönsch u. a. “Review on methanation – From fundamentals to current projects”. In: *Fuel* 166 (2016), S. 276–296. ISSN: 0016-2361. *https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111*.

[63] K. Hedden. *Gleichzeitige Konvertierung und Methanisierung CO-reicher Gase*. Forschungsbericht T 86-044. Karlsruhe: Universität Karlsruhe (TH): DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, 1986.

[64] C. K. Vance und C. H. Bartholomew. *Hydrogenation of carbon dioxide on group VIII metals. Part 3. Effects of support on activity / selectivity and adsorption properties of nickel*. 1983.

[65] E. Dace, J. Rusanova, J. Gusca und D. Blumberga. “Selecting a Catalyst for Methanation Process: Technical and Economic Performance Based TOPSIS Analysis”. In: In Ron Zerenhoven, editor, *ECOS 2014 - Conference Proceedings*, volume 1 of 3. 2014.

[66] T. Bligaard, J. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. Christensen und J. Sehested. “The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis”. In: *J. Catal.* 224 (2004), S. 206–217.

[67] L. Seglin, R. Geosits, B. R. Franko und G. Gruber. “Survey of Methanation Chemistry and Processes”. In: *Advances in Chemistry* 146 (1975), S. 1–30. ISSN: 9780841202443. *https://doi.org/10.1021/ba-1975-0146.ch001*.

[68] M. A. Vannice. “The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen”. In: *Catalysis Reviews* 14.1 (1976), S. 153–191. *https://doi.org/10.1080/03602457608073410*.

[69] D. Stolčić. “Sauerstoff- und Stickstoff-Chemisorption an Metallclustern”. Diss. Universität Konstanz, 2003.

[70] J. Xu und G. F. Froment. “Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics”. In: *AIChE* 35.1 (1989), S. 88–96. *https://doi.org/10.1002/aic.690350109*.

[71] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei und S. Kawi. “A review of recent catalyst advances in $CO_2$ methanation processes”. In: *Catal. Today* 356 (2020), S. 471–489. *https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023*.

[72] M. Aziz, A. Jalil, S. Triwahyono und A. Ahmad. “$CO_2$ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects”. In: *Green Chem.* 17.5 (2015), S. 2647–2663. *https://doi.org/10.1039/C5GC00119F*.

[73] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong und F. Su. “Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas”. In: *RSC Adv.* 5.29 (2015), S. 22759–22776. *https://doi.org/10.1039/C4RA16114A*.

[74] M. Younas, L. Loong Kong, M. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad und S. Sethupathi. “Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of $CO_2$”. In: *Energy Amp.* 30 (2016), S. 8815–8831. *https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01723*.

[75] K. Jalama. “Carbon dioxide hydrogenation over nickel-, ruthenium-, and copper-based catalysts: Review of kinetics and mechanism”. In: *Catal. Rev.* 59.2 (2017), S. 95–164. *https://doi.org/10.1080/01614940.2017.1316172*.

[76] G. D.Weatherbee und C. H. Bartholomew. “Hydrogenation of $CO_2$ on group VIII metals: IV Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru”. In: *Journal of Catalysis* 87.2 (1984), S. 352–362. *https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90196-9*.

[77] H. Muroyama u. a. “Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides”. In: *Catalytic $CO_2$ conversion processes to fuels and other small molecules* 343 (2016), S. 178–184. *https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.018*.

[78] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland und H. Metiu. “$CO_2$ methanation on Ru-doped ceria”. In: *Journal of Catalysis* 278.2 (2010), S. 297–309.

[79] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri und G. Busca. “A study of the methanation of carbon dioxide on $Ni/Al_2O_3$ catalysts at atmospheric pressure”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.22 (2010), S. 11557–11565. *https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05*.

[80] A. Karelovic und P. Ruiz. “Mechanistic study of low temperature $CO_2$ methanation over $Rh/TiO_2$ catalysts”. In: *Journal of Catalysis* 301 (2013), S. 141–153. *https://doi.org/doi:10.1016/j.jcat.2013.02.009*.

[81] J.-N. Park und E. W. McFarland. “A highly dispersed $Pd–Mg/SiO_2$ catalyst active for methanation of $CO_2$”. In: *Journal of Catalysis* 266.1 (2009), S. 141–153. *https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.05.018*.

[82] Z. Pan und D. B. Bukur. “Fischer-Tropsch synthesis on Co/ZnO catalyst-Effect of pretreatment procedure”. In: *Applied Catalysis A: General* 404.1-2 (2011), S. 74–80. *https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.012*.

[83] Y. Zeng, H. Ma, H. Zhang, W. Ying und D. Fang. “Highly efficient $NiAl_2O_4$-free $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalysts prepared by solution combustion method for CO methanation”. In: *Fuel* 137 (2014), S. 155–163.

[84] J. Barrientos, M. Lualdi, M. Boutonnet und S. Jaras. “Deactivation of supported nickel catalysts during CO methanation”. In: *Appl. Catal., A* 486 (2014), S. 143–149.

[85] C.-W. Hu, J. Yao, H.-Q. Yang, Y. Chen und A.-M. Tian. “On the Inhomogeneity of Low Nickel Loading Methanation Catalyst”. In: *J. Catal.* 166 (1996), S. 1–7.

[86] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan und C.-j. Liu. “Effect of the structure of $Ni/TiO_2$ catalyst on $CO_2$ methanation”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.47 (2016), S. 22017–22025. ISSN: 0360-3199. *https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.093*.

[87] J. Martins u. a. “$CO_2$ hydrogenation with shape-controlled Pd nanoparticles embedded in mesoporous silica: Elucidating stability and selectivity issues”. In: *Catal. Commun.* 58 (2015), S. 11–15.

[88] Z. Qin, J. Ren, M. Miao, Z. Li, J. Lin und K. Xie. “The catalytic methanation of coke oven gas over Ni-Ce/$Al_2O_3$ catalysts prepared by microwave heating: Effect of amorphous NiO formation”. In: *Appl. Catal. B* 164 (2015), S. 18–30.

[89] A. E. Aksoylu, A. N. Akin, Z. Önsan und D. L. Trimm. “Structure/activity relationships in coprecipitated nickel-alumina catalysts using $CO_2$ adsorption and methanation”. In: *Applied Catalysis A: General* 145.1 (1996), S. 185–193. ISSN: 0926-860X. *https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00143-3*.

[90] Z. Zhang u. a. “Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/$\gamma$–$Al_2O_3$ catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of $CO_2$”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.18 (2019), S. 9291–9306. ISSN: 0360-3199. *https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.129*.

[91] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe und A. Taguchi. “$CO_2$ methanation property of Ru nanoparticle-loaded $TiO_2$ prepared by a polygonal barrel-sputtering method”. In: *Energy Environ. Sci.* 2 (3 2009), S. 315–321. *https://doi.org/10.1039/B817740F*.

[92] B.-U. Battulga, T. Bold und E. Byambajav. “Effect of Fe and Co promoters on CO methanation activity of nickel catalyst prepared by impregnation – co-precipitation method”. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 18 (2020). *https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0076*.

[93] A. K. Tuxen u. a. “Size-dependent dissociation of carbon monoxide on cobalt nanoparticles”. In: *Journal of the American Chemical Society* 135.6 (2013), S. 2273–8.

[94] S. Hwang u. a. “Hydrogenation of carbon monoxide to methane over mesoporous nickel-M-alumina (M = Fe, Ni, Co, Ce, and La) xerogel catalysts”. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012), S. 243–248.

[95] S. Hwang u. a. “Methanation of Carbon Dioxide Over Mesoporous Nickel–M–Alumina (M = Fe, Zr, Ni, Y, and Mg) Xerogel Catalysts: Effect of Second Metal”. In: *Catalysis Letters* 142 (2012), S. 860–868.

[96] H. X. Lu u. a. “Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on $ZrO_2$ modified mesoporous clays for CO and $CO_2$ methanation”. In: *Fuel* 183 (2016), S. 335–344.

[97] I. Iglesias, A. Quindimil, F. Mariño, U. De-La-Torre und J. R. González-Velasco. “Zr promotion effect in $CO_2$ methanation over ceria supported nickel catalysts”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.3 (2019), S. 1710–1719. ISSN: 0360-3199. *https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.059*.

[98] E. Nikolla, A. Holewinski, J. W. Schwank und S. Linic. “Controlling carbon surface chemistry by alloying: carbon tolerant reforming catalyst”. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 35 (2006), S. 11354–11355.

[99] J. Lu u. a. “Coking- and Sintering-Resistant Palladium Catalysts Achieved Through Atomic Layer Deposition”. In: *Science* 335 (2012), S. 1205–1208.

[100] S. Yao, C. Yang, Y. Tan und Y. Han. “Deactivation and regeneration of an activated carbon-supported nickel catalyst for methanol carbonylation in the vapor phase”. In: *Catalysis Communications* 9.11 (2008), S. 2107–2111. ISSN: 1566-7367. *https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.04.002*.

[101] J. Barrientos, M. Lualdi, M. Boutonnet und S. Järås. “Deactivation of supported nickel catalysts during CO methanation”. In: *Applied Catalysis A: General* 486 (2014), S. 143–149. ISSN: 0926-860X. *https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.021*.

[102] A. Moeller und C. H. Bartholomew. “Deactivation by carbon of nickel, nickel-ruthenium, and nickel-molybdenum methanation catalysts”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 21 (1982), S. 390–397.

[103] C. Mirodatos, H. Praliaud und M. Primet. “Deactivation of nickel-based catalysts during CO methanation and disproportionation”. In: *Journal of Catalysis* 107.2 (1987), S. 275–287. ISSN: 0021-9517. *https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90294-6*.

[104] T. Inui, T. Hagiwara und Y. Takegami. “Prevention of catalyst deactivation caused by coke formation in the methanation of carbon oxides”. In: *Fuel* 61 (1982), S. 537–541.

[105] J. Sehested, J. Gelten, I. N. Remediakis, H. S. Bengaard und J. K. Nørskov. “Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures”. In: *Journal of Catalysis* 223 (2004), S. 432–443.

[106] H. H. Gierlich, M. I. Fremery, A. Skov und J. R. Rostrup-Nielsen. “Deactivation Phenomena of a Ni-based Catalyst for High Temperature Methanation”. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* 6 (1980), S. 459–469.

[107] C. H. Bartholomew. “Mechanisms of catalyst deactivation”. In: *Applied Catalysis A-general* 212 (2001), S. 17–60.

[108] J. C. Navarro, M. Á. Centeno, Ó. H. Laguna und J. A. Odriozola. “Policies and Motivations for the $CO_2$ Valorization through the Sabatier Reaction Using Structured Catalysts. A Review of the Most Recent Advances”. In: *Catalysts* (2018).

[109] C. Yuan, N. Yao, X. Wang, J. Wang, D. Lv und X. Li. “The $SiO_2$ supported bimetallic Ni–Ru particles: A good sulfur-tolerant catalyst for methanation reaction”. In: *Chemical Engineering Journal* 260 (2015), S. 1–10.

[110] E. Gross und G. A. Somorjai. “Molecular catalysis science: Nanoparticle synthesis and instrument development for studies under reaction conditions”. In: *Journal of Catalysis* 328 (2015). Special Issue: The Impact of Haldor Topsøe on Catalysis, S. 91–101. ISSN: 0021-9517. *https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.031*.

[111] N. K. Sharma, H. Ojha, A. Bharadwaj, D. P. Pathak und R. K. Sharma. “Preparation and catalytic applications of nanomaterials: a review”. In: *RSC Advances* 5 (2015), S. 53381–53403.

[112] V. Habibpour u. a. “Novel Powder-Supported Size-Selected Clusters for Heterogeneous Catalysis under Realistic Reaction Conditions”. In: *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), S. 26295–26299.

[113] G. P. van Klink, H. P. Dijkstra und G. van Koten. “Recyclable nanosize homogeneous catalysts”. In: *Comptes Rendus Chimie* 6.8 (2003), S. 1079–1085. ISSN: 1631-0748. *https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.07.009*.

[114] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen und F. Kapteijn. “Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?” In: *Applied Catalysis A-general* 212 (2001), S. 3–16.

[115] A. Kiani, L. Dubois, R. Chauvy, R. Lippi und R. Daiyan. “Renewable Methane Production”. In: *In: Professor Vladimir Strezov, editor/s. Encyclopedia of Sustainable Technologies. Elsevier* (2022), S. 1–18. *https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90386-8.00040-1*.

[116] J. B. Brotons. “Deactivation on methanation catalysts”. Veröffentlicht im Juni 2012. Diss. KTH – Royal Institute of Technology, Schweden.

[117] T. Nguyen, L. Wissing und M. S. Skjøth-Rasmussen. “High temperature methanation: Catalyst considerations”. In: *Catalysis Today* 215 (2013), S. 233–238.

[118] R. Horn. *Reaktoren für Fluid-Feststoff-Reaktionen: Festbettreaktoren. In: Reschetilowski, W. (eds) Handbuch Chemische Reaktoren*. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2019.

[119] G. Eigenberger und W. Ruppel. *Catalytic Fixed-Bed Reactors. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, 2012. *https://doi.org/10.1002/14356007.b04_199.pub2*.

[120] U. S. D. of Energy. *Practical experience gained during the first twenty years of operation of the great plains gasification plant and implications for future projects*. 2006. *https://docplayer.net/21878930-Practical-experience-gained-during-the-first-twenty-years-of-operation-of-the-great-plains-gasification-plant-and-implications-for-future-projects.html* (besucht am 05. 12. 2023).

[121] E. Giglio u. a. “Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57 (2018), S. 4007–4018.

[122] G. F. Froment. “FIXED BED CATALYTIC REACTORS—CURRENT DESIGN STATUS”. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 59 (1967), S. 18–27.

[123] X. Guo, Y. Sun, R. Li und F. Yang. “Experimental investigations on temperature variation and inhomogeneity in a packed bed CLC reactor of large particles and low aspect ratio”. In: *Chemical Engineering Science* 107 (2014), S. 266–276.

[124] S. Rönsch und A. Ortwein. “Methanisierung von Synthesegasen – Grundlagen und Verfahrensentwicklungen”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), S. 1200–1208.

[125] J. Witte, A. S. Calbry-Muzyka, T. Wieseler, P. Hottinger, S. Biollaz und T. J. Schildhauer. “Demonstrating direct methanation of real biogas in a fluidised bed reactor”. In: *Applied Energy* (2019).

[126] S. Bajohr, M. Götz, F. Graf und T. Kolb. “Dreiphasen-Methanisierung als innovatives Element der PtG-Prozesskette”. In: 2012.

[127] D. Blum, M. B. Sherwin und M. E. Frank. “Liquid phase methanation of high concentration CO synthesis gas”. In: 1974.

[128] M. Held, D. Schollenberger, S. Sauerschell, S. Bajohr und T. Kolb. “Power-to-Gas: $CO_2$ Methanation Concepts for SNG Production at the Engler-Bunte-Institut”. In: *Chemie Ingenieur Technik* (2020).

[129] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth und J. Weitkamp. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, 2008. ISBN: 978-3527312412.

[130] F. C. Patcas, G. I. Garrido und B. Kraushaar-Czarnetzki. “CO oxidation over structured carriers : A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads”. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), S. 3984–3990.

[131] J. Pérez–Ramírez. “Zeolite nanosystems: Imagination has no limits.” In: *Nature chemistry* 4 4 (2012), S. 250–1.

[132] E. M. Flanigen, R. W. Broach und S. T. Wilson. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Edited by Santi Kulprathipanja*. WILEY-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, Weinheim, 2010. ISBN: 978-3527629565.

[133] D. Verboekend, G. Vilé und J. Pérez–Ramírez. “Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies”. In: *Advanced Functional Materials* 22 (2012). *https://doi.org/10.1002/adfm.201102411*.

[134] J. Pérez–Ramírez u. a. “Expanding the Horizons of Hierarchical Zeolites: Beyond Laboratory Curiosity towards Industrial Realization”. In: *ChemCatChem* 3 (2011).

[135] N.-L. Michels u. a. “Hierarchically Structured Zeolite Bodies: Assembling Micro-, Meso-, and Macroporosity Levels in Complex Materials with Enhanced Properties”. In: *Advanced Functional Materials* 22 (2012), S. 2509–2518.

[136] A. J. Smith und M. S. Wainwright. “Skeletal Metal Catalysts”. In: 2008. *https://doi.org/10.1002/9783527610044.HETCAT0007*.

[137] C. Renz. “Strukturierte Raney-Cu-Katalysatoren für den Einsatz in der Methanolsynthese”. Diss. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2021.

[138] R. Murray. “Method of preparing catalytic material”. In: Patent 1563587A. 1925. *https://doi.org/10.1149/1.1492288*.

[139] K. Sieradzki, N. Dimitrov, D. Movrin, C. McCall, N. Vasiljevic und J. Erlebacher. “The Dealloying Critical Potential”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002). *https://doi.org/10.1149/1.1492288*.

[140] H. Stuhler. *Starke Leichtgewichte, Von der Luft in der Keramik zum High-Tech-Werkstoff. In: Technische Keramik in der Praxis – Seminarreihe*. Verband der Keramischen Industrie, Fahner Druck GmbH, Lauf, 2001, S. 175–207. *http://www.keramverband.de/keramik/pdf/01/2001kap5.pdf*.

[141] M. Tomita und S. Takagi. “US Patent 4540535 A”. In: 1985.

[142] W. Hermanski. “Patent: DE 40 29 383 A1”. In: 1990.

[143] A. Reitzmann, F. Patcas und B. Kraushaar-Czarnetzki. “Keramische Schwämme – Anwendungspotenzial monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen”. In: *Chem-Ing-Tech* 78 (2006), S. 885–898. *https://doi.org/10.1002/cite.200600029*.

[144] K. Tang, Y. G. Wang, L. Song, L. Duan, X. Zhang und Z. Sun. “Carbon nanotube templated growth of nano-crystalline ZSM-5 and NaY zeolites”. In: *Materials Letters* 60 (2006), S. 2158–2160.

[145] D. Boettge, G. Standke, A. Fuessel und J. Adler. “Functionalization of open-celled foams by homogeneous slurry based coatings”. In: *Journal of Materials Research* 28 (2013), S. 2220–2233.

[146] A. Bodke, S. S. Bharadwaj und L. D. Schmidt. “The Effect of Ceramic Supports on Partial Oxidation of Hydrocarbons over Noble Metal Coated Monoliths”. In: *Journal of Catalysis* 179 (1998), S. 138–149.

[147] J. Luyten, I. Thijs, W. Vandermeulen, S. Mullens, B. Wallaeys und R. Mortelmans. “Strong ceramic foams from polyurethane templates”. In: *Advances in Applied Ceramics* 104 (2005), S. 4–8.

[148] I. Thijs, J. Luyten und S. Mullens. “Producing Ceramic Foams with Hollow Spheres”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004), S. 170–172.

[149] Z. Taslicukur, C. Balaban und N. Kuskonmaz. “Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene”. In: *Journal of The European Ceramic Society* 27 (2007), S. 637–640.

[150] J. Banhart. “Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams”. In: *Progress in Materials Science* 46 (2001), S. 559–632.

[151] K. T. Tan. “Review on Manufacturing of Metal Foams”. In: *ASM Science Journal* (2021). *https://doi.org/10.32802/asmscj.2021.794*.

[152] R. Goodall und A. Mortensen. “24 - Porous Metals”. In: *Physical Metallurgy (Fifth Edition)*. Hrsg. von D. E. Laughlin und K. Hono. Fifth Edition. Oxford: Elsevier, 2014, S. 2399–2595. ISBN: 978-0-444-53770-6. *https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00024-1*.

[153] Y. Conde u. a. “Replication Processing of Highly Porous Materials”. In: *Advanced Engineering Materials* 8 (2006). *https://doi.org/10.1002/adem.200600077*.

[154] B. Dietrich. “Thermische Charakterisierung von keramischen Schwammstrukturen für Verfahrenstechnische Apparate”. Diss. KIT Scientific Publishing, 2010.

[155] A. Inayat. “Offenzellige Schäume als Katalysatorträger: Beschreibung von Morphologie, Fluiddynamik und katalytischer Performance”. Diss. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2013.

[156] M. Bracconi, M. Ambrosetti, M. Maestri, G. Groppi und E. Tronconi. “A fundamental analysis of the influence of the geometrical properties on the effective thermal conductivity of open-cell foams”. In: *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* (2018). *https://doi.org/10.1016/J.CEP.2018.04.018*.

[157] G. I. Garrido, F. C. Patcas, S. Lang und B. Kraushaar-Czarnetzki. “Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities”. In: *Chemical Engineering Science* 63 (2008), S. 5202–5217.

[158] M. Ambrosetti, M. Bracconi, G. Groppi und E. Tronconi. “Analytical Geometrical Model of Open Cell Foams with Detailed Description of Strut-Node Intersection”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 89 (2017), S. 915–925.

[159] F. C. Buciuman und B. Kraushaar-Czarnetzki. “Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. 1. Adjustment and Description of the Morphology”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003), S. 1863–1869.

[160] L. J. Gibson und M. F. Ashby. “Cellular solids: Structure and properties”. In: Oxford: Pergamon Press, 1988. *https://api.semanticscholar.org/CorpusID:227301995*.

[161] J. van de Loosdrecht, A. M. Kraan, A. J. van Dillen und J. W. Geus. “Metal-Support Interaction: Titania-Supported and Silica-Supported Nickel Catalysts”. In: *Journal of Catalysis* 170 (1997), S. 217–226.

[162] S. J. Tauster, S. C. Fung und R. L. Garten. “Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide”. In: *Journal of the American Chemical Society* 100 (1978), S. 170–175.

[163] S. J. Tauster und S. C. Fung. “Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB”. In: *Journal of Catalysis* 55 (1978), S. 29–35.

[164] S. J. Tauster. “Strong metal-support interactions”. In: *Accounts of Chemical Research* 20 (1986), S. 389–394.

[165] M. A. Vannice und R. L. Garten. “Metal-support effects on the activity and selectivity of Ni catalysts in COH2 synthesis reactions”. In: *Journal of Catalysis* 56 (1979), S. 236–248.

[166] S.-W. Ho, C.-Y. Chu und S. Chen. “Effect of thermal treatment on the nickel state and CO hydrogenation activity of titania-supported nickel catalysts”. In: *Journal of Catalysis* 178 (1998), S. 34–48.

[167] L. C. Lộc, N. M. Tuan, N. T. K. Dung, N. H. H. Phuc und H. S. Thoang. “A STUDY ON METHANATION OF CARBON MONOXIDE OVER CATALYSTS NiO/TiO2 AND NiO/-Al2O3”. In: 2008. *https://doi.org/10.3125/ANS.V7I1.1067*.

[168] A. Makdee, K. C. Chanapattharapol, P. Kidkhunthod, Y. Poo-arporn und T. Ohno. “The role of Ce addition in catalytic activity enhancement of TiO2-supported Ni for CO2 methanation reaction”. In: *RSC Advances* 10 (2020), S. 26952–26971.

[169] V. M. Shinde und G. Madras. “CO methanation toward the production of synthetic natural gas over highly active Ni/$TiO_2$ catalyst”. In: *AIChE Journal* 60 (2014), S. 1027–1035.

[170] M. A. Vannice, S. Wang und S. H. Moon. “The effect of SMSI (strong metal-support interaction) behavior on CO adsorption and hydrogenation on Pd catalysts: I. IR spectra of adsorbed CO prior to and during reaction conditions”. In: *Journal of Catalysis* 71 (1981), S. 152–166.

[171] S. Wang, S. H. Moon und M. A. Vannice. “The effect of SMSI (strong metal-support interaction) behavior on CO adsorption and hydrogenation on Pd catalysts: II. Kinetic behavior in the methanation reaction”. In: *Journal of Catalysis* 71 (1981), S. 167–174.

[172] C.-J. Pan u. a. “Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis”. In: *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers* 74 (2017), S. 154–186.

[173] R. Li u. a. “Strong Metal–Support Interaction for 2D Materials: Application in Noble Metal/TiB2 Heterointerfaces and their Enhanced Catalytic Performance for Formic Acid Dehydrogenation”. In: *Advanced Materials* 33 (2021). *https://doi.org/10.1002/adma.202101536*.

[174] R. Burch und A. R. Flambard. “Strong metal-support interactions in nickel/titania catalysts: The importance of interfacial phenomena”. In: *Journal of Catalysis* 78 (1982), S. 389–405.

[175] E. B. M. Doesburg, S. Orr, J. R. H. Ross und L. L. van Reijen. “Effect of temperature of reduction on the activity and selectivity of a coprecipitated Ni–Al2O3 catalyst for the Fischer–Tropsch and methanation reactions”. In: *Journal of The Chemical Society, Chemical Communications* (1977), S. 734–735.

[176] A. J. Simoens, R. T. K. Baker, D. J. Dwyer, C. R. F. Lund und R. J. Madon. “A study of the nickel-titanium oxide interaction”. In: *Journal of Catalysis* 86 (1984), S. 359–372.

[177] G. B. Raupp und J. A. Dumesic. “EFFECTS OF $TiO_2$ SURFACE SPECIES ON THE ADSORPTION AND COADSORPTION OF CO AND $H_2$ ON Ni: IMPLICATIONS FOR METHANATION OVER $TiO_2$-SUPPORTED Ni.” In: 1986. *https://api.semanticscholar.org/CorpusID:99334441*.

[178] V. Papetti, P. D. Eggenschwiler, A. D. Torre, F. Lucci, A. Ortona und G. Montenegro. “Additive Manufactured open cell polyhedral structures as substrates for automotive catalysts”. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2018). *https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2018.06.061*.

[179] W. E. Frazier. “Metal Additive Manufacturing: A Review”. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 23 (2014), S. 1917–1928.

[180] L. Kiewidt. “Solid sponges as support for heterogeneous catalysts in gas-phase reactions”. Diss. Universität Bremen, 2017.

[181] B. Dietrich u. a. “Determination of the thermal properties of ceramic sponges”. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53 (2010), S. 198–205.

[182] A. Inayat, M. Klumpp, M. Lämmermann, H. Freund und W. Schwieger. “Development of a new pressure drop correlation for open-cell foams based completely on theoretical grounds: Taking into account strut shape and geometric tortuosity”. In: *Chemical Engineering Journal* 287 (2016), S. 704–719.

[183] C. Busse, H. Freund und W. Schwieger. “Intensification of heat transfer in catalytic reactors by additively manufactured periodic open cellular structures (POCS)”. In: *Chemical Engineering and Processing* 124 (2018), S. 199–214.

[184] W. Schwieger u. a. “Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity.” In: *Chemical Society reviews* 45 12 (2016), S. 3353–76.

[185] C. K. Bach und P. D. Eggenschwiler. “Ceramic Foam Catalyst Substrates for Diesel Oxidation Catalysts: Pollutant Conversion and Operational Issues”. In: 2011. *https://doi.org/10.4271/2011-24-0179*.

[186] A. Gancarczyk u. a. “Metal Foams as Novel Catalyst Support in Environmental Processes”. In: *Catalysts* (2019). *https://doi.org/10.3390/CATAL9070587*.

[187] J. Xu u. a. “Catalytic tar removal using TiO2/NiWO4-Ni5TiO7 films”. In: *Applied Catalysis B: Environmental* (2019). *https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.03.006*.

[188] J. Rösler, H. Harders und M. Bäker. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Springer Verlag, 2019. *https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-cycle/* (besucht am 05. 12. 2023).

[189] D. rer. nat. Thorsten Staedler. *Moderne Methoden der Materialcharakterisierung*. Universität Siegen: Skript zur Vorlesung, 2019.

[190] J. Ackermann. *Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA*. Oberkochen: Carl Zeiss SMT Ltd, 2004.

[191] L. Reimer. *Scanning electron microscopy, physics of image formation and microanalysis*. Springer-Verlag, 1998. ISBN: 978-3-642-08372-3.

[192] D. Williams und C. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag, 2009. ISBN: 978-0-387-76500-6.

[193] H. P. Klug und L. E. Alexander. *X-ray diffraction procedures*. New York: John Wiley und Sons, 1954, 716 ff.

[194] W. J. Friedrich, P. Knipping und M. von Laue. "Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen". In: *Annalen der Physik* 346 (1913), S. 971–988.

[195] W. H. S. Bragg und W. L. S. Bragg. "The Reflection of X-Rays by Crystals". In: *Nature* 91 (1913), S. 477–477.

[196] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg und Teubner, 2009.

[197] D. C. Giancoli. *Physik. Die komplette Physik für alle Naturwissenschaftler und Ingenieure*. Pearson Studium, 3. Auflage, 2006, 1119 ff. ISBN: 978-3827371577.

[198] M. Volgger. *Lichtmikroskopie – Theorie und Anwendung*. PDF-Handbuch. 2008. *https://www.univie.ac.at/mikroskopie/pdf/Lichtmikroskopie.pdf* (besucht am 05. 12. 2023).

[199] *Stereomikroskop SZX10. In: Olympus Corporation*. 2023. *https://www.olympus-lifescience.com/de/microscopes/stereo/szx10/* (besucht am 05. 12. 2023).

[200] *OLS4000. In: Olympus Corporation*. 2023. *https://www.olympus-ims.com/de/metrology/ols4000/* (besucht am 05. 12. 2023).

[201] J. C. Elliott und S. D. Dover. "X-ray microtomography". In: *Journal of Microscopy* (1982).

[202] *Xradia Versa 610. In: ZEISS Microscopy*. 2023. *https://www.zeiss.com/microscopy/de/produkte/roentgenmikroskopie/xradia-versa.html* (besucht am 05. 12. 2023).

[203] G. Schwedt, T. C. Schmidt und O. J. Schmitz. *Analytische Chemie : Grundlagen, Methoden und Praxis*. John Wiley Sons, Incorporated, 2016, 201 ff. ISBN: 978-3527340828.

[204] F. Koschany. "Experimentelle Studien zur Methanisierung von $CO_2$ auf Nickelkatalysatoren". Diss. TU München, 2016.

[205] I. BGR. *ICP-(Optische) Emissionsspektrometrie (ICP-OES)*. 2023. *https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/GG_Geochem_anorg/Tech_Ausstattung/ICP_Optische_Emissionsspektrometrie/icp_oes_mtd.html* (besucht am 05. 12. 2023).

[206] A. B. Abell, K. L. Willis und D. A. Lange. “Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials.” In: *Journal of colloid and interface science* 211.1 (1999), S. 39–44.

[207] R. Greiner. “Die Anwendung der Isotopen-Transientenmethode in der Hydroformulierung von Propen an festen metallhaltigen Katalysatoren”. Diss. Universität Stuttgart, 2003.

[208] P. Malet und A. Caballero. “The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments”. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 84 (1988), S. 2369–2375.

[209] “DIN ISO 9277. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption – BET-Verfahren (ISO 9277:2010)”. In: 2014.

[210] R. A. W. Haul und G. Dümbgen. “Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch Gasadsorption”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 32 (1960), S. 349–354.

[211] *Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode*. Skript zur Vorlesung. Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2019.

[212] *Chemisorption und TPX. In: 3P Instruments*. 2023. *https://www.3p-instruments.com/de/measurement-methods/chemisorption-tpx/* (besucht am 05. 12. 2023).

[213] H. Zhang, W. J. Suszynski, K. V. Agrawal, M. Tsapatsis, S. A. Hashimi und L. F. Francis. “Coating of Open Cell Foams”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012), S. 9250–9259.

[214] I. Gräf. “Experimentelle Untersuchung und Modellierung des Wärmetransports in katalytischen Schwammpackungen unter polytropen Reaktionsbedingungen”. Diss. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2016.

[215] S. Abelló, C. Berrueco und D. Montané. “High-loaded nickel–alumina catalyst for direct $CO_2$ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG)”. In: *Fuel* 113 (2013), S. 598–609.

[216] J. Ducamp, A. Bengaouer und P. Baurens. “Modelling and experimental validation of a $CO_2$ methanation annular cooled fixed-bed reactor exchanger”. In: *Canadian Journal of Chemical Engineering* 95 (2017), S. 241–252.

[217] X. Jiang u. a. “Highly efficient nanoarchitectured $Ni_5TiO_7$ catalyst for biomass gasification”. In: *ACS applied materials and interfaces* 4.8 (2012), S. 4062–6.

[218] V. S. Rudnev, S. Wybornov, I. V. Lukiyanchuk und I. V. Chernykh. “Growth of nanowires on the surfaces of multicomponent oxide coatings on titanium”. In: *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 50 (2014), S. 191–194.

[219] L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi und E. Tronconi. “Washcoating method for Pd/$\gamma$-$Al_2O_3$ deposition on metallic foams”. In: *Applied Catalysis B-environmental* 62 (2006), S. 121–131.

[220] *Adsorption - Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode*. Versuchsskript. Universität Bayreuth, 2008. *http://www.chemie.uni-bayreuth.de/mcii/de/lehre/23489/iv_bet.pdf* (besucht am 05. 12. 2023).

[221] *$Ni_5TiO_4(BO_3)_2$. In: Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*. 2023. *https://icsd.fiz-%20karlsruhe.de/* (besucht am 05. 12. 2023).

[222] V. B. Nalbandyan. “Short communication: $Ni_5TiO_7$ is $Ni_5TiO_4(BO_3)_2$”. In: *Journal of Solid State Chemistry* 249 (2017).

[223] F. Shimura und T. Kawamura. “Crystal Growth of a New Phase $Ni_5TiO_7$ and Its Crystallographic Properties”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 15 (1976), S. 1403.

[224] T. Armbruster und G. A. Lager. “Structure of pentanickel titanium diboron oxide, $Ni_5TiB_2O_{10}$”. In: *Acta Crystallographica Section C-crystal Structure Communications* 41 (1985), S. 1400–1402.

[225] C. G. F. Stenger, G. C. Verschoor und D. J. W. Ijdo. “The crystal structure of $Ni_5TiB_2O_{10}$”. In: *Materials Research Bulletin* 8 (1973), S. 1285–1292.

[226] A. Gambhire u. a. “Synthesis and characterizations of $NiTiO_3$ nanoparticles prepared by the sol–gel process”. In: *Philosophical Magazine Letters* 88 (2008), S. 467–472.

[227] R. Luo, I. Cho, Y. Feng, L. Cai, P. M. Rao und X. Zheng. “Morphological control of heterostructured nanowires synthesized by sol-flame method”. In: *Nanoscale Research Letters* 8 (2013), S. 347.

[228] Y. Takéuchi, T. Watanabé und T. Itō. “The crystal structures of warwickite, ludwigite and pinakiolite”. In: *Acta Crystallographica* 3 (1950), S. 98–107.

[229] E. Riedel und C. Janiak. *Anorganische Chemie*. De Gruyter, 9. Auflage, 2015.

[230] R. Daroughegi, F. Meshkani und M. Rezaei. “Characterization and evaluation of mesoporous high surface area promoted Ni-$Al_2O_3$ catalysts in $CO_2$ methanation”. In: *Journal of The Energy Institute* 93 (2020), S. 482–495.

[231] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker und A. Roger. “Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts for carbon dioxide methanation”. In: *Applied Catalysis A-general* 392 (2011), S. 36–44.

[232] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. D. Pfefferle und G. L. Haller. “Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction”. In: *Journal of Catalysis* 249 (2007), S. 370–379.

[233] J. Liu u. a. “Enhanced low-temperature activity of $CO_2$ methanation over highly-dispersed Ni/$TiO_2$ catalyst”. In: *Catalysis Science & Technology* 3 (2013), S. 2627–2633.

[234] X. Guo u. a. “Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material”. In: *Energy and Fuels* (2018).

[235] P. Munnik, M. E. Z. Velthoen, P. E. de Jongh, K. P. de Jong und C. J. Gommes. “Nanoparticle growth in supported nickel catalysts during methanation reaction - larger is better.” In: *Angewandte Chemie* 53 36 (2014), S. 9493–7.

[236] A. Aljishi, G. Veilleux, J. A. H. Lalinde und J. Kopyscinski. “The effect of synthesis parameters on ordered mesoporous nickel alumina catalyst for $CO_2$ methanation”. In: *Applied Catalysis A-general* 549 (2018), S. 263–272.

[237] J. K. Kesavan u. a. “Nickel supported on YSZ - The effect of Ni particle size on the catalytic activity for $CO_2$ methanation”. In: *Journal of CO2 Utilization* 23 (2018), S. 200–211.

[238] S. Takenaka, T. Shimizu und K. Otsuka. “Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004), S. 1065–1073.

[239] H. Zhang, D. Yunyun, W. Fang und Y. Lian. “Effects of composite oxide supports on catalytic performance of Ni-based catalysts for CO methanation”. In: *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013), S. 330–335.

[240] S. Abate u. a. “Catalytic Performance of $\gamma$-$Al_2O_3$-$ZrO_2$-$TiO_2$-$CeO_2$ Composite Oxide Supported Ni-Based Catalysts for $CO_2$ Methanation”. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 55 (2016), S. 4451–4460.

[241] J. Barrientos, M. Lualdi, R. S. Paris, V. Montes, M. Boutonnet und S. G. Jaras. “CO methanation over $TiO_2$-supported nickel catalysts: A carbon formation study”. In: *Applied Catalysis A-general* 502 (2015), S. 276–286.

[242] Y. Yu, G. Jin, Y. Wang und X. Guo. “Synthetic natural gas from CO hydrogenation over silicon carbide supported nickel catalysts”. In: *Fuel and Energy Abstracts* (2011).

[243] M. Bracconi, M. Ambrosetti, M. Maestri, G. Groppi und E. Tronconi. “A fundamental investigation of gas/solid mass transfer in open-cell foams using a combined experimental and CFD approach”. In: *Chemical Engineering Journal* (2018).

[244] D. Schmider, L. Maier und O. Deutschmann. “Reaction Kinetics of CO and $CO_2$ Methanation over Nickel”. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 60 (2021), S. 5792–5805.

[245] J. Huang, X. Li, X. Wang, X. Fang, H. Wang und X. Xu. “New insights into $CO_2$ methanation mechanisms on Ni/MgO catalysts by DFT calculations: Elucidating Ni and MgO roles and support effects”. In: *Journal of CO2 Utilization* (2019).

[246] *Catalysts and chemical specialites. Technical Information / Specification Methanation Catalyst. Meth134, Munich*. 2023. *https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2019/03/13/08/18/METH-134* (besucht am 05. 12. 2023).

[247] S.-H. Kang u. a. “Co-methanation of CO and $CO_2$ on the $Ni_X$-$Fe_{1-X}$/$Al_2O_3$ catalysts; effect of Fe contents”. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 28 (2011), S. 2282–2286.

[248] C. Cheng, D. Shen, R. Xiao und C. Wu. “Methanation of syngas ($H_2$/CO) over the different Ni-based catalysts”. In: *Fuel* 189 (2017), S. 419–427.

[249] A. Kustov, A. M. Frey, K. E. Larsen, T. Johannessen, J. K. Nørskov und C. H. Christensen. “CO methanation over supported bimetallic Ni–Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization”. In: *Applied Catalysis A-general* 320 (2007), S. 98–104.

[250] C. Cheng, C. Wu und D. Shen. “Preparation of Different Nickel–Iron/Titania–Alumina Catalysts for Hydrogen/Carbon Monoxide Methanation under Atmospheric Pressure”. In: *Energy technology* 5 (2017), S. 1218–1227.

[251] P. K. de Bokx, R. L. C. Bonné und J. W. Geus. “Strong metal-support interaction in Ni/$TiO_2$ catalysts: The origin of TiOx moieties on the surface of nickel particles”. In: *Applied Catalysis* 30 (1987), S. 33–46.

[252] P. S. Kumbhar. “Nickel Supported on Titania-Silica. Preparation, Characterization, and Activity for Liquid-Phase Hydrogenation of Acetophenone.” In: *ChemInform* 24 (1993).

[253] S. Zhang, J. Wang und X. Wang. “Effect of calcination temperature on structure and performance of Ni/$TiO_2$-$SiO_2$ catalyst for $CO_2$ reforming of methane”. In: *Journal of Natural Gas Chemistry* 17 (2008), S. 179–183.

[254] T. Arunarkavalli, G. U. Kulkarni, G. Sankar und C. N. R. Rao. “Strong metal-support interaction in Ni/$TiO_2$ catalysts: in situ EXAFS and related studies”. In: *Catalysis Letters* 17 (1993), S. 29–37.

[255] J. Chen, N. Yao, R. Wang und J. Zhang. “Hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline over Ni/$TiO_2$ catalysts prepared by sol–gel method”. In: *Chemical Engineering Journal* 148 (2009), S. 164–172.

[256] L. Lin u. a. “Effect of Ni particle size on the production of renewable methane from $CO_2$ over Ni/$CeO_2$ catalyst”. In: *Journal of Energy Chemistry* (2021).

[257] J. Dew, R. White und C. Sliepcevich. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 47 (1955), S. 140–146.

[258] M. Solc. In: *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 27 (1962), S. 2621–2627.

[259] T. V. Herwijnen, H. V. Doesburg und W. A. D. Jong. In: *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 28 (1973), S. 391–402.

[260] J. H. Chiang und J. R. Hopper. In: *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* 22 (1983), S. 225–228.

[261] F. Koschany, D. Schlereth und O. Hinrichsen. “On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated Ni Al (O)x”. In: *Applied Catalysis B-environmental* 181 (2016), S. 504–516.

[262] G. Garbarino u. a. “A study of Ni/La-$Al_2O_3$ catalysts: A competitive system for $CO_2$ methanation”. In: *Applied Catalysis B: Environmental* (2019).

[263] D. Beierlein u. a. “Is the $CO_2$ methanation on highly loaded Ni-$Al_2O_3$ catalysts really structure-sensitive?” In: *Applied Catalysis B: Environmental* (2019).

# Anhang

## A1 Weitere charakteristische Eigenschaften der untersuchten Keramikschwämme

| Material | ppi-Zahl | Steggeometrie | $d_{Steg}$* [mm] | $d_{Zelle}$* [mm] | $d_{Fenster}$* [mm] | $\rho_{roh}$ [$g\,cm^{-3}$] | $\rho_{rein}$ [$g\,cm^{-3}$] | $\rho_{Bulk}$ [$g\,cm^{-3}$] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ph-$TiO_2$ | 20 | rund | 0,42 ± 0,08 | 2,47 ± 0,25 | 1,45 ± 0,30 | 0,353 | 3,75 | 2,55 |
| ph-$TiO_2$ | 20 | trigonal | 0,33 ± 0,04 | 3,41 ± 0,85 | 1,84 ± 0,31 | 0,370 | 3,75 | 2,92 |
| ph-$TiO_2$ | 30 | trigonal | 0,18 ± 0,03 | 1,68 ± 0,13 | 0,71 ± 0,14 | 0,377 | 3,75 | 2,89 |
| si-$TiO_2$ | 20 | rund | 0,61 ± 0,09 | 3,88 ± 0,47 | 2,36 ± 0,45 | 0,351 | 3,42 | - |
| ph-$Al_2O_3$ | 20 | rund | 0,42 ± 0,07 | 2,25 ± 0,25 | 1,65 ± 0,27 | 0,329 | 3,36 | 2,06 |
| snt-$TiO_2$ | 20 | rund | 0,56 ± 0,09 | 2,38 ± 0,43 | 1,39 ± 0,21 | 0,496 | 4,18 | 2,91 |
| SiSiC | 10 | rund | 0,76 ± 0,12 | 5,61 ± 0,94 | 3,13 ± 1,07 | 0,40 | 3,21 | - |
| SiSiC | 20 | rund | 0,58 ± 0,11 | 2,17 ± 0,37 | 1,24 ± 0,22 | 0,43 | 3,21 | - |

* Werte unter dem Stereomikroskop vermessen und arithmetisch gemittelt, in Anlehnung an Dietrich (2010)

Tab. A1: Angabe weiterer geometrischer und morphologischer Eckdaten der untersuchten Keramikschwämme.

## A2 Koeffizenten der Shomate-Gleichungen nach NIST (Web)

| | $CO_2$ | $H_2$ | $CH_4$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| Gültigkeit | 298 ... 1.200 K | 298 ... 1.000 K | 298 ... 1.300 K | 500 ... 1.700 K |
| A | 24,99735 | 33,066178 | -0,703029 | 30,092 |
| B | 55,18696 | -11,363417 | 108,4773 | 6,832514 |
| C | -33,69137 | 11,432816 | -42,52157 | 6,793435 |
| D | 7,948387 | -2,772874 | 5,862788 | -2,53448 |
| E | -0,136638 | -0,158558 | 0,678565 | 0,082139 |
| F | -403,6075 | -9,980797 | -76,84376 | -250,881 |
| G | 228,2431 | 172,707974 | 158,7163 | 223,3967 |
| H | -393,5224 | 0 | -74,8731 | -241,8264 |

Tab. A2: Shomate-Koeffizienten für die Berechnung des chemischen Gleichgewichts, aus [57].

## A3 Parameter für die µCT-Messungen

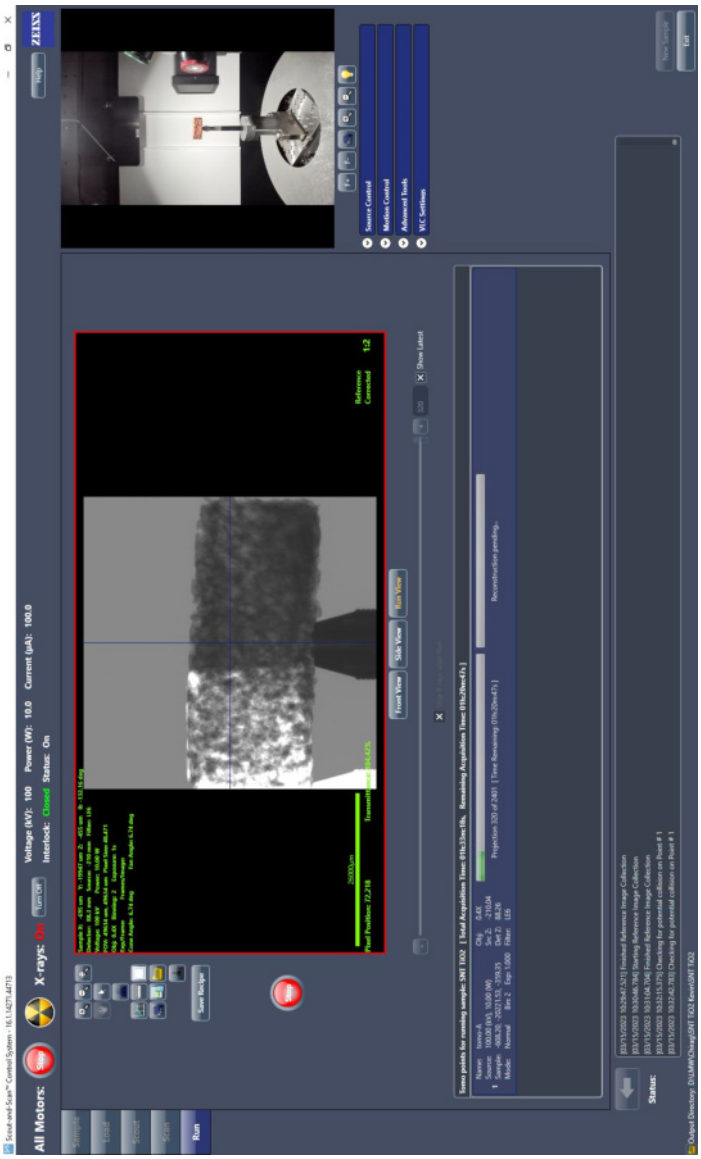


Abb. A1: Gewählte Parameter für die µCT-Messung am sintergebundenen $TiO_2$-Keramikschwamm (20 ppi).

## A4 REM-Aufnahme einer geätzten $TiO_2$-Probe

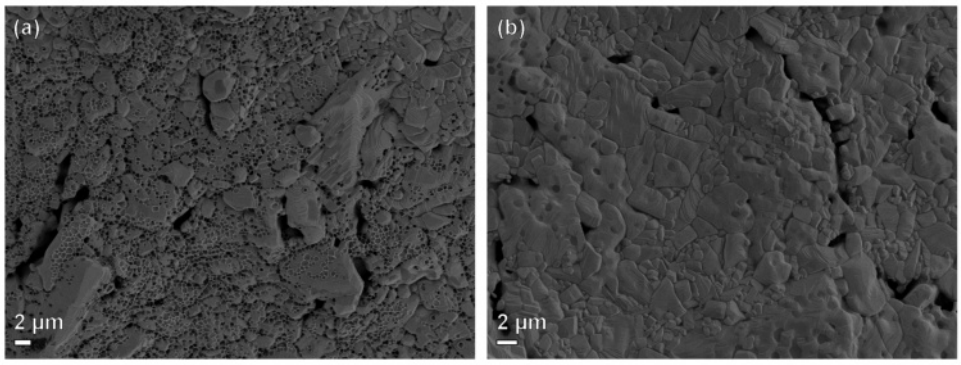



Abb. A2: REM-Aufnahmen einer sintergebundenen $TiO_2$-Probe bei 2.000-facher Vergrößerung; (a) geätzt mit 37 %iger Salzsäure (HCl), (b) unbehandelte Stelle derselben Probe im Vergleich (2.500-fache Vergrößerung). Da ein Anätzen der Proben keine besonderen Vorteile für die Schichthaftung oder -güte erzielen konnte, wurden keine weiteren Proben mehr geätzt.

## A5 REM-Aufnahmen beschichteter $TiO_2$-Träger mit pH-Wert-Modifikation

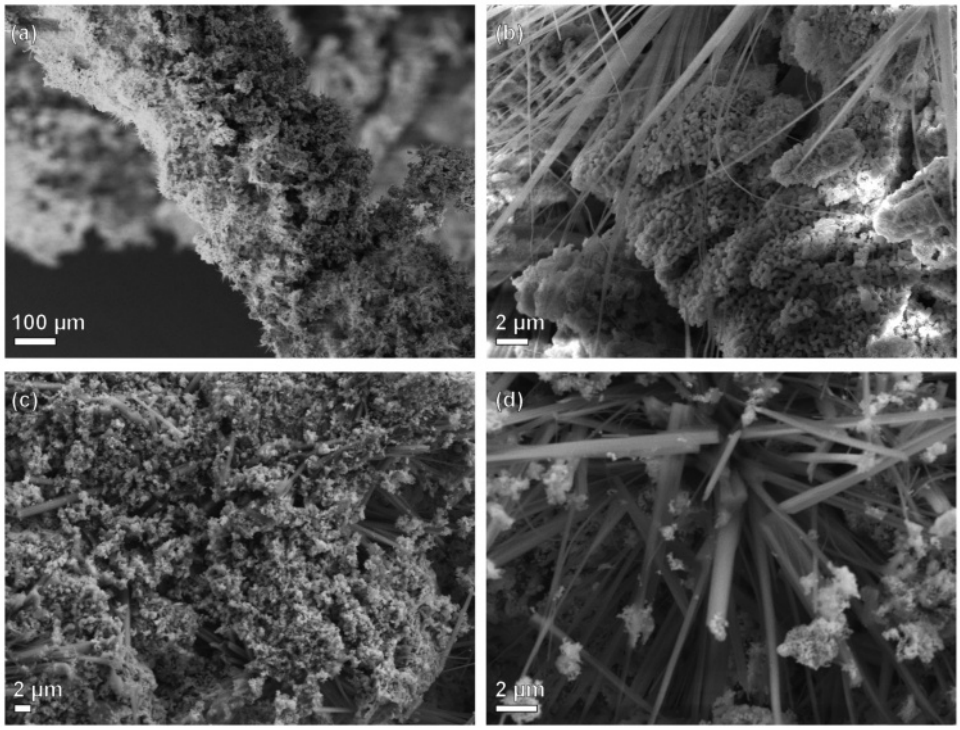



Abb. A3: REM-Aufnahmen (SE2) sintergebundener $TiO_2$-Proben mit 0S1-Beschichtung bei variablen Ammoniumhydroxid-Konzentrationen ($NH_4OH$) zur Einstellung der Basizität des Sol-Gels; (a) Darstellung eines Stegs bei einer Einstellung von pH = 10 (100-fache Vergrößerung), (b) Ansicht des in (a) dargestellten Stegs bei 4.000-facher Vergrößerung, (c) Aufnahme einer Probe mit höherer $NH_4OH$-Beladung für pH = 11 (2.000-fache Vergrößerung), (d) Nahaufnahme der in (c) dargestellten Schicht bei 5.000-facher Vergrößerung. Aufgrund der äußerst geringen katalytischen Aktivitäten der Proben wurde die Versuchsreihe frühzeitig beendet.

## A6 Chemisorptionsmessung

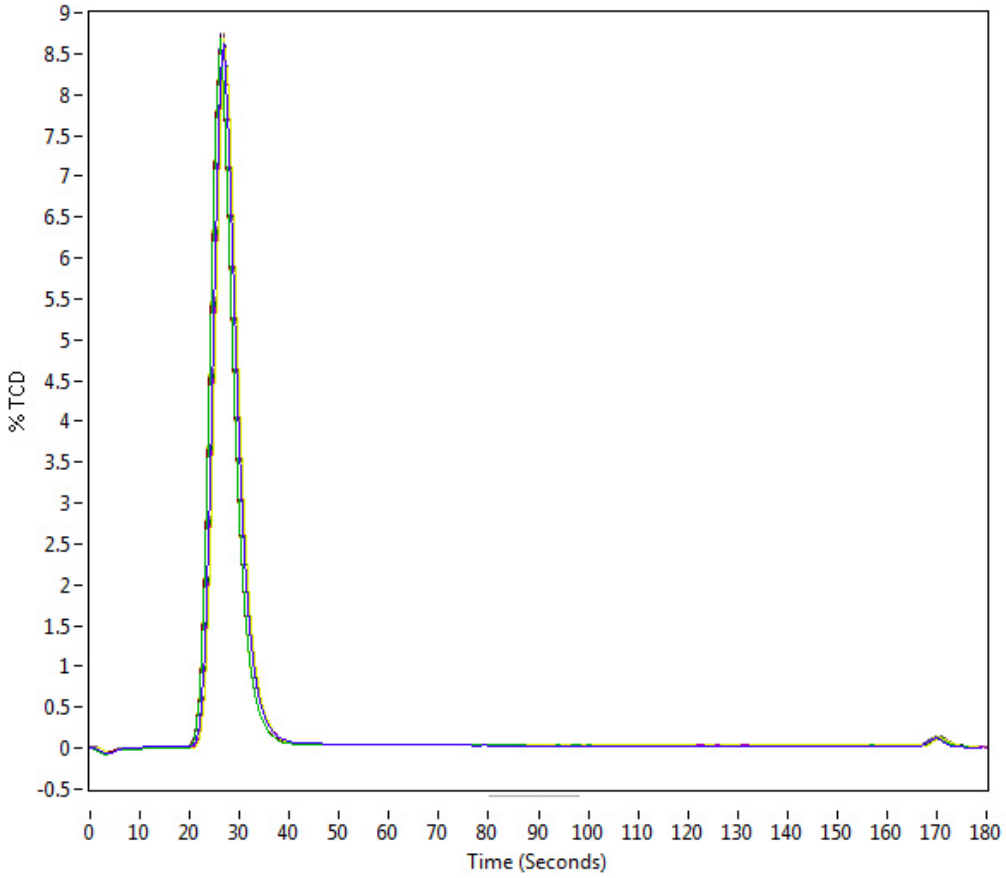



Abb. A4: CO-Chemisorption, zu Testzwecken durchgeführt an einer $TiO_2$-Probe mit niedriger NTB-Beladung (0,41S1) bei 35 °C; zu erkennen sind 10 CO-Pulse in Helium (He), die aufgrund ihrer identischen Peakpositionen und -verläufe nur eine verschwindend geringe chemisorbierte Stoffmenge preisgeben.

Die vorliegende Arbeit untersucht Katalysatoren auf $TiO_2$-Basis für die $CO_2$-Methanisierung im Power-to-Gas-Kontext, die zur langfristigen Energiespeicherung und Dekarbonisierung im Einklang mit dem Pariser Abkommen beiträgt. Hierzu kommen offenzellige Keramikträger mit nanostrukturierten Nickelschichten zum Einsatz, die einen stabilen, effizienten Betrieb auch unter dynamischen Bedingungen ermöglichen. Die entwickelten Systeme erreichen hohe Methanausbeuten nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht, sind langzeitstabil und für den wirtschaftlichen Lastwechselbetrieb geeignet.

ISSN 2194-0096
ISBN 978-3-96182-207-2

universi
UNIVERSITÄTSVERLAG SIEGEN