Geträgerte Nickelkatalysatoren auf Basis von (Ni,Mg,Al)-haltigen Hydrotalciten für die Methanisierung von CO_2

Von der Fakultät für Chemie und Physik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von M. Sc. Nadine Bette (geb. Jürich)

geboren am 05. August 1988 in Stollberg

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

Prof. Dr. rer. nat. habil. Sven Kureti, Freiberg

Tag der Verleihung: 21. November 2019

„Those that we love never truly leave us, Harry. There are things that death cannot touch.“

Albus Dumbledore in J. K. Rowlings „Harry Potter and the cursed child“

Meinen lieben Opas

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.
Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung das Manuskripts habe ich Unterstützung von folgenden Personen erhalten:

- Prof. Dr. Klaus Bohmhammel (TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie): Durchführung der thermodynamischen Berechnungen
- Dr. Andreas Lißner (TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie): Programmierung der Steuersoftware für die automatisierte Syntheseapparatur, Unterstützung bei der Auswertung der XP-Detailspektren des Nickels
- Dr. Sebastian Bette (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart): Bestimmung der Kristallitgrößen der metallischen Nickelpartikel aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen

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

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

Sindelfingen, den 19. Juli 2019 Nadine Bette

Danksagung

Dass ich die vorliegende Dissertation mit Inhalt füllen und fertigstellen konnte, ist nicht ganz allein mein Verdienst, sondern war nur durch viele helfende Hände, fachlichen Austausch und ermunternde Worte möglich.

Zunächst danke ich Prof. Florian Mertens für die interessante und nicht minder anspruchsvolle Aufgabenstellung sowie die mir gewährte Freiheit bei der Bearbeitung des Themas. Auch wenn die Ressourcen begrenzt waren, hat er mir stets ermöglicht, notwendiges Equipment zu beschaffen oder an Konferenzen teilzunehmen.

Prof. Sven Kureti danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation und dass ich wichtige Messungen für meine Arbeit an der Multi-Anlage in seinem Arbeitskreis durchführen durfte. An dieser Stelle danke ich seinem ganzen Arbeitskreis für die kollegiale Atmosphäre während meiner Aufenthalte auf der Reichen Zeche.

Besonderer Dank gilt Dr. Jörg Thielemann für die intensive Zusammenarbeit, seine wohlwollende Förderung sowie die Einführung des vielversprechenden Forschungsthemas in die Arbeitsgruppe, das ich nach seinem Weggang vollständig übernehmen durfte.

Prof. Klaus Bohmhammel danke ich für sein reges Interesse an meiner Arbeit und seine stete Zuversicht und Ermunterung, dass ich es bis zum fertigen Schriftstück schaffe.

Für ihre Ratschläge und aufbauenden Worte sowie ihre Unterstützung beim Antrag des Promotionsabschlussstipendiums möchte ich mich herzlich bei Dr. Regina Hüttl bedanken.

Dr. Jürgen Seidel, Dr. Andreas Lißner und Michael Piller waren mir stets eine große Hilfe bei technischen Fragestellungen. Danke für euren Ideenreichtum. Andreas, dir danke ich darüber hinaus für die gute Stimmung in unserem Büro und die vielen, vielen Gespräche, vor allem die abseits von der Forschungsarbeit.

Dr. Christoph Sprung sei für seine stete Diskussionsbereitschaft gedankt.

Ich bedanke mich besonders bei allen, die Messungen für mich durchgeführt haben:

- Jutta Lange für die TG/DSC-Messungen,
- Bianca Störr für die DRIFTS-Messungen,

- Jule Lehnert (Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, AK Kureti) für die HTPD-Messungen,
- Dr. Mykhaylo Motylenko und Astrid Leuteritz (Institut für Werkstoffwissenschaft, AK Rafaja) für die TEM-Messungen,
- Dr. Marcus Schreiner (Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, AK Meyer) für die REM-Messungen,
- Dr. Barbara Abendroth (Institut für Experimentelle Physik) für die XRF-Messungen.

Großer Dank gilt dem Betriebsbereich der Fakultät für Chemie und Physik, der mir tatkräftig beim Auf- und Umbau des Katalysatorteststands unter die Arme gegriffen hat. Insbesondere möchte ich hier André Damm, Joachim Riedel und Matthias Möhn erwähnen, die immer meine Sonderwünsche erfüllt haben.

Pit Völs und Sebastian Hilbert danke ich für die Ergebnisse ihrer Bachelorarbeiten, die meine eigene Arbeit ein gutes Stück voran gebracht haben.

Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe Mertens für die kollegiale, ja teils sogar freundschaftliche Atmosphäre, die mir über so manches Tief hinweg geholfen hat.

Dem Institut für Delikatessen danke ich für die vielen schönen Abende voller kulinarischer Köstlichkeiten.

Prof. Robert Dinnebier und seiner Röntgentruppe am MPI für Festkörperfoschung in Stuttgart danke ich dafür, dass sie mir die Ankunft in der neuen Heimat erleichtert und mich auf der Zielgeraden zur fertigen Dissertation moralisch begleitet haben.

Dr. Kristina Wopat und den „Jungen Frauen an die Spitze“ danke ich für ihre unermüdliche Motivation und die zahlreichen Blicke über den Tellerrand. Die intensive Zeit mit euch hat mich sehr geprägt. Ihr habt einen wesentlichen Anteil daran, dass ich meine Dissertation zu ihrem Ende gebracht habe.

Mutti und Papa - danke für eure bedingungslose Liebe und dass ich immer auf euch zählen kann.

Meinen Freunden, insbesondere Roger, Inge, Micha und Fanny, danke ich für die schöne und unvergessliche Zeit. Durch euch hat sich Freiberg immer wie zu Hause angefühlt.

Der größte Dank gilt den zwei wichtigsten Menschen in meinem Leben: meinem Mann und meinem Sohn. Sebastian, ich danke dir dafür, dass du mich schon seit 11 Jahren über jeden Berg und durch jedes Tal begleitest und ich in jeder Lebenslage auf deinen unerschütterlichen Optimismus und deine Liebe bauen kann. Hendrik, mein kleiner Wirbelwind, danke, dass du mich jeden Tag daran erinnerst, wie schön die Welt ist, wenn man sie durch Kinderaugen betrachtet.

In der Hoffnung, niemanden vergessen zu haben, ein abschließendes: **Dankeschön!**

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis iii

1 Einleitung und Zielstellung 1

2 Grundlagen 4

2.1 Die Methanisierungsreaktion 4

2.1.1 Thermodynamische Betrachtungen 4

2.1.2 Katalysatoren für die Methanisierung 10

2.1.3 Mechanismus der Methanisierung 11

2.2 Die Stoffklasse der Hydrotalcite 13

2.2.1 Struktur, Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsgebiete 13

2.2.2 Hydrotalcite als Katalysatoren für die Methanisierung von CO_2 15

3 Herstellung und Charakterisierung der (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcit-basierten Katalysatoren 17

3.1 Synthese der Precursoren und Mischoxide 17

3.1.1 Manuelle Cofällung 17

3.1.2 Automatisierte Cofällung 19

3.2 Charakterisierungsmethoden 21

3.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) 21

3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) 29

3.2.3 Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) 29

3.2.4 N_2-Kryoadsorption (BET) 29

3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 30

3.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 30

3.2.7 Temperatur-programmierte Methoden 31

3.2.8 DRIFT-Spektroskopie 32

3.3 Mischgefällte (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcit-Precursoren 33

3.4 Mischoxide aus der Calcinierung der (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite 34

3.4.1 Thermodynamische Vorbetrachtung des Systems NiO-MgO-Al_2O_3 . . 34

3.4.2 Zusammensetzung, Morphologie und spezifische Oberfläche 36

3.4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie und Mikrostrukturmodell der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide 37

3.4.4 XPS-Untersuchungen an den (Ni,Mg,Al)-Mischoxiden 43

3.5 (Mg,Al)O_x-geträgertes Nickel 52

3.5.1 Reduktion der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide 52

3.5.2 Einblicke in die Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche 60

4 CO_2-Methanisierung an den (Mg,Al)O_x-geträgerten Nickelkatalysatoren 75
4.1 Aufbau und Komponenten des Katalysatorteststands 75
4.1.1 Ofen und Reaktor 76
4.1.2 Kalibrierung 80
4.1.3 Stoff- und Wärmetransport 83
4.1.4 Katalytische Messungen 85
4.2 Untersuchung der Methanisierungsreaktion 88
4.2.1 Katalytische Aktivität der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren 89
4.2.2 *Post-mortem*-Untersuchungen der Katalysatoren 96
4.2.3 Langzeitstabilität 101

5 Zusammenfassung 104

A Zusätzliche Abbildungen 108
A.1 Binäre Phasendiagramme im System NiO-MgO-Al_2O_3 108
A.2 XP-Spektren 109
A.3 Desorptionsprofile HTPD 113
A.4 Katalytische Messungen 114

B Zusätzliche Tabellen 115
B.1 BET-Oberflächen der reduzierten Katalysatoren 115
B.2 H_2-Umsätze 115
B.3 Formalkinetische Auswertung 116

C Kristallitgrößenbestimmung aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen 119

D Berechnungen 121
D.1 Berechnung der desorbierten Gasmengen aus den H_2-TPR- und CO_2-TPD-Messungen 121
D.2 Berechnung der aktiven Nickeloberfläche aus den HTPD-Messungen 121
D.3 Größtfehlerbetrachtung des Umsatzes 122

Literaturverzeichnis 124

Abbildungsverzeichnis 133

Tabellenverzeichnis 137

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, benannt nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (*engl.* differential scanning calorimetry)
DRIFTS	diffuse Reflexions-Infrarot-FOURIER-Transformationsspektroskopie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (*engl.* energy dispersive X-ray spectroscopy)
FTIR	FOURIER-transformierte Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatograph(ie)
HTL	Hydrotalcit bzw. Hydrotalcit-artige Verbindung (*engl.* hydrotalcite-like)
KME	KUBELKA-MUNK-Einheiten
LDH	Doppelschichthydroxid (*engl.* layered double hydroxide)
MFC	Masseflussregler (*engl.* mass flow controller)
MOF	metallorganische Gerüstverbindung (*engl.* metal organic framework)
MS	Massenspektrometrie
PLOT	Kapillarsäule mit fester stationärer Phase (*engl.* porous layer open tubular column)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RWGS	inverse Wassergas-Shift-Reaktion (*engl.* reverse water-gas shift reaction)
SNG	synthetisches Erdgas (*engl.* substituted natural gas)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (*engl.* scanning transmission electron microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TPR	Temperatur-programmierte Reduktion

WHSV	Raumgeschwindigkeit (*engl.* weight hourly space velocity)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*engl.* X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (*engl.* powder X-ray diffraction)
XRF	Röntgenfluoreszenzspektroskopie (*engl.* X-ray fluorescence spectroscopy)
A_{BET}	BET-Oberfläche ($\mathrm{m^2\,g^{-1}}$)
A_{Ni}	aktive Nickeloberfläche ($\mathrm{m^2\,g_{Kat,red}^{-1}}$)
$A_{\mathrm{Ni-Atom}}$	Oberfläche eines einzelnen Nickelatoms (0,065 $\mathrm{nm^2}$)
A_{Peak}	Peakfläche
β	Heizrate ($\mathrm{K\,min^{-1}}$)
C	Konstante der ARRHENIUS-Gleichung
c_{sp}	spezifische Wärmekapazität ($\mathrm{J\,(kg\,K)^{-1}}$)
$C_{\mathrm{p}}(T)$	Wärmekapazität ($\mathrm{J\,(kg\,K)^{-1}}$)
d	Netzebenenabstand (Å)
d_{D}	Größe einer Kristalldomäne, auch Domänengröße (nm)
d_{P}	Partikelgröße (µm)
$\mathrm{d}s(i)$	Fehler der experimentellen Größe i
$\Delta(2\theta)$	volle Halbwertsbreite des Beugungsreflexes (rad)
E	Energie (J, eV)
E_{A}	Aktivierungsenergie ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)
E_{El}	Energie der Elektronen zur Ladungskompensation bei XPS-Messungen (eV)
E_{pass}	Passenergie bei XPS-Messungen (eV)
E_{step}	Schrittweite bei XPS-Messungen (eV)
$\Delta_{\mathrm{R}}G^{\ominus}$	freie Standardreaktionsenthalpie ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)
$\Delta_{\mathrm{R}}G$	freie Reaktionsenthalpie ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)

$\Delta_R H^{\ominus}$	Standardreaktionsenthalpie ($kJ\,mol^{-1}$)
I	Intensität (a. u., $cts\,s^{-1}$)
I_{fg}	Strom der flood gun zur Ladungskompensation bei XPS-Messungen (μA)
K	SCHERRER-Formfaktor
$K^{\dagger}$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k'	Pseudogeschwindigkeitskonstante
k_1	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion
k_{-1}	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion
κ	Wärmeleitfähigkeit ($W\,(m\,K)^{-1}$)
λ	Wellenlänge (Å)
m	Masse (g)
m/z	Massezahl
Δm	Masseänderung bzw. Masseabnahme (w%)
m_{Kat}	Masse des Katalysators (g)
$m_{Kat,calc}$	Masse des calcinierten Katalysators (g)
$m_{Kat,red}$	Masse des reduzierten Katalysators (g)
n	Beugungsordnung
N_A	AVOGADRO-Konstante ($6{,}022 \cdot 10^{23}\,mol^{-1}$)
n_{des}	desorbierte Stoffmenge (mol)
n_i	Stoffmenge der Komponente i (mol)
$\dot{n}_{i,in}$	Stoffmengenstrom der Komponente i, der in den Reaktor eintritt ($mol\,min^{-1}$)
$\dot{n}_{i,out}$	Stoffmengenstrom der Komponente i, der den Reaktor verlässt ($mol\,min^{-1}$)
$n_{Ni-Atome}$	Menge an Nickelatomen an der Oberfläche des Katalysators ($\mu mol\,g_{Kat,red}^{-1}$)
p	Druck (bar)

$p^{\ominus}$	Standarddruck (1 bar)
p_0	Umgebungsdruck bei den BET-Messungen (bar)
$p_{0,i}$	Partialdruck der Komponente i im Eduktstrom (bar)
$p_{\mathrm{eq},i}$	Partialdruck der Komponente i im thermodynamischen Gleichgewicht (bar)
$p_{t,i}$	Partialdruck der Komponente i zum Zeitpunkt t (bar)
R	universelle Gaskonstante (8,314 J (mol K)$^{-1}$)
r_{eff}	effektiver Ionenradius (Å)
$\Delta_{\mathrm{R}}S^{\ominus}$	Standardreaktionsentropie (J mol^{-1} K^{-1})
T	Temperatur (°C, K)
t	Verweilzeit (min)
t_{dwell}	Zählzeit pro Messpunkt bei XPS-Messungen (s)
t_{R}	Retentionszeit (min)
τ	mittlere Ausdehnung der kohärent streuenden Kristalldomäne senkrecht zur Netzebenenschar des Beugungsreflexes (nm)
θ	Beugungswinkel (°, rad)
ϑ_{F}	Schmelztemperatur (°C)
V	Volumen (mL)
$\dot{V}$	Durchflussrate (L min^{-1})
$\dot{V}_{\mathrm{ges,in}}$	Gesamtvolumenstrom der Edukte (mL min^{-1})
$\dot{V}_{\mathrm{ges,out}}$	Gesamtvolumenstrom der Produkte (mL min^{-1})
$\dot{V}_{i,\mathrm{in}}$	Volumenstrom der Komponente i, der in den Reaktor eintritt (mL min^{-1})
$\dot{V}_{i,\mathrm{out}}$	Volumenstrom der Komponente i, der den Reaktor verlässt (mL min^{-1})
$\dot{V}_{\mathrm{in}}$	Volumenstrom, der in den Reaktor eintritt; Eduktstrom (mL min^{-1})
V_{m}	molares Volumen (22,4 L mol^{-1} unter Normbedingungen)
$w_{\mathrm{Ni,red}}$	Massenanteil Nickel im reduzierten Katalysator
X_i	Umsatz der Komponente i

x_i	molarer Anteil der Komponente i
$x_{i,\text{in}}$	molarer Anteil der Komponente i im Eduktstrom
$x_{i,\text{out}}$	molarer Anteil der Komponente i im Produktstrom
Y_i	Ausbeute der Komponente i

1 Einleitung und Zielstellung

Anthropogene Treibhausgasemissionen durch die Nutzung fossiler Energieträger, z. B. in industriellen Prozessen oder im Mobilitätssektor, führten zu einer durchschnittlichen Erderwärmung um 1 °C im Vergleich zur vor-industriellen Zeit [1]. Im Pariser Klimaabkommen, das im November 2016 in Kraft trat, verpflichteten sich 197 Nationen, darunter die gesamte Europäische Union, die globale Erwärmung „auf deutlich unter 2 °C“ zu begrenzen [2]. Der Weltklimarat hält die Einhaltung einer Obergrenze von 1,5 °C für zwingend erforderlich [1], um die irreversiblen Schäden an den Ökosystemen der Erde durch den Klimawandel auf ein Minimum zu reduzieren. Dieses ambitionierte Ziel kann nur durch eine drastische Senkung der Treibhausgasemissionen erreicht werden.

Die Nutzung erneuerbarer Energieträger, beispielsweise Solar- und Windkraft, spielt eine wesentliche Rolle, um den nach wie vor weltweit steigenden CO_2-Emissionen (Abb. 1.1a, oben) zu begegnen. Durch den kontinuierlichen Ausbau der regenerativen Stromerzeugung (Abb. 1.1b) konnte Deutschland seine CO_2-Emissionen (Abb. 1.1a, unten) von 1990 bis 2017 um 23 % senken [3]. Im Jahr 2018 wurden bereits 38 % des deutschen Gesamtstromverbrauchs aus erneuerbaren Energiequellen gedeckt [4], bis 2050 soll dieser Anteil auf mindestens 80 % steigen [5].

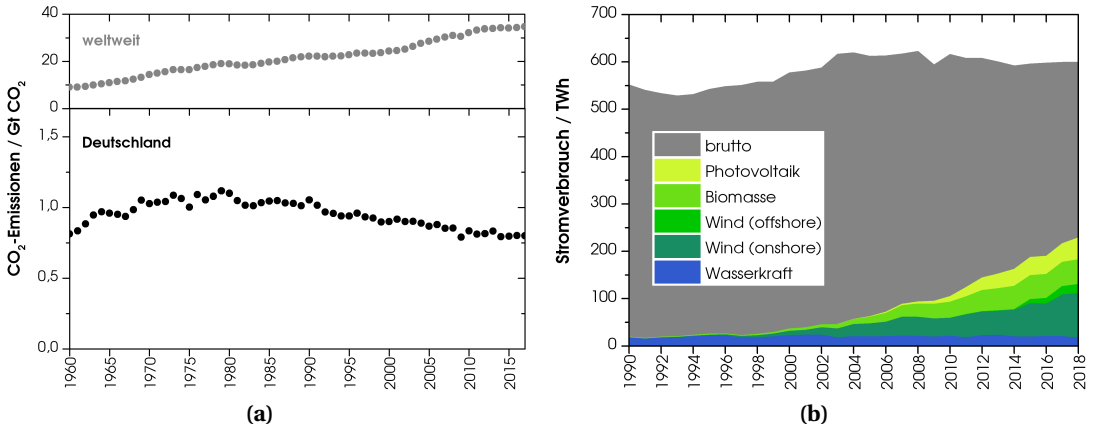


Abb. 1.1: (a) Entwicklung der CO_2-Emissionen weltweit (oben) und in Deutschland (unten) in den Jahren von 1960 bis 2017 [6]. (b) Stromverbrauch in Deutschland im Zeitraum von 1990 bis 2018 [7]. Neben dem Bruttostromverbrauch sind die Anteile aus den regenerativen Energiequellen Photovoltaik, Biomasse, Wind (offshore), Wind (onshore) und Wasser dargestellt.

Bedingt durch die Tag-Nacht- und Jahreszeitenzyklen schwanken die Intensitäten von Sonnenlicht, Wind und Wassertrömungen in Flüssen und Ozeanen. Daraus resultiert eine fluktuierende Stromerzeugung, was ein großes Problem bei der Einbindung der erneuerbaren Energiequellen in die bestehenden Stromnetze darstellt. Diese können durch effiziente Speichertechnologien entlastet werden [8, 9]. Im Bereich der Langzeitspeicherung ist

das *Power-to-X-Konzept* sehr vielversprechend [10, 11]. Dieses sieht in Zeiten einer Stromüberproduktion vor, die elektrische Energie in energiereiche chemische Verbindungen, z. B. Wasserstoff (120 MJ kg^{-1} [9]), Methan (50 MJ kg^{-1} [9]) oder Methanol (20 MJ kg^{-1} [9]), umzuwandeln. Die Deutsche Energie-Agentur schreibt diesen *Power Fuels* sogar die Rolle eines „Missing Link für einen ambitionierten, weltweiten Klimaschutz"[12, 13] zu. Wasserstoff, der durch die Elektrolyse von Wasser mit regenerativen Strom erzeugt wird, kann direkt industriellen Prozessen zugeführt oder in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden [14], allerdings liegt die Beimischungsgrenze für Wasserstoff ins Erdgasnetz bei 2 vol% [15]. Ökonomisch sowie ökologisch ist es sinnvoll den Wasserstoff mit CO_2 zu Methan, sogenanntem *synthetischem Erdgas* (*engl.* substituted natural gas, SNG), umzusetzen [15–17]. Das SNG kann uneingeschränkt über die bestehende Infrastruktur aus Gasleitungen und Kavernenspeichern verschiedenen Anwendungen, beispielsweise der Wärmeerzeugung oder als Kraftstoff für Erdgas-betriebene Fahrzeuge, zugeführt werden [18]. Das notwendige CO_2 kann aus Industrieabgasen, aus Biogas oder direkt aus der Luft gewonnen werden. Dadurch entsteht ein CO_2-Kreislauf, der zu einer deutlichen Reduktion der Treibhausgasemissionen beitragen kann [19–21].

Die CO_2-Methanisierung wurde an zahlreichen Übergangsmetall-basierten Katalysatoren, darunter Rhodium [22, 23], Ruthenium [24, 25] und Nickel [26, 27], untersucht. In industriellen Prozessen werden Nickelkatalysatoren eingesetzt [19], da dieses Metall nicht nur günstig sondern auch sehr aktiv und gleichzeitig hochselektiv gegenüber der Methanbildung ist [17, 28]. Allerdings neigen Nickelkatalysatoren zur Deaktivierung durch Sinterung und Verkokung [29, 30]. Die thermische Stabilität von Nickelnanopartikeln kann durch das Aufbringen auf ein oxidisches Trägermaterial, z. B. Al_2O_3 [31], SiO_2 [32] oder TiO_2 [33], erhöht werden [17, 34]. Die kritische Nickelpartikelgröße für die Kohlenstoffbildung durch die Zersetzung von Methan liegt unterhalb von 10 nm [35], sodass stabile Nanopartikel auch zur Verkokungsresistenz beitragen. LEWIS-basische Promotoren, wie MgO [36] oder La_2O_3 [37], können die Stabilität zusätzlich erhöhen [38]. Durch ihr hohes Sorptionsvermögen für CO_2 begünstigen sie darüber hinaus die Methanisierungsaktivität [30].

Hydrotalcite (*engl.* hydrotalcite-like, HTL) eignen sich hervorragend als Katalysatorprecursoren, da sie sich zu homogenen Mischoxiden zersetzen, die neben der aktiven Metallkomponente auch die Promotoren enthalten. Die anschließende Reduktion führt zu stabilen Katalysatoren, die durch eine starke Wechselwirkung zwischen Metallnanopartikeln und der oxidischen Matrix gekennzeichnet sind [39, 40]. HTL-basierte Nickelkatalysatoren sind aktiv in der Dampf- [41–43] und Trockenreformierung [44–46] sowie in der Methanisierung von Synthesegas [47–49] und zeigen dabei eine gute Resistenz gegenüber Sinterung und Verkokung.

In der vorliegenden Arbeit wird die CO_2-Methanisierung an (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren untersucht. Es soll der Einfluss des Nickelgehalts insbesondere auf die Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren sowie der Zusammenhang mit der Methanisierungsaktivität betrachtet werden. Darüber hinaus ist die Langzeitstabilität der Katalysatoren zu überprüfen und deren Resistenz gegenüber Sinterung und Verkokung einzuschätzen.

Zu diesem Zweck werden (Ni,Mg,Al)-haltige HTL-Precursoren mit variierenden Nickelgehalten zwischen 0 mol% und 50 mol% bei einem gleichbleibenden M^{2+}:Al^{3+}-Verhältnis von 2:1 über Cofällung hergestellt. Diese werden durch Calcinieren und nachfolgende Reduktion in (Mg,Al)O_x-geträgerte Nickelkatalysatoren überführt. Die (Ni,Mg,Al)-Mischoxide und reduzierten Katalysatoren werden eingehend mit bulk- und oberflächensensitiven Methoden charakterisiert. Für die Methanisierungsexperimente wird der Katalysatorteststand des Instituts für Physikalische Chemie unter Berücksichtigung der *in-situ*-Reduktion der Katalysatoren angepasst und optimiert.

2 Grundlagen

Im Folgenden wird die vorliegende Arbeit in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet. Es wird zunächst die Thermodynamik der CO_2-Methanisierung betrachtet und daraus die Bedingungen der katalytischen Experimente in dieser Arbeit abgeleitet. Weiterhin wird ein kurzer Überblick über bisher untersuchte Katalysatorsysteme gegeben und mögliche Reaktionsmechanismen dargestellt. Abschließend werden Struktur, Synthese, Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Hydrotalciten vorgestellt. Aufgrund der Relevanz für die vorliegende Arbeit wird dabei die bisherige Forschung an Hydrotalciten als Katalysatorprecursoren für die CO_2-Methanisierung näher beleuchtet.

2.1 Die Methanisierungsreaktion

2.1.1 Thermodynamische Betrachtungen

Im Vorfeld der experimentellen Untersuchungen zur CO_2-Methanisierung [R 2.1] wurde dieses System unter thermodynamischen Aspekten betrachtet. Dabei wurden unter anderem die thermodynamischen Größen ($\Delta_R H^{\ominus}$, $\Delta_R S^{\ominus}$, $\Delta_R G^{\ominus}$, $K^{\dagger}$) der Reaktion [R 2.1] im Temperaturbereich von 200 °C bis 500 °C bei einem Druck von 1 bar mithilfe des Programms *HSC Chemistry 7.1* [50] berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

$$CO_{2(g)} + 4\,H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + 2\,H_2O_{(g)} \qquad [R\,2.1]$$

Tab. 2.1: Thermodynamische Daten der Methanisierung von CO_2 [R 2.1] bei verschiedenen Temperaturen, berechnet mit dem Programm *HSC Chemistry 7.1* [50].

T / °C	$\Delta_R H^{\ominus}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_R S^{\ominus}$ / J mol^{-1} K^{-1}	$\Delta_R G^{\ominus}$ / kJ mol^{-1}	$K^{\dagger}$	$\lg\left(K^{\dagger}\right)$
200	-173,1	-194,5	-81,0	$8{,}84 \cdot 10^8$	8,95
250	-175,2	-198,8	-71,2	$1{,}29 \cdot 10^7$	7,11
300	-177,2	-202,5	-61,2	$3{,}75 \cdot 10^5$	5,57
350	-179,1	-205,7	-51,0	$1{,}87 \cdot 10^4$	4,27
400	-180,9	-208,5	-40,6	$1{,}41 \cdot 10^3$	3,15
450	-182,6	-210,9	-30,1	$1{,}50 \cdot 10^2$	2,18
500	-184,1	-212,9	-19,5	$2{,}08 \cdot 10^1$	1,32

Anhand der Daten für die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^{\ominus}$ wird der stark exotherme Charakter der Reaktion [R 2.1] deutlich. Eine unzureichende Abführung der Reaktionswärme kann bei der technischen Umsetzung der Methanisierung zu einer thermodynamischen Limitierung der Reaktion führen, da die thermodynamische Gleichgewichtskon-

stante $K^{\dagger}$ mit steigender Temperatur abnimmt, d. h. das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten der Ausgangstoffe. Außerdem kann die Temperatur in kleinen Bereichen des Katalysatorbetts sehr stark ansteigen. Durch die Ausbildung solcher *Hot Spots* können die Katalysatorpartikel sintern, was zur Deaktivierung des Katalysators führt. Eine gezielte Temperaturkontrolle des Prozesses ist daher essentiell und es existieren bereits zahlreiche Reaktorkonzepte [16], z. B.:

- Reihenschaltung von adiabatischen Festbettreaktoren mit Zwischenkühlung und Gasrückführung,
- Festbettreaktoren mit gekühlten Rohrbündeln oder Platten,
- Wirbelschichtreaktoren, in denen durch die Aufwirbelung des festen Katalysators nahezu isotherme Bedingungen herrschen,
- Drei-Phasen- oder Slurryreaktoren, in denen die Katalysatorpartikel in einer Flüssigkeit mit einer hohen Wärmekapazität, z. B. Dibenzyltoluol, suspendiert werden. Dies erlaubt eine effektive und präzise Temperaturkontrolle.
- Strukturierte Reaktoren, in denen ein sehr guter radialer Wärmetransport möglich ist und die Hauptprobleme der adiabatischen Festbettreaktoren, Hot-Spot-Bildung und Druckabfall, deutlich vermindert werden.

Tab. 2.2: Mögliche (Neben)Reaktionen bei der Umsetzung von CO_2 und H_2.

	Reaktion	**Bezeichnung**
[R 2.1]	$CO_{2(g)} + 4\,H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + 2\,H_2O_{(g)}$	CO_2-Methanisierung
[R 2.2]	$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	inverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS)
[R 2.3]	$CO_{2(g)} + 2\,H_{2(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + 2\,H_2O_{(g)}$	unvollständige Reduktion von CO_2
[R 2.4]	$CO_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + H_2O_{(g)}$	Bildung von Methanol
[R 2.5]	$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons HCOOH_{(g)}$	Bildung von Ameisensäure
[R 2.6]	$CO_{2(g)} + 2\,H_{2(g)} \rightleftharpoons HCHO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	Bildung von Formaldehyd
[R 2.7]	$CO_{2(g)} + 3{,}5\,H_{2(g)} \rightleftharpoons 0{,}5\,C_2H_{6(g)} + 2\,H_2O_{(g)}$	Bildung von Ethan
[R 2.8]	$CO_{(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$	CO-Methanisierung
[R 2.9]	$2\,CO_{(g)} + 2\,H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + CO_{2(g)}$	inverse Trockenreformierung
[R 2.10]	$CO_{(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + H_2O_{(g)}$	unvollständige Reduktion von CO
[R 2.11]	$2\,CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + C_{(s)}$	BOUDOUARD-Gleichgewicht
[R 2.12]	$CH_{4(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + 2\,H_{2(g)}$	Zersetzung von Methan

Neben der Methanisierung [R 2.1] können bei der Reaktion von CO_2 mit H_2 verschiedene Nebenreaktionen ablaufen (Tab. 2.2), die zur Bildung anderer Produkte, wie z. B. CO [R 2.2], Methanol (CH_3OH, [R 2.4]) oder Ameisensäure (HCOOH, [R 2.5]), führen können. Die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktionen [R 2.1-R 2.7] kann über die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^{\circ}$ verdeutlicht werden. Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung mit der Software *HSC Chemistry 7.1* [50] für den Temperaturbereich von 0 °C bis 700 °C sind in Abb. 2.1 dargestellt. Für eine mittlere Temperatur von 300 °C (Abb. 2.1, gestrichelte graue Linie) resultiert eine eindeutige Rangfolge im Bezug auf die Produktbildung:

$$CH_4 > C > \text{Ethan } (C_2H_6) > CO > \text{Methanol } (CH_3OH) > \text{Ameisensäure } (HCOOH) > \text{Formaldehyd } (HCHO)$$

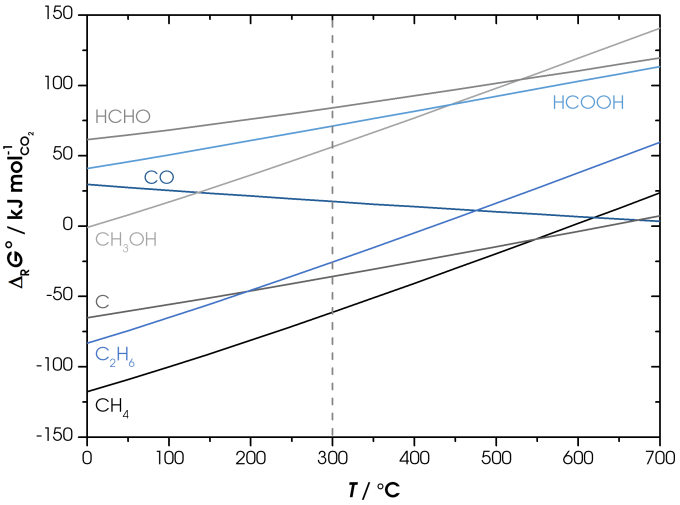


Abb. 2.1: Berechnete freie Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R G^{\circ}$ der Umsetzung von CO_2 und H_2 zu verschiedenen Produkten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Quantifizierung dieser Abfolge wurden zusätzliche thermodynamische Berechnungen, basierend auf der Minimierung der GIBBS-Energie im geschlossenen System, mit dem Programm *ChemSage* [51] durchgeführt. Dabei wurden für verschiedene Temperaturen die Produktmengen in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis H_2:CO_2 bei einem Gesamtdruck von 1 bar berechnet. Bei der experimentellen Untersuchung der Methanisierungsreaktion [R 2.1] innerhalb der vorliegenden Arbeit wird die Reaktionsmischung von H_2 und CO_2 verdünnt, um einerseits einen ausreichenden Wärmetransport zu gewährleisten und andererseits die Quantifizierung der Versuche mittels eines internen Standards durchzuführen. Bei den Berechnungen wurde dahingehend der Gesamtpartialdruck von H_2 und CO_2 auf 0,3 bar festgelegt und 0,7 bar N_2 beigemischt.

In Abb. 2.2 ist die Ausbeute des gewünschten Produkts CH_4 in Abhängigkeit des H_2:CO_2-Verhältnisses bei vier unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Unterhalb des stöchimetrischen Verhältnisses der Methanisierungsreaktion [R 2.1] von H_2:CO_2 = 4:1 ergibt sich

eine deutliche sigmoidale Abhängigkeit der Methanausbeute von der Eduktzusammensetzung. Bei einem H_2-Überschuss, insbesondere im Bereich von H_2:$CO_2 > 6$, ist der Einfluss des H_2:CO_2-Verhältnisses deutlich abgeschwächt. Generell ist festzustellen, dass bei Erhöhung der Reaktionstemperatur der H_2-Überschuss im Eduktstrom gesteigert werden muss, um vergleichbare Methanausbeuten zu erzielen.

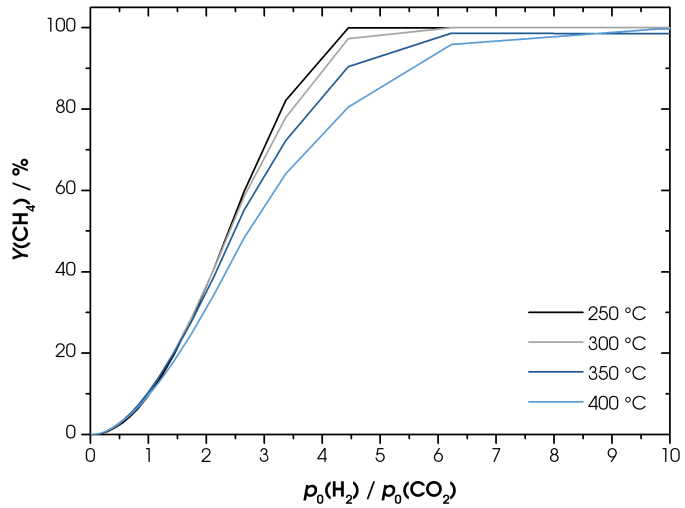


Abb. 2.2: Berechnete Methanausbeuten $Y(CH_4)$ in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis $p_0(H_2) / p_0(CO_2)$ bei 250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C, einem Gesamtdruck von 1 bar und einer Zusammensetzung des Eduktgases von $p_0(H_2) + p_0(CO_2) = 0{,}3$ bar, $p_0(N_2) = 0{,}7$ bar.

Um aus thermodynamischer Sicht zu einer Aussage über die mögliche Selektivität der Umsetzung von H_2 und CO_2 bezüglich der betrachteten Produkte zu gelangen, wurde die Speziesverteilung in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis H_2:CO_2 für vier Temperaturen berechnet (Abb. 2.3). Zur besseren Verdeutlichung wurde die logarithmische Darstellung der gebildeten Produktmengen n_i gewählt.

Methan stellt im Bereich von 250 °C bis 400 °C bei H_2:CO_2-Verhältnissen > 2 das Hauptprodukt dar (Abb. 2.3). Die Bildung von Kohlenstoff, die zur *Verkokung* und damit zur Deaktivierung des Katalysators führt, ist die wahrscheinlichste Konkurrenzreaktion, jedoch existiert eine kritische Eduktzusammensetzung, oberhalb derer keine Kohlenstoffbildung möglich ist. Diese ist im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant und liegt bei $p_0(H_2) / p_0(CO_2) \approx 3$. Die gebildete Kohlenstoffmenge selbst nimmt hingegen mit steigender Temperatur ab (Abb. 2.4).

Die Bildung von CO über die inverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS, [R 2.2]) spielt eine wichtige Rolle, da CO als Ausgangsstoff für weitere Nebenreaktionen [R 2.8-R 2.11] dient. Tendenziell und erwartungsgemäß nimmt die CO-Menge mit steigender Temperatur zu und mit steigendem H_2:CO_2-Verhältnis ab (Abb. 2.3). Bei einer Eduktzusammensetzung von H_2:CO_2 = 4:1 erhöht sich der CO-Anteil im Produktgas exponentiell von ca.

130 ppm bei 250 °C auf ca. 20 000 ppm (= 2 %) bei 400 °C. Die Anteile von Methanol (CH_3OH, [R 2.4]), Ameisensäure (HCOOH, [R 2.5]), Formaldehyd (HCHO, [R 2.6]) und Ethan (C_2H_6, [R 2.7]) betragen im untersuchten Temperaturbereich zwischen $1 \cdot 10^{-10}$ ppm und 300 ppm. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten sind diese Produkte daher für die Umsetzung von H_2 und CO_2 nicht relevant.

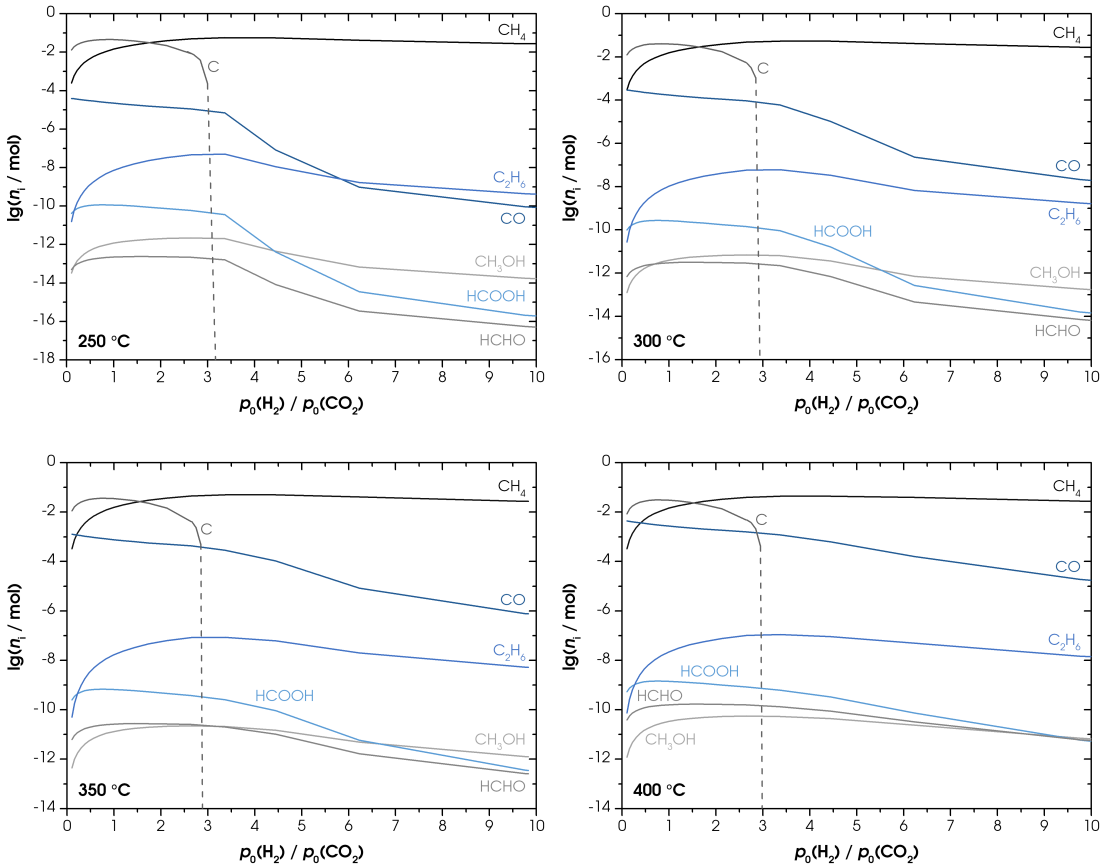


Abb. 2.3: Berechnete Produktverteilungen der Reaktion von CO_2 und H_2 in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis $p_0(H_2) / p_0(CO_2)$ bei 250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C, einem Gesamtdruck von 1 bar und einer Zusammensetzung des Eduktgases von $p_0(H_2) + p_0(CO_2) = 0{,}3$ bar, $p_0(N_2) = 0{,}7$ bar.

Die Methanisierung von CO_2 [R 2.1] und die relevanten Nebenreaktionen [R 2.2, R 2.3] sind mit einer Volumenabnahme verbunden. Entsprechend dem Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN muss daher eine Druckerhöhung in jedem Falle zu einer Steigerung des Umsatzes führen. Zur Verdeutlichung der Druckabhängigkeit wurde der CO_2-Umsatz bei einem Eduktverhältnis von H_2:CO_2 = 4:1 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur unter der Annahme idealen Gasverhaltens berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.5 dargestellt. Erkennbar ist die thermodynamisch determinierte logarithmische Druckabhängigkeit des Umsatzes:

$$\Delta_R G_p = \Delta_R G_{p^\ominus}^\ominus - 2 \cdot RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \tag{2.1}$$

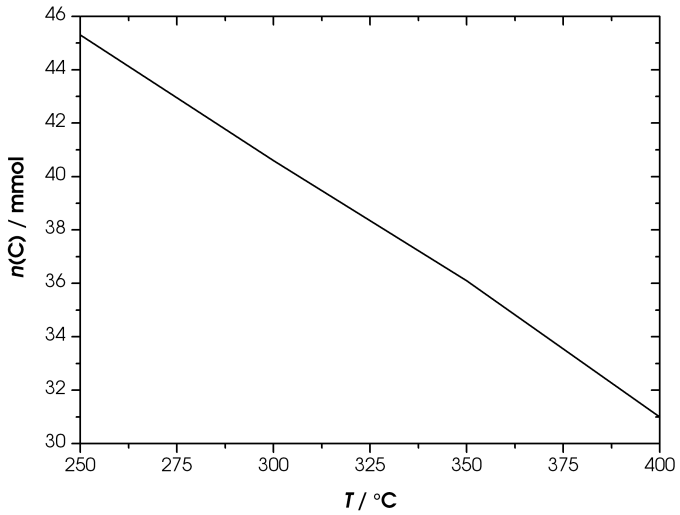


Abb. 2.4: Berechnete Temperaturabhängigkeit der gebildeten Kohlenstoffmenge $n(\mathrm{C})$ bei einem Eduktverhältnis $p_0(\mathrm{H_2}) / p_0(\mathrm{CO_2})$ von 1:1 und einem Gesamtdruck von 1 bar.

Eine Druckerhöhung von 1 bar auf 10 bar bei 300 °C führt zu einer deutlichen Zunahme des CO_2-Umsatzes von 95 % auf 98 %. Durch eine weitere Erhöhung des Druckes auf 20 bar oder 100 bar steigt der CO_2-Umsatz auf 98,5 % bzw. 99 %. Die Wahl des Reaktordruckes für die großtechnische Durchführung der CO_2-Methanisierung muss letztendlich nach technologischen und ökonomischen Aspekten erfolgen.

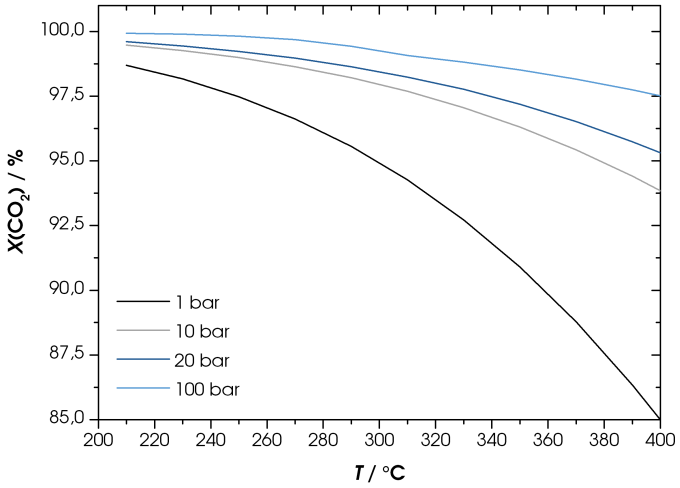


Abb. 2.5: Berechnete Temperaturabhängigkeit des CO_2-Umsatzes $X(\mathrm{CO_2})$ bei 1 bar, 10 bar, 20 bar und 100 bar und einer Zusammensetzung des Eduktgases von $p_0(\mathrm{H_2}) / p_0(\mathrm{CO_2}) = 4{:}1$, $p_0(\mathrm{H_2}) + p_0(\mathrm{CO_2}) = 0{,}3$ bar, $p_0(\mathrm{N_2}) = 0{,}7$ bar.

Im Fokus der vorliegenden Arbeit steht die Untersuchung der Aktivität eines Hydrotalcit-basierten Nickelkatalysators für die Methanisierung von CO_2. Darauf bezugnehmend ergeben sich aus den thermodynamischen Berechnungen folgende Schlussfolgerungen:

- Um Nebenreaktionen auszuschließen und gleichzeitig einen maximalen Umsatz zu ermöglichen, werden die experimentellen Untersuchungen mit einem konstanten Eduktverhältnis von $p_0(H_2) / p_0(CO_2) = 4{:}1$ durchgeführt.
- Bei dieser Eduktzusammensetzung ist die Kohlenstoffbildung nahezu ausgeschlossen und sollte hinsichtlich der Deaktivierung des Katalysators durch Verkokung sowie bei der Entwicklung eines katalytischen Mechanismus keine Rolle spielen.
- Die CO-Bildung hingegen kann nicht vollständig vernachlässigt werden, da CO im katalytischen Reaktionszyklus, z. B. als Intermediat, eine Rolle spielen könnte [17, 52].
- Die Variation des H_2:CO_2-Verhältnisses wird ausgeschlossen, da unter Beachtung der Nebenreaktionen außer formalkinetischen Ergebnissen keine sicheren Aussagen zum katalytischen Mechanismus möglich sind.
- Um Wärmetransport-limitierende Prozesse aufgrund der Exothermie der Methanisierungsreaktion auszuschließen, wird mit verdünnten Reaktionsmischungen gearbeitet. Die Verdünnung erfolgt mit Gasen, die im betrachteten Reaktionssystem inert sind, z. B. Stickstoff oder Argon.
- Da ein grundlegendes Verständnis der Wirkungsweise der Hydrotalcit-basierten Katalysatoren und nicht die Steigerung des CO_2-Umsatzes im Vordergrund dieser Arbeit steht, werden alle katalytischen Experimente bei einem Gesamtdruck von 1 bar durchgeführt, um den apparativen Aufwand gering zu halten.

2.1.2 Katalysatoren für die Methanisierung

Die thermodynamischen Berechnungen (Kapitel 2.1.1, S. 4) haben gezeigt, dass Methan bei der Reaktion von CO_2 mit H_2 bis 500 °C das bevorzugte Produkt darstellt (Abb. 2.1, S. 6). Da für die Reduktion von CO_2 zu CH_4 insgesamt acht Elektronen ausgetauscht werden müssen, ist die Methanisierungsreaktion kinetisch stark gehemmt [53]. Zur Erreichung annehmbarer Reaktionsgeschwindigkeiten und hoher Selektivitäten ist der Einsatz eines Katalysators daher unerlässlich [52].

Seit der Entdeckung der katalytischen Hydrierung von CO_2 zu Methan durch SABATIER und SENDERENS im Jahr 1902 [54] wurden bis heute zahlreiche Katalysatorsysteme für diese Reaktion untersucht. Im Folgenden wird nur ein kleiner Ausschnitt der umfangreichen Forschung auf diesem Gebiet vorgestellt. Für weiterführende Informationen sei auf diverse Übersichtsartikel [17, 30, 34, 38, 53] verwiesen.

Nickelkatalysatoren wurden für die CO_2-Methanisierung am häufigsten untersucht [30, 38], da sie sowohl eine hohe Aktiviät [17] als auch eine sehr gute Selektivität [28] aufweisen

und daneben kostengünstig sind [17]. Im Zuge der Speicherung von Strom aus regenerativen Quellen in Form von synthetischem Erdgas wurden in jüngster Vergangenheit Studien an Ni/Al_2O_3-Katalysatoren unter dynamischen Methanisierungsbedingungen durchgeführt [55, 56]. In zahlreichen Untersuchungen [30, 34, 38] wurde gezeigt, dass die Edelmetalle der VIII. Nebengruppe (Ru, Rh, Pt, Pd) ebenfalls die Methanisierungsreaktion katalysieren, wobei Ruthenium am aktivsten ist [28]. Eisen zeigt auch eine sehr hohe Aktivität für die Hydrierung von CO_2, ist jedoch nur wenig selektiv gegenüber der Bildung von Methan und katalysiert eher das Kettenwachstum zu höheren Kohlenwasserstoffen (FISCHER-TROPSCH-Synthese) [17]. KIRCHNER et al. [57] zeigten, dass die Aktivität und Selektivität von Eisenoxiden bezüglich der Methanisierung stark von der Art und Reaktivität der Kohlenstoffspezies an der Oberfläche sowie dem CO_2-Gehalt im Feed abhängen. Ferner können die Vorteile verschiedener Metalle in bimetallischen, z. B. Ni-Mg [58], Ni-Zr [59] und Ni-Fe [60], oder trimetallischen Katalysatoren (M*-Mn-Cu, M* = Pd, Rh, Ru) [61] vereint werden.

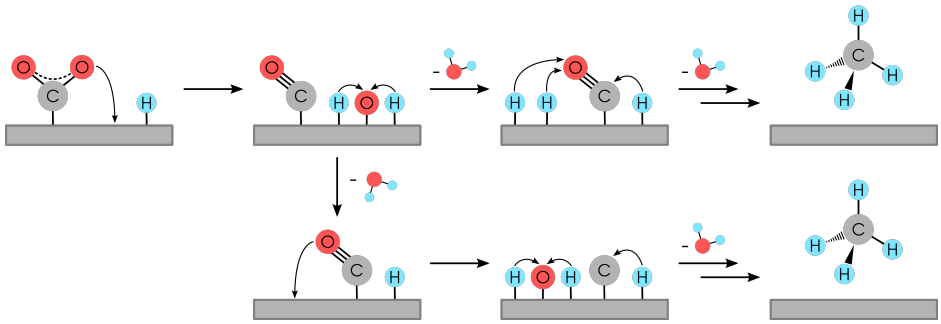
Eine weitere Möglichkeit, die Katalysatoreigenschaften positiv zu beeinflussen, ist das Aufbringen auf ein oxidisches Trägermaterial. Durch die Wechselwirkung mit dem Träger verändert sich die Reduzierbarkeit des aktiven Metalls, wodurch eine sehr feine Verteilung und hohe thermische Stabilität der aktiven Metallpartikel erreicht werden. Weiterhin kann durch die Modifizierung der Säure-Base-Eigenschaften des Trägeroxids auch das Adsorptionsvermögen für CO_2 und damit die katalytische Aktivität erhöht werden [30, 34, 38]. Für viele industrielle Prozesse kommen Aluminiumoxide zum Einsatz [17]. Aufgrund der hohen Oberfläche, der gut definierten Porenstruktur und der gut charakterisierten Säure-Base-Eigenschaften wurde γ-Al_2O_3 am häufigsten untersucht [62]. Problematisch stellt sich das Reaktionsprodukt Wasser dar, das bei hohen Temperaturen die Sinterung von Al_2O_3 verursacht [31]. Basische Promotoren, wie z. B. MgO [63, 64], La_2O_3 [37, 65] oder CeO_2 [33, 66], können zur thermischen Stabilisierung beitragen. Zusätzlich begünstigen diese auch die Verkokungsresistenz [17] sowie eine Beschleunigung der CO_2-Aktivierung durch eine Verbesserung des CO_2-Adsorptionsvermögens [38].

Oberflächendefekte bilden immer aktive Zentren für katalytische Prozesse und beeinflussen daher die Reaktivität maßgeblich. Durch gezieltes Design der Morphologie und der elektronischen Struktur kann die Defektdichte an der Katalysatoroberfläche erhöht werden [38]. Hierfür eignen sich insbesondere strukturierte Trägermaterialien, z. B. eine blumenartige Al_2O_3-Matrix [67], mesostrukturierte SiO_2-Nanopartikel [68] oder metallorganische Gerüstverbindungen (*engl.* metal organic frameworks, MOFs) [69].

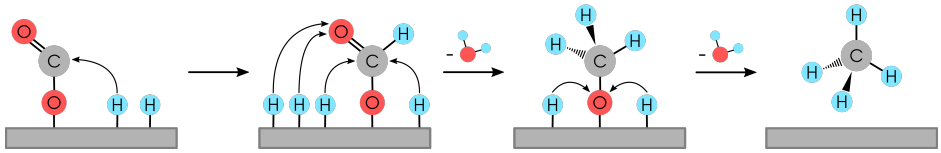
2.1.3 Mechanismus der Methanisierung

Für das Verständnis katalytischer Prozesse und die Optimierung von Katalysatoren sind Kenntnisse über Reaktionsmechanismen unabdingbar. Obwohl bereits zahlreiche Studien

zur Methanisierung von CO_2 existieren, ist der Reaktionsmechanismus nach wie vor nicht eindeutig geklärt [34, 38, 70]. Experimentelle Methoden, z. B. Isotopenmarkierung [71] und oberflächensensitive IR-Spektroskopie (DRIFTS) [71–74], sowie DFT-Berechnungen [75, 76] lieferten zwei mögliche Mechanismen, die sich hinsichtlich des Intermediats der Methanbildung unterscheiden – der *dissoziative* und der *assoziative* Mechanismus [70]. Beide sind vereinfacht in Abb. 2.6 dargestellt.



(a) Dissoziativer Mechanismus.



(b) Assoziativer Mechanismus

Abb. 2.6: Mögliche Reaktionsmechanismen der Methanisierung von CO_2.

Im dissoziativen Mechanismus (Abb. 2.6a) spaltet sich CO_2 auf der Katalysatoroberfläche direkt in Sauerstoff (O_{ads}) und Carbonyl (CO_{ads}), welches das Hauptintermediat für die Methanbildung darstellt. Die adsorbierten Spezies werden durch Wasserstoffatome (H_{ads}), die sich über die homolytische Spaltung von H_2 an den metallischen Zentren bilden, zu Wasser und Methan hydriert (Abb. 2.6a, oben). Darüber hinaus kann CO_{ads} auch weiter in Kohlenstoff (C_{ads}) und O_{ads} dissoziieren (Abb. 2.6a, unten), die anschließend mit H_{ads} weiterreagieren [77–79].

Der assoziative Mechanismus (Abb. 2.6b) setzt LEWIS-basische Zentren an der Katalysatoroberfläche voraus, an denen CO_2 in Form von mono- und bidentaten Carbonaten adsorbiert. Diese Carbonat-Spezies stellen die Hauptintermediate dar und reagieren mit H_{ads} über Formyl- (CHO_{ads}) und Methoxyspezies (CH_3O_{ads}) zu Methan [32, 72, 73].

Nach welchem Mechanismus die Methanisierungsreaktion an einem Katalysator abläuft, hängt also im Wesentlichen von der Aktivierungsroute des CO_2 ab. Die zahlreichen Forschungsergebnisse [34, 38, 70] deuten darauf hin, dass sowohl die Zusammensetzung des Katalysators, die Wechselwirkung zwischen Metall und Trägermaterial als auch die chemischen und elektronischen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche eine maßgebliche Rolle dabei spielen.

2.2 Die Stoffklasse der Hydrotalcite

2.2.1 Struktur, Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsgebiete

Hydrotalcite bzw. Hydrotalcit-artige Verbindungen (*engl.* hydrotalcite-like, HTL) zählen zu den Doppelschichthydroxiden (*engl.* layered double hydroxides, LDH). Namensgeber dieser Stoffklasse ist ein natürlich vorkommendes basisches Carbonat mit der Summenformel $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4\,H_2O$. Die Kristallstruktur des Hydrotalcits (Abb. 2.7a) leitet sich von Brucit ($Mg(OH)_2$) ab, in dem kantenverknüpfte $Mg(OH)_6$-Oktaeder zu unendlichen zweidimensionalen Schichten angeordnet sind. Über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxidionen zweier solcher Oktaederschichten bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus [39, 80].

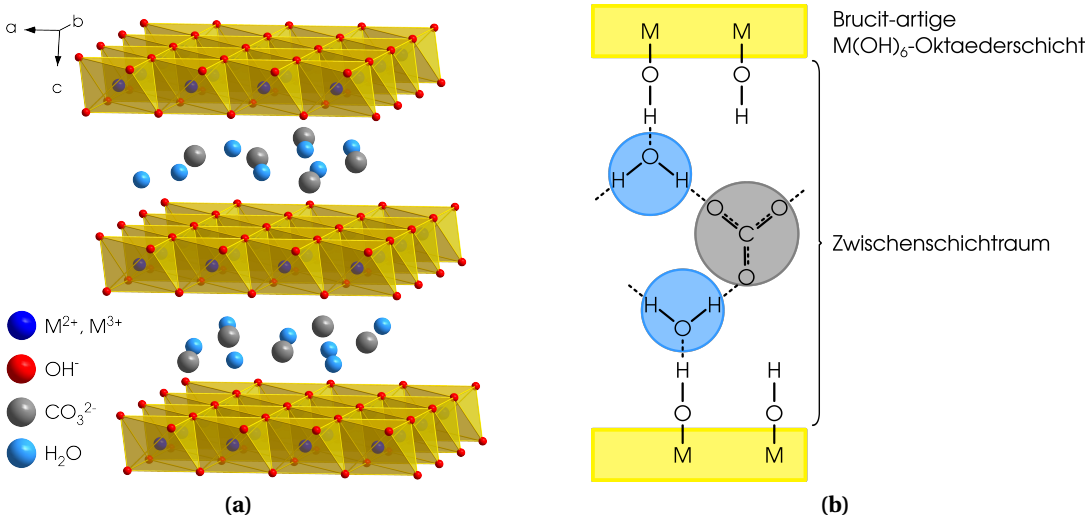


Abb. 2.7: a) Schematische Darstellung der Kristallstruktur einer Hydrotalcit-artigen Verbindung (Strukturdatensatz von $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4\,H_2O$ [81]), b) mögliche Wechselwirkung der Brucit-artigen $M(OH)_6$-Oktaederschichten mit den Wassermolekülen und Carbonationen in den Zwischenschichträumen nach [82].

Die Mg^{2+}-Ionen sind durch di- und trivalente Kationen (z. B. $M^{2+} = Ni^{2+}$, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}; $M^{3+} = Al^{3+}$, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}) mit Radien im Bereich von 0,5 Å bis 0,8 Å austauschbar [39]. Der Einbau dreiwertiger Kationen führt zu einer positiven Überschussladung der Brucit-artigen Schichten, die durch die Einlagerung von Anionen, meist Carbonationen, in die Zwischenschichträume kompensiert wird. Daneben befinden sich Wassermoleküle zwischen den Oktaederschichten. Die Wechselwirkungen der $M(OH)_6$-Schichten mit den CO_3^{2-}-Ionen und H_2O-Molekülen basieren auf elektrostatischen Effekten und Wasserstoffbrückenbindungen [39, 80, 83]. In Abb. 2.7b ist eine mögliche Verknüpfung der Schichten schematisch dargestellt.

Allgemein können die HTL mit der Summenformel $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ beschrieben werden [39], wobei der Wassergehalt m von der Temperatur, dem Wasserdampfpartialdruck und der Art der Anionen bestimmt wird [80]. Der Anteil trivalenter Metallionen x kann generell zwischen 0,1 und 0,5 variieren, jedoch werden reine Hydrotalcite meist nur im Bereich $0{,}2 \leq x \leq 0{,}33$ erhalten. Außerhalb dieses Bereichs können sich amorphe Metallhydroxide als Begleitphasen bilden [39, 80]. Die Art der in den Zwischenschichtträumen eingebauten Anionen ist nahezu unbegrenzt und reicht von einfachen anorganischen Ionen, wie den Halogeniden, Nitrat oder Sulfat, über anionische Komplexe (z. B. $[Fe(CN)_6]^{3-}$) und Heteropolyanionen (z. B. Polyoxometallate) bis hin zu organischen und metallorganischen Anionen. Aufgrund der hohen Affinität der Struktur gegenüber CO_3^{2-}-Ionen ist die Synthese Carbonat-freier HTL jedoch nur unter CO_2-Ausschluss möglich [80, 84].

Hydrotalcite können über verschiedene Methoden hergestellt werden, wobei die Anforderungen an das Material sowie dessen Anwendung die Wahl des Syntheseverfahrens bestimmen. Die einfachste und am häufigsten verwendete Methode ist die Cofällung der Metallionen mittels eines basischen Fällungsmittels, die meist in automatisierten Laborapparaturen durchgeführt wird. Bei Temperaturen zwischen 60 °C und 80 °C werden die gering konzentrierten Lösungen unter Konstanthaltung des pH-Werts simultan mit geringen Zugaberaten in destilliertes Wasser oder eine Lösung, die das gewünschte Anion enthält, getropft. Ein pH-Wert zwischen 8 und 10 ist dabei optimal für die phasenreine Herstellung der meisten HTL [80, 84].

Wenn die Cofällung des HTL nicht möglich ist, weil beispielsweise die Ionen in alkalischer Lösung nicht stabil sind oder eine Ausfällung der Metallionen mit den Anionen gegenüber der HTL-Bildung bevorzugt stattfindet, kann die Herstellung auch über einen Ionenaustausch erfolgen. Dabei wird zunächst der CO_3^{2-}-haltige HTL hergestellt und im Anschluss das gewünschte Anion über weitere Syntheseschritte in die Zwischenschichten eingebracht. Diese Methode wird vor allem für die Herstellung Carbonat-freier HTL genutzt, eignet sich aber auch zum Einbringen von Kationen, die nicht in die $M(OH)_2$-Schichten eingebaut werden können (z. B. Mo^{4+}, Ir^{4+}), oder um den Gesamtmetallgehalt des HTL durch die Einlagerung von komplexen Anionen (z. B. Chromate, Ferrocyanide) zu erhöhen [80, 84]. Zur Herstellung funktionieller Materialien auf HTL-Basis mit speziellen Eigenschaften existiert daneben noch eine Reihe spezieller Methoden, wie z. B. die Templat- oder die Sol-Gel-Synthese [84].

Die Vielfalt von Metall- und Anionen, die in die HTL-Struktur eingebracht werden können, ermöglicht eine gezielte Anpassung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen, woraus sich ein sehr breites Anwendungsspektrum ergibt [39, 80, 85]: Durch ihre große Oberfläche ($> 100\ m^2\ g^{-1}$), ihre hohe Austauschkapazität für Anionen sowie ihre flexiblen Zwischschichtabstände eignen sich die Hydrotalcite als Ionenaustau-

schermaterialien und werden zur Entfernung von Verunreinigungen aus Böden und Wässern verwendet. Die hohe Biokompatibilität sowie die alkalischen Eigenschaften ermöglichen den Einsatz der HTL in Medikamenten, um Wirkstoffe einzulagern und kontrolliert abzugeben. Im biochemischen Bereich sind die HTL u. a. für die Immobilisierung von Proteinen und Enzymen, z. B. für die Entwicklung neuer Biokatalysatoren, interessant. Durch Einlagerung von organischen Farbstoffen oder anorganischen Pigmenten können die Zwischenschichten als Reaktionsräume für photochemische Prozesse dienen. Weiterhin können die HTL wegen ihrer besseren Stabilität, ihrer Beständigkeit gegen hohe Temperaturen und unter oxidativen Bedingungen sowie ihrer chemischen Inertheit organische Polymere in Elektrodenmaterialien ersetzen.

Aufgrund ihrer Multifunktionalität gewinnt die Stoffklasse der Hydrotalcite für katalytische Anwendungen immer mehr an Bedeutung, sei es als Katalysatoren, Trägermaterialien oder als Precursoren für geträgerte Metallnanopartikel [64, 86]. Da es sich hierbei um ein sehr breites Forschungsgebiet handelt, wird sich im nachfolgenden Kapitel auf die Verwendung der HTL für die Methanisierung von CO_2 beschränkt.

2.2.2 Hydrotalcite als Katalysatoren für die Methanisierung von CO_2

Konventionelle Nickelkatalysatoren, häufig geträgert auf Al_2O_3 [38], neigen unter Methanisierungsbedingungen zu Sinterung und Verkokung, was mit einem erheblichen Verlust der katalytischen Aktivität einhergeht [29, 87]. Ein vielversprechender Ansatz dem entgegenzuwirken, ist der Einsatz von Hydrotalciten als Katalysatorprecursoren [30]. Selbst bei sehr hohen Nickelbeladungen von bis zu 70 wt% Ni (bezogen auf die oxidische Form) zeigen (Ni,Al)-HTL-basierte Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen zwischen 275 °C und 400 °C eine exzellente Langzeitstabilität. Zu Beginn der Langzeitexperimente konnte trotzdem eine leichte Abnahme des CO_2-Umsatzes festgestellt werden [52, 74, 88]. Die Deaktivierung der (Ni,Al)-HTL-basierten Katalysatoren ist ein komplexes Zusammenspiel vom Wachstum der Nickelpartikel und dem Verlust basischer Zentren mit strukturellen Veränderungen der Katalysatormorphologie [89].

Bei der Reduktion von (Ni,Al)-haltigen HTL bilden sich thermisch stabile Nickelnanopartikel, die homogen in der oxidischen Matrix verteilt sind [52, 88]. Die starke Wechselwirkung der metallischen Zentren mit dem Trägermaterial trägt maßgeblich zur thermischen Stabilität bei [90]. Durch die Ausbildung LEWIS-basischer Ni-O-Al-Strukturen erhöht sich gleichzeitig auch die Methanisierungsaktivität im Vergleich zu einem Ni/γ-Al_2O_3-Katalysator, der über Imprägnierung hergestellt wurde [91]. Die Aktivität HTL-basierter Katalysatoren wird sowohl vom Ni:Al-Verhältnis als auch von der Reduktionstemperatur beeinflusst [90]. Bei Reduktionstemperaturen bis 500 °C zeigt ein Katalysator mit einem Ni:Al-Verhältnis von 3:1 (3NiAl) in H_2-reichen Gasmischungen einen deutlich höheren CO_2-Umsatz als ein Katalysator mit einem Ni:Al-Verhältnis von 1:2 (0,5NiAl). Durch den hohen Ni-

ckelgehalt ist der Anteil leicht reduzierbarer NiO-Spezies in 3NiAl und damit die aktive Metalloberfläche größer als bei 0,5NiAl, woraus die höhere Aktivität resultiert. Für Reduktionstemperaturen größer 500 °C kehren sich die Aktivitätsverhältnisse um. Dies liegt einerseits daran, dass die Nickelpartikel aus der Reduktion der leicht reduzierbaren NiO-Spezies nur wenig mit der oxidischen Matrix wechselwirken und daher sintern. Andererseits bilden sich oberhalb von 500 °C aus schwer reduzierbaren $NiAl_2O_4$-Spezies, deren Anteil in 0,5NiAl größer ist, fein verteilte Nickelpartikel aus, die durch eine starke Metall-Träger-Wechselwirkung gegenüber Sinterung stabil sind. Die Korrelation zwischen Reduzierbarkeit, Metalloberfläche bzw. -verteilung und Methanisierungsaktivität konnte für Reaktionsmischungen mit einem H_2:CO_2-Verhältnis von 4:1 bestätigt werden [74, 92].

Schwach und mittelstark LEWIS-basische Zentren wirken sich positiv auf die CO_2-Adsorption und damit auch auf die katalytische Aktivität aus [37, 38, 93]. Die Basizität des Katalysators kann durch den Einbau zusätzlicher Kationen, z. B. Mg^{2+} [94], La^{3+} [37], Ce^{4+} [95] oder Zr^{4+} [95], in den HTL-artigen Precursor erhöht werden. WIERZBICKI et al. [94] untersuchten den Einfluss des Nickelgehalts (Ni,Mg,Al)-HTL-basierter Katalysatoren auf die Methanisierungsaktivität. Mit steigendem Nickelanteil nimmt sowohl der CO_2-Umsatz als auch die CH_4-Selektivität zu. Dies korreliert mit der Erhöhung der Reduzierbarkeit der Ni^{2+}-Ionen einerseits und einer Zunahme der mittelstark basischen Zentren andererseits [94]. Der Einbau von Lanthanionen in einen (Ni,Mg,Al)-haltigen HTL erhöht die Basizität des Trägeroxids und schwächt gleichzeitig die Wechselwirkung der Ni^{2+}-Ionen mit der oxidischen Matrix, wodurch diese leichter reduzierbar werden. Beide Effekte führen zu einer Steigerung des CO_2-Umsatzes bei vergleichbarer CH_4-Selektivität [37]. Ce^{4+} und Zr^{4+} erhöhen zwar die Basizität der Katalysatoroberfläche, beeinflussen allerdings die Methanisierungsaktivität kaum [95].

3 Herstellung und Charakterisierung der (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcit-basierten Katalysatoren

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung und der eingehenden Charakterisierung der (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren. Zunächst werden die Synthese über manuelle und automatisierte Cofällung sowie die experimentellen und apparativen Details der Charakterisierungmethoden vorgestellt. Anschließend werden die Eigenschaften der Precursoren, der daraus hergestellten Mischoxide und der (Mg,Al)O_x-geträgerten Nickelkatalysatoren beschrieben. Es wird ein Mikrostrukturmodell für die (Ni,Mg,Al)-Mischoxide entwickelt, das viele Erklärungsansätze für das Reduktionsverhalten und die daraus resultierenden Eigenschaften der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren liefert. Aufgrund der essentiellen Bedeutung der Katalysatoroberfläche für die katalytische Aktivität wird bei der Auswertung der Ergebnisse ein besonderes Augenmerk auf die Oberflächeneigenschaften sowie den Vergleich der Oberfläche mit dem Bulk der Materialien gelegt.

3.1 Synthese der Precursoren und Mischoxide

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden mittels der nachfolgend beschriebenen manuellen Cofällungsmethode hergestellt. Um die pH-kontrollierte Cofällung zukünftig effektiver zu gestalten, wurde im Laufe der Promotionsarbeit eine automatisierte Titrieranlage sowie deren Steuersoftware entwickelt. Die Automatisierung sollte gleichzeitig einer verbesserten und reproduzierbaren Einstellung des pH-Werts, die unabhängig vom Experimentator ist, dienen. Aus diesem Grund wird die Realisierung dieser Syntheseapparatur ebenfalls erläutert.

3.1.1 Manuelle Cofällung

Die Hydrotalcit-artigen Precursoren $Ni_xMg_{0,67-x}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,17} \cdot m\,H_2O$ wurden über pH-kontrollierte Cofällung gemäß der Synthesevorschrift von METTE et al. [96] hergestellt. Hierfür kam eine eigens konstruierte Titrationsapparatur (Abb. 3.1a) zum Einsatz, die aus einem 1 L-Dreihalskolben, einer Spritzenpumpe (*Perfusor secura*, B.BRAUN), einer Kolbenbürette (*Titration universal*, SCHOTT), einer pH-Elektrode (WTW) sowie einem Thermometer (Genauigkeit: 0,1 K) besteht. Für die Synthese wurden 150 mL destilliertes Wasser in den Kolben vorgelegt und im Ölbad auf (50 ± 2) °C temperiert. Mittels der Spritzenpumpe wurde kontinuierlich eine 0,4 M Metallnitratlösung zugetropft. Die molaren Anteile von Ni^{2+}, Mg^{2+} und Al^{3+} in der Metallnitratlösung wurden gemäß der allgemeinen Formel des Precursors und der gewünschten Nickelgehalte x von 0 mol%, 5 mol%, 10 mol%, 20 mol% und 50 mol% eingestellt. Die Proben werden entsprechend des Ansatzverhältnisses von

$x\,Ni^{2+} : y\,Mg^{2+} : z\,Al^{3+}$ als xNiyMgzAl bezeichnet. Das Fällungsmittel, bestehend aus 0,6 M NaOH und 0,09 M Na_2CO_3, wurde manuell über die Kolbenbürette zugegeben, um den pH-Wert während der Synthese konstant bei 8,5 zu halten. Zur Vermeidung starker pH-Wert-Schwankungen zu Beginn der Fällung wurde die Metallnitratlösung zunächst mit $50\,mL\,h^{-1}$ zugegeben. Nach der Zugabe von 20 mL des Fällungsmittels wurde die Zugabegeschwindigkeit der Metallnitratlösung auf $100\,mL\,h^{-1}$ erhöht. Nach abgeschlossener Fällung wurde der Niederschlag für 30 Minuten in der Mutterlösung gealtert. Die Suspension wurde während der gesamten Synthese kräftig gerührt. Ein Syntheseprotokoll der Probe 50Ni17Mg33Al ist in Abb. 3.1b dargestellt. Der gealterte Niederschlag wurde mittels Vakuumfiltration abfiltriert und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis die Leitfähigkeit der Waschlösung einen Wert von $500\,\mu S\,cm^{-1}$ unterschritten hat. Die Precursoren wurden im Muffelofen wie folgt calciniert:

1. RT → 110 °C, $1{,}5\,K\,min^{-1}$
2. 110 °C → 400 °C, $1{,}2\,K\,min^{-1}$
3. 400 °C → 600 °C, $5\,K\,min^{-1}$, Haltezeit: 3 h

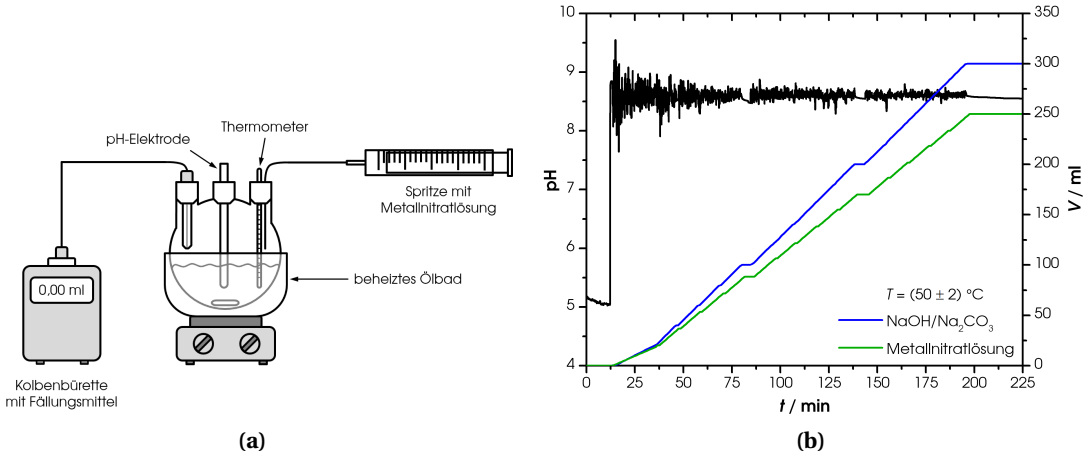


Abb. 3.1: (a) Schematische Darstellung der Titrationsapparatur für die manuelle Cofällung der HTL-artigen Precursoren. (b) Protokoll der pH-kontrollierten Cofällung der Probe 50Ni17Mg33Al. Für die Fällung wurden eine 0,4 M Metallnitratlösung mit einem molaren Verhältnis von Ni^{2+}:Mg^{2+}:Al^{3+} = 50:17:33 und eine basische Lösung mit 0,6 M NaOH und 0,09 M Na_2CO_3 gleichzeitig bei pH = 8,5 und $T = (50 \pm 2)$ °C in destilliertes Wasser getropft. Die Metallnitratlösung wurde zu Beginn mit $50\,mL\,min^{-1}$ zugegeben, um starke Schwankungen des pH-Werts zu Beginn der Fällung zu vermeiden. Nach der Zugabe von 20 mL Fällungsmittel wurde die Zugabegeschwindigkeit der Metallnitratlösung auf $100\,mL\,min^{-1}$ erhöht. In den Zeiträumen bei 80 min und 140 min, in der die zugegebenen Volumina für ca. 5 min konstant sind, wurde die Spritze mit Metallnitratlösung aufgefüllt.

3.1.2 Automatisierte Cofällung

Der Aufbau der automatisierten Titrierapparatur (Abb. 3.2a) ist dem der manuellen Methode sehr ähnlich. Sie besteht ebenfalls aus einem 1 L-Dreihalskolben sowie einer pH-Elektrode (WTW), die über einen Temperaturfühler verfügt. Die Lösungen werden über Schlauchpumpen (ISMATEC) dosiert. Die Metallnitratlösung wird kontinuierlich in das temperierte destillierte Wasser getropft, die Zugabe des Fällungsmittels erfolgt computergesteuert. Zur Realisierung der automatisierten Synthese wurde von Dr. ANDREAS LISSNER ein Programm mithilfe der grafischen Programmiersyntax von *LabVIEW* (NATIONAL INSTRUMENTS) erarbeitet. Dabei dient die Messung des pH-Werts der Lösung zur Steuerung der Schlauchpumpe für das Fällungsmittel. Solange dieser unterhalb des gewünschten pH-Werts, hier 8,5, liegt, erhält die Pumpe das Signal „AN“. Sobald der pH-Wert 8,5 übersteigt, schickt die Software das Signal „AUS“ und die Pumpe stoppt, wodurch der pH-Wert in der Lösung durch die weitere kontinuierliche Zugabe der Metallnitratlösung fällt. Bei einem erneuten Unterschreiten des pH-Werts von 8,5 wird weiter Fällungsmittel dosiert. Für die Alterung des Niederschlags nach beendeter Fällung werden beide Schlauchpumpen sowie die Regelung in der Steuersoftware ausgeschaltet. Der pH-Wert, die Temperatur und das Regelverhalten der Pumpe werden während der gesamten Synthese aufgezeichnet und in einer ASCII-Datei gespeichert.

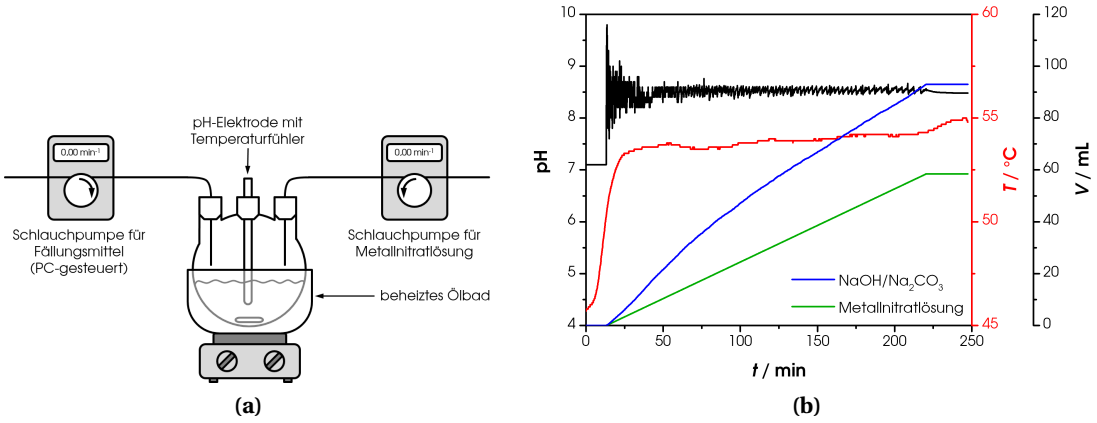


Abb. 3.2: (a) Schematische Darstellung der Titrationsapparatur für die automatisierte Cofällung der HTL-artigen Precursoren. (b) Protokoll der automatisierten pH-kontrollierten Cofällung einer Probe mit der Zusammensetzung 20Ni47Mg33Al. Für die Fällung wurden eine 0,4 M Metallnitratlösung mit einem molaren Verhältnis von Ni^{2+}:Mg^{2+}:Al^{3+} = 20:47:33 und eine basische Lösung mit 0,6 M NaOH und 0,09 M Na_2CO_3 gleichzeitig über Schlauchpumpen in destilliertes Wasser getropft. Um den pH-Wert konstant bei 8,5 zu halten, wurde die Zugabe des Fällungsmittels über ein von Dr. ANDREAS LISSNER geschriebenes *LabVIEW*-Programm geregelt.

Zur Demonstration, dass die Anlage ebenfalls zur Herstellung der HTL-basierten Katalysatoren geeignet ist, wurde ein Precursor mit 20 mol% Ni hergestellt. Hierfür wurden die gleichen Lösungen wie bei der manuellen Cofällung verwendet. Beide Schlauchpumpen wurden mit einer Geschwindigkeit von je 30 U min^{-1} betrieben. Dies entspricht einer Zugaberate von 0,28 mL min^{-1} für die Metallnitratlösung ($\varnothing_{Schlauch,innen} = 0{,}38$ mm, 8 Pumpenrollen) und 0,72 mL min^{-1} für das Fällungsmittel ($\varnothing_{Schlauch,innen} = 0{,}64$ mm, 12 Pumpenrollen). Im Anschluss an die Fällung wurde der Niederschlag für 30 Minuten in der Mutterlösung gealtert. Die Suspension wurde während der gesamten Zeit kräftig gerührt. Das Protokoll dieser Synthese ist in Abb. 3.2b gezeigt. Es wird deutlich, dass mit der automatisierten Titrationsanlage eine sehr gute Regelung des pH-Werts erreicht werden kann.

Tab. 3.1: Über XRF ermittelte Ni-, Mg- und Al-Gehalte der calcinierten HTL-Precursoren mit 20 mol% Ni aus der manuellen und automatisierten Cofällung.

Fällungsmethode	**Metallgehalt / mol%**		
	Ni	**Mg**	**Al**
manuell	22	47	31
automatisiert	20	47	33

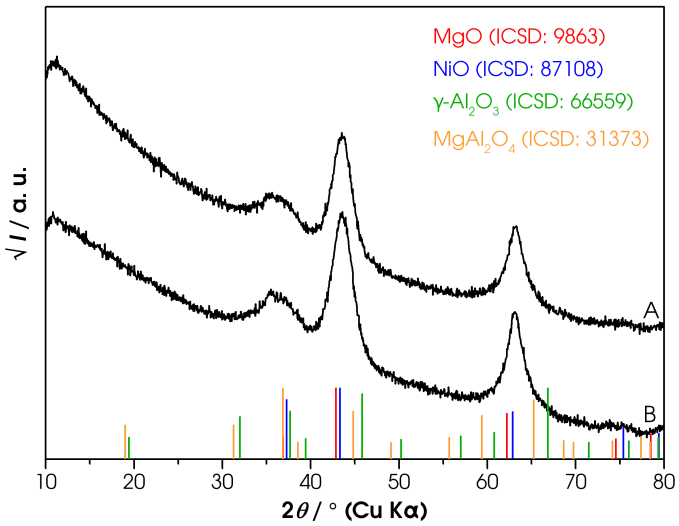


Abb. 3.3: Pulverdiffraktogramme der calcinierten HTL-Precursoren mit 20 mol% Ni aus der manuellen (A) und automatisierten (B) Cofällung.

Um die Materialien aus den beiden Synthesewegen miteinander zu vergleichen, wurde der HTL-Precursor nach der oben beschriebenen Routine calciniert und mittels XRF und XRD charakterisiert. Die Nickel-, Magnesium- und Aluminiumgehalte beider Proben sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Metallgehalte vergleichbar sind und nahe an der gewünschten Zusammensetzung von 20 Ni : 47 Mg : 33 Al liegen, wenngleich der Ni-Gehalt in der manuell gefällten Probe erhöht ist. Zwischen den Pulverdiffrak-

togrammen (Abb. 3.3) beider Proben können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Die breiten Reflexe lassen darauf schließen, dass sich die HTL-Precursoren bei 600 °C zu einem schlecht kristallinen Material umwandeln. Die Reflexlagen passen zu NiO bzw. MgO. Da weder Reflexe für eine Spinell-artige Verbindung noch für γ-Al_2O_3 vorhanden sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich bei der Calcinierung ein Mischoxid von Nickel, Magnesium und Aluminium bildet.

Sowohl die manuelle als auch die automatisierte Cofällung eignen sich zur Herstellung der HTL-Precursoren und liefern vergleichbare Materialien mit der gewünschten Metallzusammensetzung. Da die automatisierte Fällungsmethode ein sehr gutes Regelverhalten zeigt und für den Experimentator eine erhebliche Erleichterung und Zeitersparnis bedeutet, wird dieser Syntheseweg für zukünftige Arbeiten empfohlen.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Da es sich bei heterogen katalysierten Reaktionen um Oberflächenprozesse handelt, trägt die Kenntnis über die chemische Zusammensetzung und die Bindungszustände auf der Oberfläche des Katalysators wesentlich zum Verständis und zur Deutung der Methanisierungsexperimente bei. Um Einblicke in die Beschaffenheit der Oberfläche der HTL-basierten Katalysatoren zu erhalten, wurden die Proben im calcinierten und reduzierten Zustand mit einem XP-Spektrometer von SPECS untersucht. Die Anregung erfolgte über monochromatische Al Kα-Strahlung ($E = 1486{,}6$ eV, $\lambda = 8{,}3401$ Å) und einer Anodenleistung von 200 W. Die Elektronen wurden mit einem *Phoibos 150 MCD-9* Halbkugelanalysator bei $p < 5{\cdot}10^{-10}$ mbar im Analysemodus *Fixed Analyser Transmission* detektiert. Die XP-Spektren wurden mit folgenden Parametern aufgenommen:

- Übersichtsspektren: $E_{\text{pass}} = 50$ eV, $E_{\text{step}} = 0{,}5$ eV, $t_{\text{dwell}} = 0{,}1$ s
- Detailspektren: $E_{\text{pass}} = 15$ eV, $E_{\text{step}} = 0{,}075$ eV, $t_{\text{dwell}} = 0{,}5$ s.

Tab. 3.2: Gemessene Detailspektren der untersuchten Regionen und Anzahl der Messzyklen pro Region.

Region	**Messzyklen**	**Region**	**Messzyklen**
Ni2p	10[a]/30[b]	Al2s Ni3s	15
Mg2p	15	O1s	10
Mg2s Al2p Ni3p	15	C1s	20

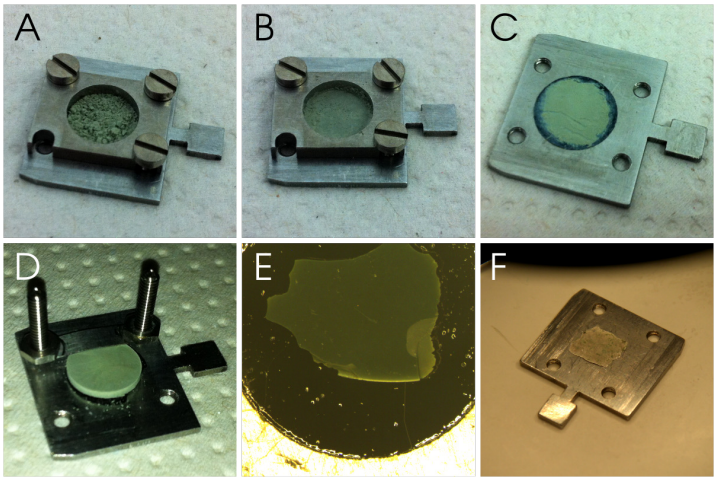
[a] calcinierte Proben
[b] reduzierte Proben

In Tab. 3.2 sind die gemessenen Detailspektren der untersuchten Regionen und die Anzahl der Messzyklen pro Region angegeben. Durch ihre nicht-leitenden Eigenschaften neigen die Proben zur Aufladung. Um diese zu kompensieren wurden die Proben während der Messung mit niederenergetischen Elektronen aus einer *flood gun* ($I_{\mathrm{fg}} = 3\,\mu\mathrm{A}$, $E_{\mathrm{El}} = 1\,\mathrm{eV}$) bestrahlt. Um die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten wurden alle Spektren in derselben Reihenfolge aufgenommen. Im Anschluss an die Messung aller Detailspektren wurde stets ein weiteres Übersichtsspektrum aufgenommen und mit dem ersten verglichen. Hiermit wurde kontrolliert, ob sich die Probe während der XPS-Messung durch Strahlungsschäden verändert hat.

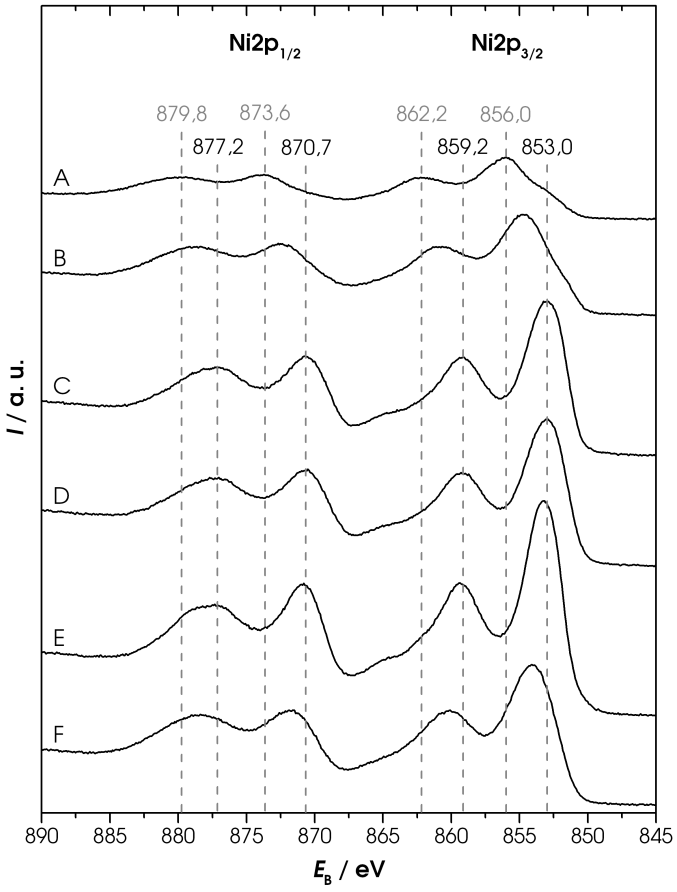
Probenpräparation

Die Qualität der XP-Spektren wird maßgeblich von der Art und der Güte der Probenpräparation beeinflusst. Um eine geeignete Methode auszuwählen, wurde die calcinierte Probe 50Ni17Mg33Al im Rahmen der Bachelorarbeit von PIT VÖLS [97] auf unterschiedliche Arten präpariert (Abb. 3.4a) und die Qualität und die Intensität der Spektren miteinander verglichen. Da die Ni2p-Region in der vorliegenden Arbeit von besonderer Bedeutung ist, wird dieses Detailspektrum zum Vergleich herangezogen (Abb. 3.4b).

Die einfachste Präparationsmethode für pulverförmige Proben ist die Verwendung eines Pulverträgers (Abb. 3.4a, A). Diese Methode liefert ein Ni2p-Spektrum (Abb. 3.4b, A) mit einer vergleichsweise geringen Intensität. Zudem zeigt der Hauptpeak des $\mathrm{Ni2p_{3/2}}$-Signals eine Schulter bei geringeren Bindungsenergien, die bei allen Präprationsmethoden ohne Pulverträger nicht auftritt. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um ein Artefakt, das durch eine unterschiedliche Aufladung einzelner Bereiche der Probe zustande kommt. Die schlechte Qualität des XP-Spektrums kann damit begründet werden, dass die emittierten Elektronen an der unebenen Probenoberfläche gestreut und teilweise wieder absorbiert werden. Um diesen Effekt zu vermindern wurde das Pulver im Pulverträger glatt gedrückt (Abb. 3.4a, B). Dies führt zu einer geringfügigen Verbesserung der Intensität (Abb. 3.4b, B), jedoch ist die Schulter bei geringeren Bindungsenergien weiterhin vorhanden und die Auflösung der Peaks ist nicht zufriedenstellend. Eine deutliche Verbesserung der Intensität und der Peakauflösung (Abb. 3.4b, C) kann durch Glattstreichen des Pulvers auf einem Kohlenstoff-Klebepad mithilfe eines Spatels (Abb. 3.4a, C) erzielt werden. Weiterhin lässt sich feststellen, dass durch die glatte Probenoberfläche die vorher beobachtete Schulter des $\mathrm{Ni2p_{3/2}}$-Signals verschwindet. Das untermauert die Vermutung, dass diese durch unterschiedlich aufgeladene Bereiche der rauen Pulveroberfläche im Pulverträger und nicht durch unterschiedliche Nickelspezies hervorgerufen wird. Häufig werden Pulverproben zu einer dünnen Tablette gepresst (Abb. 3.4a, D), da hiermit eine glatte Oberfläche erzielt werden kann. Dies gestaltete sich bei den untersuchten Proben jedoch schwierig, da diese oftmals anteilig am Stempel haften blieben. Die Auflösung der Peaks und die Intensität



(a) Fotos der Präparationsmethoden.



(b) Vergleich der Ni2p-Detailspektren. Die schwarzen Zahlen beziehen sich auf die Maxima in Kurve C, die grauen Zahlen auf die Maxima in Kurve A.

Abb. 3.4: Verschiedene Probenpräparationsmethoden für die XPS-Messungen. A) loses Pulver im Pulverträger, B) glatt gedrücktes Pulver im Pulverträger, C) glatt gestrichenes Pulver auf Kohlenstoff-Klebepad, D) eingespannte Tablette, E) bei 522 MPa gepresste Tablette auf Kohlenstoff-Klebepad, F) Pulver in Indium-Folie gedrückt. Die Fotos und die XP-Spektren wurden von PIT VÖLS im Rahmen seiner Bachelorarbeit [97] aufgenommen.

des erhaltenen Ni2p-Spektrums (Abb. 3.4b, D) sind mit denen des Spektrums des glatt gestrichenen Pulvers vergleichbar. Eine sehr gute Qualität des XP-Spektrums (Abb. 3.4b, E) kann erreicht werden, wenn die Probe mittels einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 522 MPa zu einer Tablette gepresst (Abb. 3.4a, E) und deren Oberfläche durch fünfminütiges Sputtern mit Ar^+-Ionen auf einer Fläche von $5 \times 5\,mm^2$ gereinigt wird. Bei dieser Präparationsmethode besteht allerdings die Gefahr, dass die Probenoberfläche durch den hohen Druck verändert oder durch das Presswerkzeug verunreinigt wird. Um Aufladungseffekte bei der Untersuchung nicht-leitender Proben zu minimieren, kann das Pulver in Indium-Folie eingepresst werden [98] (Abb. 3.4a, F). Mit dieser Methode verbessert sich die Intensität des Ni2p-Spektrums jedoch nicht (Abb. 3.4b, F) und ist teilweise sogar schlechter als bei anderen Arten der Probenpräparation. Außerdem können die Signale des Indiums die Auswertung der XP-Spektren erschweren.

Für die XPS-Untersuchungen an den HTL-basierten Katalysatoren wurde das Glattstreichen des Pulvers auf einem Kohlenstoff-Klebepad (Abb. 3.4a, C) als Präparationsmethode gewählt . Diese liefert bei einem sehr geringen Aufwand XP-Spektren mit einer zufriedenstellenden Intensität und Auflösung (Abb. 3.4b, C).

XPS-Transferzelle

Während die calcinierten Proben und die Proben nach den Methanisierungsexperimenten an Luft gelagert und präpariert wurden, war zur Untersuchung der reduzierten Katalysatoren die Handhabung unter Luftausschluss notwendig, um deren Oberfläche vor Oxidation zu schützen. Hierfür wurde der Reaktor nach der Reduktion im N_2-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Luftauschluss in eine mit Argon gefüllte Glovebox überführt, wo anschließend die Probenvorbereitung für die XPS-Messung erfolgte. Um die Proben unter Argon-Atmosphäre von der Glovebox in das XP-Spektrometer zu überführen wurde am Institut für Physikalische Chemie in Zusammenarbeit mit dem Betriebsbereich der Fakultät für Chemie und Physik eine Transferzelle (Abb. 3.5) konstruiert.

In der Transferzelle finden gleichzeitig vier Probenhalter Platz. Der Probenwechsler ist nach oben und unten beweglich sowie im und gegen den Uhrzeigersinn drehbar, sodass die Proben richtig positioniert werden können, um mit dem Manipulator in die Schleusenkammer des XP-Spektrometers überführt zu werden. Hierfür wird die Transferzelle zunächst mittels einer Vitondichtung an die geöffnete Schleuse, die mit Stickstoff gespült wird, angeflanscht. Anschließend wird die Schleuse bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert, wobei der vakuumdichte Schieber an der Transferzelle geschlossen bleibt. Durch vorsichtiges Öffnen und Schließen des Schiebers wird die Transferzelle schrittweise evakuiert. Dabei ist darauf zu achten, dass der Druck in der Schleuse 5 mbar nicht übersteigt. Nachdem der Schieber vollständig geöffnet wurde, wird die Turbopumpe wieder zugeschaltet, die Probe in die Schleusenkammer überführt und der Schieber an der Transfer-

zelle geschlossen. Es wird mindestens eine weitere Stunde evakuiert bis der Druck in der Schleuse $5 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht und die Probe in die Präparationskammer des XPS überführt werden kann.

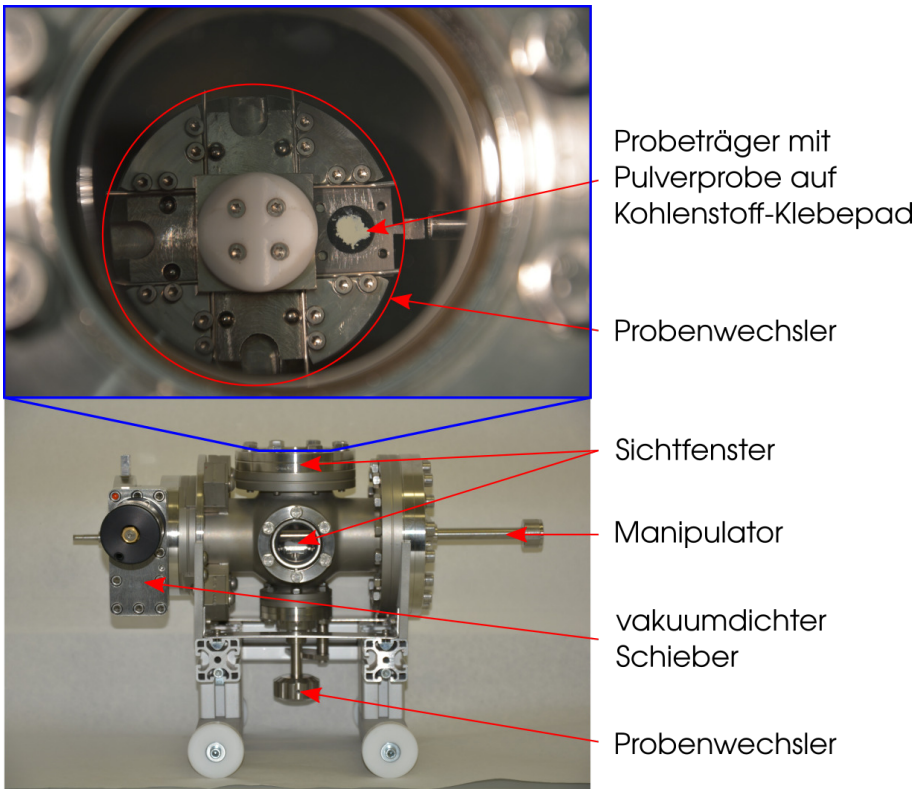


Abb. 3.5: Transferzelle zur Überführung von Proben aus der Glovebox in das XP-Spektrometer unter Luftausschluss, oben: Blick durch das obere Sichtfenster auf den Probenwechsler, unten: Gesamtansicht.

Anmerkungen zur Auswertung der XP-Spektren

Die Auswertung der XP-Spektren erfolgte mithilfe der Software *CasaXPS* (Version 2.3.16 PR 1.6) [99]. Zur Anpassung der Detailspektren wurden GAUSS-LORENTZ-Funktionen mit einem LORENTZ-Anteil von 30 % und ein Untergrund vom SHIRLEY-Typ verwendet. Weitere Einschränkungen, die bei der Anpassung getroffen wurden, werden an gegebener Stelle bei der Auswertung und Diskussion der Spektren erläutert.

Durch die Emission der Elektronen lädt sich die Oberfläche nicht-leitender Proben auf. Dem kann durch Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen zwar entgegen gewirkt werden, jedoch tritt bei nahezu allen XPS-Messungen eine Verschiebung des gesamten Spektrums auf. Um die XP-Spektren aller Proben miteinander vergleichen zu können, ist eine Kalibrierung auf die Bindungsenergie einer internen Referenz notwendig. Meist wird hierfür das C1s-Signal von aus der Umgebung adsorbierten Kohlenwasserstoffen („adventitious carbon“, $E_B = 284{,}8$ eV) verwendet [100, 101]. Dies führte bei den untersuchten Pro-

ben jedoch zu unsystematischen Verschiebungen, wie die Mg2p-Detailspektren der calcinierten Proben (Abb. 3.6) beispielhaft zeigen.

Die Bindungsenergie der C1s-Elektronen der adsorbierten Kohlenwasserstoffe ist von der Art des Substrats, der Stärke der Wechselwirkung mit der Substratoberfläche aber auch vom Bedeckungsgrad abhängig [102, 103]. Bei der Auswertung der XP-Spektren der calcinierten Proben (Kapitel 3.4.4, S. 43) zeigte sich, dass die Signalintensität der C1s-Elektronen (Abb. 3.19b, S. 49) stark variiert, d. h. die Menge adsorbierter Kohlenstoffspezies bei den einzelnen Proben unterschiedlich ist. Dies ist wahrscheinlich der Grund für die unsystematischen Verschiebungen der Mg2p-Signale (Abb. 3.6) bei der Kalibrierung der XP-Spektren auf das C1s-Signal.

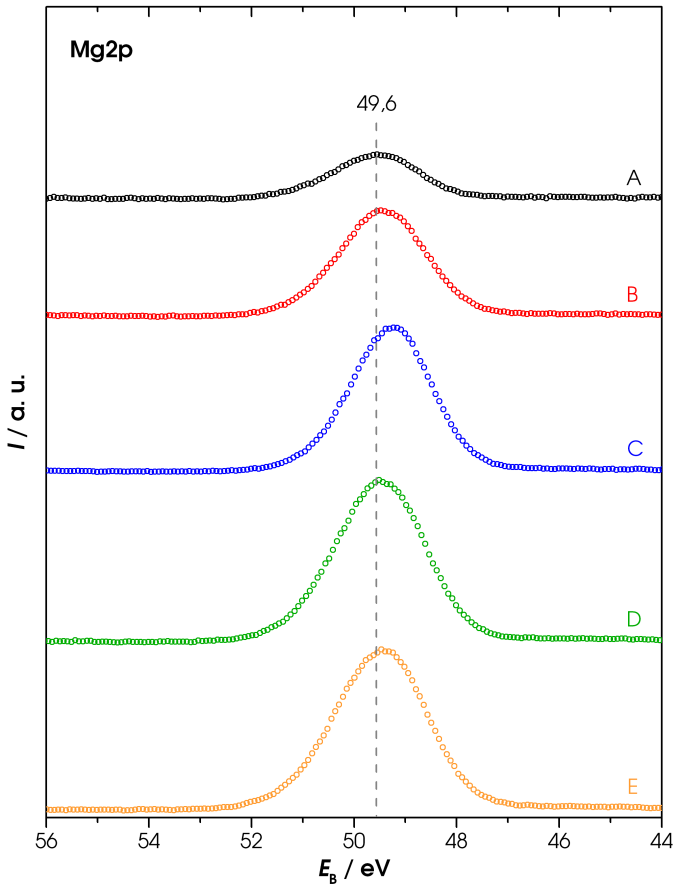
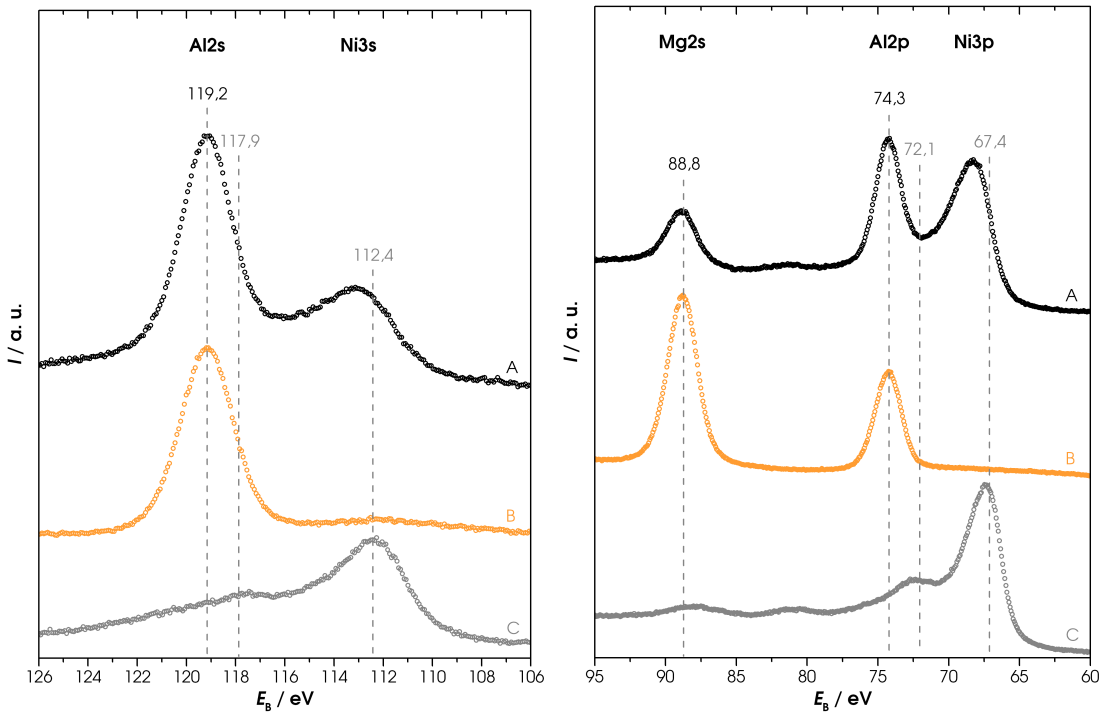


Abb. 3.6: Mg2p-Detailspektren der calcinierten Proben nach der Kalibrierung des C1s-Signals auf eine Bindungsenergie von 284,8 eV. A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al, E) 67Mg33Al. Die angegebene Zahl bezieht sich auf das Maximum in Kurve A.

Bei der thermischen Zersetzung von Aluminiumhydroxiden bzw. Aluminiumoxidhydroxiden bilden sich Aluminiumoxide aus, die eine Spinellstruktur mit Kationenleerstellen aufweisen. Dieses η- (aus $Al(OH)_3$) bzw. γ-Al_2O_3 (aus AlO(OH)) wandelt sich erst oberhalb von 1000 °C in α-Al_2O_3 (Korund) um [104]. Für die HTL-basierten (Ni,Mg,Al)-Mischoxide

ist daher anzunehmen, dass sich das Aluminium ebenfalls eher in einem Spinell-artigen als in einem Korund-artigen Oxidgitter befindet. Daher wurden alle XP-Spektren auf den Al2p-Peak bei 74,3 eV kalibriert [105], was der Bindungsenergie von Al^{3+} in γ-Al_2O_3 entspricht [106].

Problematisch bei der quantitativen Auswertung ist die Überlagerung der Aluminium-Signale mit denen des Nickels. Um dies zu verdeutlichen sind in Abb. 3.7 die Al2s- und Ni3s- (Abb. 3.7a) sowie die Mg2s-, Al2p- und Ni3p-Detailspektren (Abb. 3.7b) der calcinierten Hydrotalcite mit 50 mol% Ni (schwarz, A) und ohne Nickel (orange, B) im Vergleich mit einer $Ni(OH)_2$-Referenzprobe (grau, C) dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Satelliten der Nickel-Elektronen im Bereich der Aluminium-Hauptsignale liegen. Ein Maß für den Einfluss der Ni-Signale auf die Al-Signale ist das Verhältnis der Empfindlichkeitsfaktoren (relative sensitivity factor, RSF) der entsprechenden Nickel- und Aluminiumelektronen. Beim Vergleich der RS-Faktoren der verschiedenen Elektronen (Tab. 3.3) wird deutlich, dass das Al2s-Signal weniger von den Ni3s-Elektronen beeinflusst wird (RSF(Ni3s):RSF(Al2s) = 1,2) als das Al2p-Signal durch die Ni3p-Elektronen (RSF(Ni3p):RSF(Al2p) = 4,1). Daher wird zur quantitativen Auswertung das Detailspektrum der Al2s-Elektronen herangezogen, wie es auch bereits in der Literatur [107, 108] beschrieben wurde.



(a) Al2s- und Ni3s-Region.

(b) Mg2s-, Al2p- und Ni3p-Region.

Abb. 3.7: Detailspektren der Al2s-, Ni3s-, Mg2s-, Al2p- und Ni3p-Regionen der calcinierten Hydrotalcite mit A) 50 mol% Ni (50Ni17Mg33Al) und B) ohne Nickel (67Mg33Al) im Vergleich zu C) $Ni(OH)_2$. Die schwarzen Zahlen beziehen sich auf die Maxima in Kurve A, die grauen Zahlen auf die Maxima in Kurve C.

Aufgrund der Signalüberlappung mussten für die Anpassung der Ni3s- und Ni3p-Detailspektren zusätzliche Einschränkungen getroffen werden, die auf der Auswertung der Referenzprobe $Ni(OH)_2$ basieren. Jedem Ni3s-Hauptsignal wurde ein Satellit zugeordnet, dessen Position mit einer Bindungsenergiedifferenz von $\Delta E_B = +5{,}5$ eV festgelegt wurde. Die Peakfläche des Ni3s-Satelliten wurde mit einem Faktor von 0,8 relativ zum Hauptsignal beschränkt. Die Ni3p-Detailspektren wurden aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung der 3p-Elektronen mit zwei Hauptsignalen in einem Abstand von $\Delta E_B = +1{,}6$ eV und im Flächenverhältnis $A(Ni3p_{3/2})$: $A(Ni3p_{1/2}) = 2{:}1$ angepasst. Die Position des Satelliten wurde im Abstand von $\Delta E_B = +5$ eV zum $Ni3p_{3/2}$-Signal festgelegt.

Tab. 3.3: Vergleich der Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) der Ni3s-, Ni3p-, Al2s- und Al2p-Elektronen. Die Daten wurden der internen Datenbank der Auswertesoftware *CasaXPS* (Version 2.3.16 PR 1.6) [99] entnommen.

Elektronen	**RSF**
Ni3s	0,892
Ni3p	2,22
Al2s	0,753
Al2p	0,537

Diese Routine konnte nur auf die calcinierten Proben angewendet werden, da sich bei der Auswertung der reduzierten Proben zeigte, dass zum einen der Nickelgehalt an der Oberfläche sehr gering ist und zum anderen zwei Nickelspezies auftreten. Die Ni2s- und Ni3p-Detailspektren der reduzierten Katalysatoren wurden mit jeweils einem Signal und einem Satellit pro Spezies angepasst. Dabei wurde das Flächenverhältnis von Hauptsignal zu Satellit aus dem $Ni2p_{3/2}$-Detailspektrum der jeweiligen Probe auf die Ni2s- und Ni3p-Detailspektren übertragen. Weitere Einschränkungen bezüglich der Peakposition wurden nicht getroffen.

Das Mg2s-Signal wird ebenfalls von einem Ni3p-Satelliten überlagert. Da dieser jedoch in seiner Intensität vergleichsweise gering ist und die Mg2s-Region nicht für die quantitative Auswertung herangezogen wird, wurde dies bei der Anpassung der Spektren vernachlässigt.

Neben den Al2s-Signalen wurden für die quantitative Auswertung der XP-Spektren die Detailspektren der $Ni2p_{3/2}$- und Mg2p-Elektronen genutzt und die RS-Faktoren aus der internen Datenbank der Auswertesoftware [99] verwendet. Da die Satelliten in den $Ni2p_{3/2}$-Detailspektren keine eigenen Nickelspezies darstellen und somit keinen Beitrag zur Nickelmenge liefern, wurden die RSF-Werte dieser Peaks gleich null gesetzt.

3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Proben auf das Vorhandensein verschiedener kristalliner Phasen untersucht. Hierfür wurde ein *D2 Phaser* (BRUKER) Diffraktometer in BRAGG-BRENTANO-Geometrie verwendet. Das Gerät arbeitet mit Ni-gefilterter Cu Kα-Strahlung ($\lambda = 1{,}5406$ Å) sowie einem *LYNXEYE* Liniendetektor mit einem Öffnungswinkel von 5° $2\,\theta$. Die Diffraktogramme wurden im Bereich von 5° bis 80° $2\,\theta$ mit einer Schrittweite von 0,05° $2\,\theta$ und einer Zählzeit von 5 s aufgenommen. Zur Minimierung der Luftstreuung wurde eine zusätzliche Blende genutzt, die den Luftspalt über der Probe auf 3 mm reduziert. Mit Ausnahme der reduzierten Katalysatoren wurden die Proben für die XRD-Messungen auf eine Silicium-Einkristalloberfläche aufgebracht. Hierfür wurde das Pulver in trockenem Acetonitril suspendiert, auf die saubere Silicium-Oberfläche aufgetropft und an Luft getrocknet. Die Präparation der reduzierten Proben erfolgte in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre. Zum Schutz der Proben vor Oxidation während der Messung wurden diese auf einem Kunststoffteller präpariert, der straff mit handelsüblicher Klarsichtfolie überzogen wurde.

3.2.3 Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF)

Die Gehalte von Nickel, Magnesium und Aluminium in den calcinierten Proben wurden mit einem wellenlängendispersiven *S8 Tiger* (BRUKER) Röntgenfluoreszenzspektrometer ermittelt. Die Messungen wurden am Institut für Experimentelle Physik von Dr. BARBARA ABENDROTH durchgeführt. Die Anregung der Proben erfolgte über die Bremsstrahlung und Fluoreszenz einer Rhodium-Quelle. Durch den Wechsel zwischen LiF200-, XS-55- und PET-Monochromator-Einkristallen konnte ein Spektralbereich zwischen 0,491 keV und 60 keV abgedeckt werden. Die Kalibrierung des Spektrometers für die quantitative Auswertung erfolgte über eine interne Kalibrierungsroutine mit kommerziellen Standardsubstanzen von BRUKER. Für die Messungen wurden die Proben ohne Zusatz von Additiven vorsichtig zu Tabletten mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Stärke von 1 mm gepresst.

3.2.4 N_2-Kryoadsorption (BET)

Die spezifischen Oberflächen der Proben wurden mittels N_2-Kryoadsorption an einem *BELSORP-mini II* (BEL JAPAN, Inc.) bestimmt. Vor jeder Messung wurden die Proben für 6 Stunden bei 150 °C am Vakuum (10^{-3} mbar) ausgeheizt. Die Auswertung der Daten erfolgte über die BET-Methode in einem Relativdruckbereich von $0{,}05 \leq p/p_0 \leq 0{,}35$ mit einer Querschnittsfläche eines N_2-Moleküls von 0,162 nm^2.

3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologie des Precursors und der calcinierten Probe 50Ni17Mg33Al wurde mittels eines *Versa 3D* (FEI Co.) Rasterelektronenmikroskops untersucht. Die Messung erfolgte am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Professur für Energieverfahrenstechnik (AK MEYER) durch Dr. MARCUS SCHREINER. Das verwendete REM ist mit einem *Octane Plus* Silicum-Drift-Detektor (EDAX) mit einer Auflösung von 126 eV ausgestattet. Die Elektronen werden über einen Feldemitter erzeugt, der mit unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen betrieben werden kann. Für die Untersuchungen wurden kleine Mengen des Pulvers auf ein leitfähiges Kohlenstoff-Klebepad (PLANO) auf einem Aluminium-Probeträger gestreut.

Tab. 3.4: Details zu den REM-Messungen am Precursor und der calcinierten Probe 50Ni17Mg33Al.

Parameter	**Precursor**	**calciniert**
Beschleunigungsspannung in eV	2	3
Strom des Primärelektronenstrahls in pA	4,2	2,5
∅ des Anregungsflecks	3,5	3,0

3.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Mikrostruktur der Katalysatoren wurde mit einem *JEM-2200FS* (JEOL) Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Die Messungen wurden am Institut für Werkstoffwissenschaften (AK RAFAJA) von Dr. MYKHAYLO MOTYLENKO durchgeführt. Betrachtet wurden die Probe 50Ni17Mg33Al nach der Reduktion bei 900 °C sowie einem katalytischen Langzeittest bei 250 °C und die Probe 5Ni62Mg33Al nach einem Satz von Methanisierungsexperimenten zwischen 210 °C und 400 °C. Das eingesetzte TEM ist mit einer Feldemissionskanone ausgestattet, die mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV arbeitet. Außerdem verfügt das TEM über verschiedene Detektoren für unterschiedliche Methoden, z. B. Elektronenbeugung oder STEM/ EDX. Für die Messungen wurden kleine Mengen des feinen Pulvers in absolutem Ethanol (≥ 99,8 %) dispergiert und mit einem Ultraschallzerstäuber (*Typ US 1*, LECHLER GmbH & Co. KG) auf ein mit Kohlenstoff befilmtes Kupfernetz gesprüht.

Die Auswertung der Nickelpartikelgrößen erfolgte manuell mithilfe der *Microscopy Suite Software* von GATAN, Inc. Es wurden jeweils insgesamt 70 Nickelpartikel an unterschiedlichen Stellen der Probe ausgewählt und an der Stelle der größten Ausdehnung mit Kreisen markiert, da es sich um annähernd sphärische Partikel handelt. Der Kreisdurchmesser entspricht der Partikelgröße.

3.2.7 Temperatur-programmierte Methoden

Die thermogravimetrischen Untersuchungen erfolgten am Institut für Physikalische Chemie. Alle weiteren Temperatur-programmierten Methoden wurden am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen an Anlagen (Eigenbau) der Professur für Reaktionstechnik (AK KURETI) durchgeführt.

Thermogravimetrie und dynamische Differenzkalorimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie (TG/DSC-MS)

Die thermische Zersetzung der Precursoren wurde beispielhaft an der Ni-reichsten Probe 50Ni17Mg33Al thermogravimetrisch mit einem dynamischen Differenzkalorimeter *Sensys DSC 111* der Firma SETARAM mit integrierter Mikrowaage untersucht. Die Messung wurde in einem kontinuierlichen Fluss von 20 mL min^{-1} eines Gemischs von 20 vol% O_2 in Ar durchgeführt. Um die Zersetzung genauer beschreiben zu können wurde das Abgas simultan mit einem Massenspektrometer des Typs *OmniStar GSD 301 O2* (PFEIFFER VACUUM) untersucht.

Um zu überprüfen, ob sich während der Methanisierungsreaktion Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator gebildet haben, wurde die Probe 50Ni17Mg33Al nach der katalytischen Messung ebenfalls mittels TG/DSC-MS untersucht. Dafür wurden drei unterschiedliche Atmosphären mit jeweils 20 mL min^{-1} gewählt:

- 20 vol% O_2 in Ar
- 10 vol% H_2 in Ar
- Argon.

Reduktion (H_2-TPR)

Das Reduktionsverhalten der Katalysatoren wurde mittels Temperatur-programmierter Reduktion im H_2-Strom untersucht. Dafür wurden 200 mg der calcinierten Probe mit einer Partikelgröße von (150–250) µm in einen Quarzglasreaktor mit 8 mm Innendurchmesser gefüllt und mit Quarzwolle fixiert. Die Temperatur wurde mit je einem Typ-K-Thermoelement am Anfang und am Ende des Katalysatorbetts aufgezeichnet. Zur Datenauswertung wurden die Mittelwerte dieser beiden Temperaturen verwendet. Um den Einfluss von physisorbiertem Wasser zu vermeiden und um reproduzierbare Ausgangsbedingungen zu schaffen wurden die Proben für 1 h bei 400 °C in strömender synthetischer Luft (20 vol% O_2 in N_2, 500 mL min^{-1}) ausgeheizt. Die Probe wurde im N_2-Strom (500 mL min^{-1}) auf 50 °C abgekühlt und anschließend in einer Mischung aus 10 vol% H_2 in N_2 (500 mL min^{-1}) mit 5 K min^{-1} auf 900 °C geheizt und die Endtemperatur für 1 h gehalten. Der H_2O-Gehalt im

Abgas wurde kontinuierlich mit einem kalibrierten FTIR-Spektrometer *Multigas 2030* von MKS analysiert.

Desorption von CO_2 (CO_2-TPD)

Über die Temperatur-programmierte Desorption von CO_2 können einerseits Aussagen über die Basizität der Katalysatoroberfläche und andererseits über das Vorhandensein verschiedener Bindungsstellen für CO_2 gewonnen werden. Diese Messungen wurden direkt nach den H_2-TPR-Untersuchungen an derselben Testanlage durchgeführt. Die reduzierte Probe wurde in strömendem N_2 (500 mL min^{-1}) auf 50 °C abgekühlt und die Oberfläche anschließend für 30 Minuten in einer Mischung von 2 vol% CO_2 in N_2 mit CO_2 gesättigt. Physisorbiertes CO_2 wurde bei 50 °C im N_2-Strom (500 mL min^{-1}) desorbiert, bis der CO_2-Gehalt im Abgas 5 ppm unterschritten hat. Für die CO_2-TPD-Messung wurde die Probe anschließend im N_2-Strom (500 mL min^{-1}) mit 10 K min^{-1} auf 650 °C geheizt. Der CO_2-Gehalt im Abgas wurde kontinuierlich mit einem kalibrierten FTIR-Spektrometer *Multigas 2030* von MKS analysiert.

Desorption von H_2 (HTPD)

Um Aussagen über die aktive Nickeloberfläche der reduzierten Proben treffen zu können, wurden Temperatur-programmierte Desorptionsmessungen von H_2 von JULE LEHNERT durchgeführt. Der Aufbau der Testanlage ist dem für die H_2-TPR- und CO_2-TPD-Messungen sehr ähnlich. Die calcinierten Proben wurden in synthetischer Luft (20 vol% O_2 in N_2, 500 mL min^{-1}) für eine Stunde bei 400 °C ausgeheizt und anschließend zwischen 50 und 900 °C mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} und einer Haltezeit von einer Stunde in einer Mischung aus 5 vol% H_2 in N_2 (500 mL min^{-1}) reduziert. Die Probe wurde anschließend in einem Strom von 3 vol% H_2 in Ar (500 mL min^{-1}) auf 50 °C abgekühlt und die Oberfläche der Probe bei 50 °C für 30 Minuten mit H_2 gesättigt. Der physisorbierte Wasserstoff wurde durch 30-minütiges Spülen im Ar-Strom entfernt. Die HTPD-Messung erfolgte durch Aufheizen der Probe von 50 auf 570 °C mit 10 K min^{-1} in 150 mL min^{-1} Ar. Die H_2-Menge im Abgas wurde kontinuierlich mit einem *Cirrus2* Massenspektrometer der Firma MKS aufgezeichnet. Im Anschluss an jede Messung wurde das Massenspektrometer mit verschiedenen H_2/Ar-Prüfgasgemischen kalibriert.

3.2.8 DRIFT-Spektroskopie

Ergänzend zu den CO_2-TPD-Messungen wurden die reduzierten Katalysatoren mittels der oberflächensensitiven DRIFT-Spektroskopie in CO_2-haltiger Atmosphäre untersucht, um genauere Kenntnisse über die Natur der adsorbierten Spezies auf der Katalysatoroberfläche zu gewinnen. Dazu wurden die Proben im Verhältnis 1:4 mit KBr vermischt und

in der Hochtemperaturreaktionskammer *Praying Mantis* der Firma HARRICK SCIENTIFIC PRODUCTS, Inc. zunächst für eine Stunde bei 400 °C im Argonstrom (20 mL min^{-1}) ausgeheizt. Die Proben wurden im Argonstrom auf 50 °C abgekühlt, wobei bei den relevanten Temperaturen Untergrundspektren aufgenommen wurden. Bei 50 °C wurden die Proben für 30 Minuten mit CO_2 (18,5 vol% CO_2 in Ar, 20 mL min^{-1}) begast und am Ende der CO_2-Begasung ein DRIFT-Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde der Gasstrom wieder auf reines Argon umgestellt und ein weiteres Spektrum aufgezeichnet. Danach wurden die Proben in 50 K-Schritten bis auf 300 °C aufgeheizt und DRIFT-Spektren aufgenommen. Alle Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer *Excalibur 3100* (VARIAN) mit 256 Scans pro Spektrum im Wellenzahlenbereich von 1800 bis 1200 cm^{-1} aufgezeichnet.

3.3 Mischgefällte (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcit-Precursoren

Die physikochemischen Eigenschaften der HTL-artigen Precursoren spielen für die weiterführenden Untersuchungen eine untergeordnete Rolle, sodass nur eine kurze Diskussion der Charakterisierung dieser am Beispiel der Probe 50Ni17Mg33Al erfolgt. Es ist davon auszugehen, dass die Precursoren innerhalb der Nickelbeladungsreihe sehr ähnliche Resultate liefern.

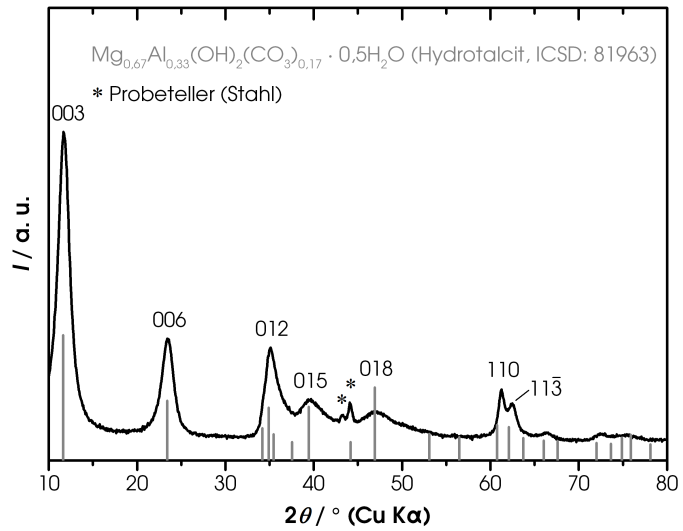


Abb. 3.8: Pulverdiffraktogramm des Precursors der Probe 50Ni17Mg33Al mit Angabe ausgewählter Reflexindizes. Für die Messung wurde ein Probeteller aus Stahl verwendet.

Das Pulverdiffraktogramm des co-gefällten Precursors (Abb. 3.8) zeigt die intensivsten Reflexe des Hydrotalcits ($Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,17} \cdot 0{,}5\,H_2O$). Andere kristalline Phasen konnten nicht identifiziert werden. Die symmetrische Verbreiterung der 003- und 006-Reflexe weist auf eine geringe Kristallinität der Probe hin. Weiterhin lässt die asymmetrische Verbreiterung der 012-, 015- und 018- Reflexe auf eine starke Fehlordnung der Brucit-

artigen Schichten schließen [109].

Die thermische Zersetzung des HTL-artigen Precursors verläuft zweistufig (Abb. 3.9), wie es für diese Verbindungen typisch ist [39, 110, 111]. Zu Beginn des Aufheizens setzt sofort die erste Zersetzungsstufe ein und geht mit einem Anstieg des MS-Signals für H_2O ($m/z = 18$, blaue Kurve) einher. Hierbei handelt es sich um die Freisetzung von sowohl physisorbiertem als auch zwischen den Oktaederschichten eingelagertem Wasser (Abb. 2.7a, S. 13). Aus dieser Dehydratisierung resultiert ein Masseverlust von 15 w%. Ab 210 °C schließt sich direkt die zweite Zersetzungsstufe an. Durch Decarboxylierung der Carbonationen in den Zwischenschichträumen und Dehydroxylierung der Brucit-artigen Schichten gibt die Probe in diesem Temperaturbereich neben H_2O auch CO_2 ab ($m/z = 44$, grüne Kurve), was in einer Masseabgabe von weiteren 23 w% resultiert. Die MS-Signale zeigen je zwei Maxima, die darauf hindeuten, dass die Hydroxid- und Carbonationen im Precursor je nach Anordnung der Kationen in den Oktaederschichten unterschiedlich stark gebunden sind.

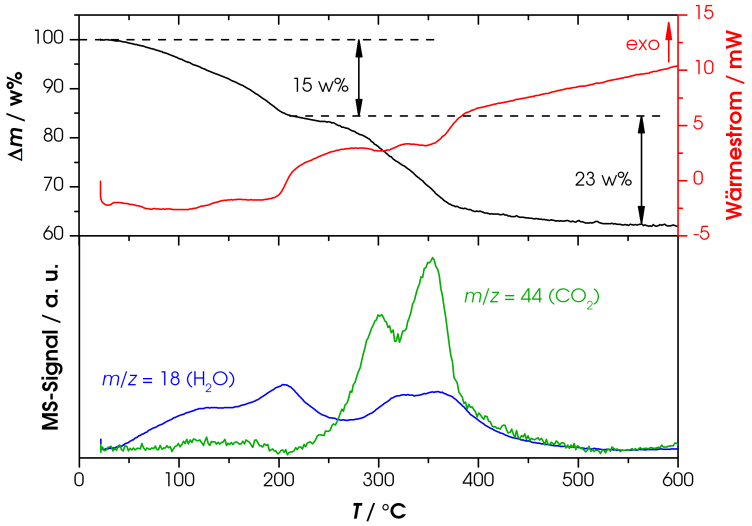


Abb. 3.9: Thermogramm der thermischen Zersetzung des Precursors der Probe 50Ni17Mg33Al (oben) und simultan gemessenes Massenspektrum des Abgases (unten). Die Messung erfolgte in 20 vol% O_2 in Ar mit einer Heizrate von 5 K min^{-1}.

3.4 Mischoxide aus der Calcinierung der (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite

3.4.1 Thermodynamische Vorbetrachtung des Systems NiO-MgO-Al_2O_3

Die Stoffwandlung während der Calcinierung bei 600 °C kann sehr gut auf Basis des ternären stofflichen Systems NiO-MgO-Al_2O_3 verdeutlicht werden. Dabei sind zunächst drei

binäre Systeme zu betrachten: NiO-MgO, NiO-Al_2O_3 und MgO-Al_2O_3. Die Phasendiagramme sind in Anhang A.1 (S. 108) dargestellt. NiO bildet mit MgO eine lückenlose Mischkristallreihe [112], die im Folgenden als Periclas-Mischkristall ($Ni_xMg_{1-x}O$) bezeichnet wird. In den Systemen mit Al_2O_3 dominieren die Spinelle $NiAl_2O_4$ und $MgAl_2O_4$, die ebenfalls ein ideale Mischkristallreihe [113] bilden. Diese wird nachfolgend Spinell-Mischkristall ($Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$) genannt.

Basierend auf den Metallgehalten der hergestellten Precursoren (Tab. 3.5, S. 37) wurden die Gleichgewichtszustände im System NiO-MgO-Al_2O_3 bei 600 °C mit dem Programm *ChemSage* [51] berechnet. Dessen Algorithmus arbeitet nach der Minimierung der GIBBS-Energie im geschlossenen System. Für die Berechnung wurden die thermodynamischen Daten der Komponenten NiO, MgO, Al_2O_3, $NiAl_2O_4$ und $MgAl_2O_4$ aus der Datenbank des Programms *HSC Chemistry 7.1* [50] genutzt. Der resultierende Gleichgewichtszustand in den (Ni,Mg,Al)-haltigen Mischoxiden kann mithilfe eines GIBBS'schen Phasendreiecks (Abb. 3.10) veranschaulicht werden.

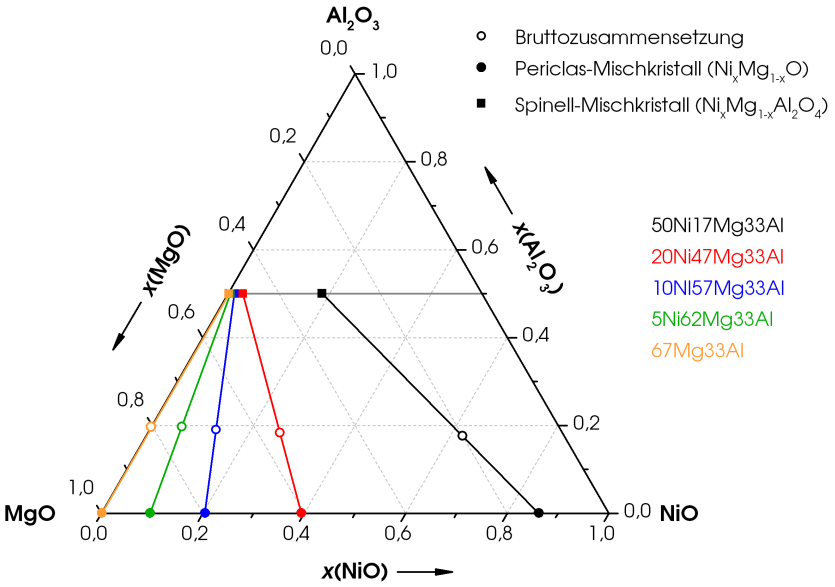


Abb. 3.10: GIBBS'sches Phasendreieck des ternären Systems NiO-MgO-Al_2O_3 zur Darstellung des Gleichgewichszustands in den (Ni,Mg,Al)-haltigen Mischoxiden nach der Calcinierung der HTL-artigen Precursoren bei 600 °C. Es sind die mit *ChemSage* [51] berechneten Isothermen (farbige Linien), die Bruttozusammensetzungen der Mischoxide (○) sowie die resultierenden Zusammensetzungen der Periclas- (●) und Spinell-Mischkristalle (■) eingetragen.

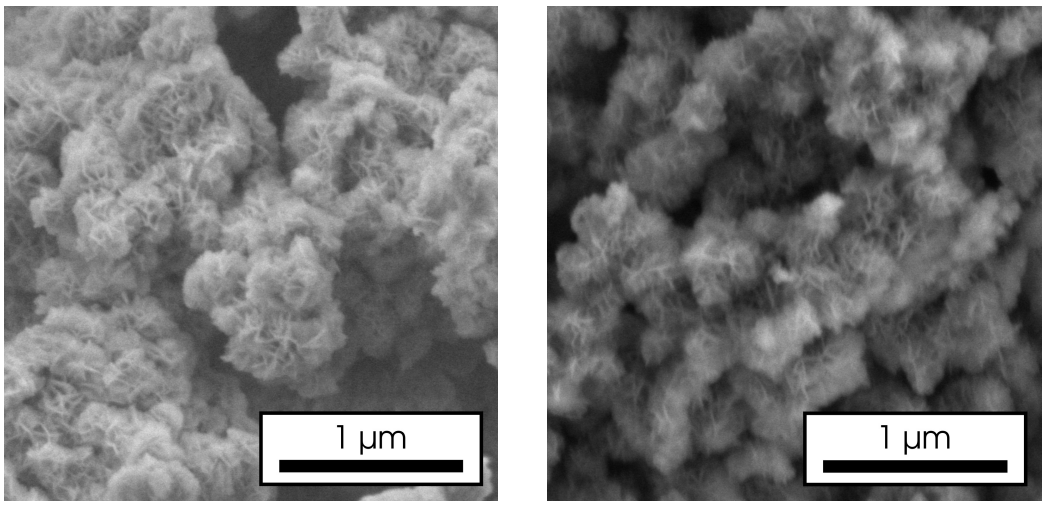
Bei der thermischen Zersetzung der (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite bilden sich nur der Periclas- (Abb. 3.10, gefüllte Kreise) und der Spinell-Mischkristall (Abb. 3.10, Quadrate). Freies Al_2O_3 ist nicht zu erwarten. Die Zusammensetzungen beider Mischkristalle im Ni-reichsten Mischoxid (Abb. 3.10, schwarz) unterscheiden sich deutlich von denen in den Ni-ärmeren. Weiterhin fällt auf, dass die Spinell-Mischkristalle in den Mischoxiden mit Nickelgehalten

≤ 20 mol% sehr ähnlich zusammengesetzt sind. Nickel wird demnach bevorzugt in den Periclas-Mischkristall eingebaut.

Aufgrund der hohen Schmelztemperaturen [50] der Komponenten NiO (1955 °C), MgO (2832 °C), $NiAl_2O_4$ (2135 °C) und $MgAl_2O_4$ (2110 °C) sind unter den gewählten Calcinierungsbedingungen sicherlich Nichtgleichgewichtszustände zu erwarten. Die thermodynamische Betrachtung bildet daher nur näherungsweise die Realität der Mischoxide ab.

3.4.2 Zusammensetzung, Morphologie und spezifische Oberfläche

Während der thermischen Zersetzung des HTL-Precursors mit 50 mol% Ni bei 600 °C bleibt dessen ursprüngliche Morphologie aus rosettenartig aggregierten Plättchen erhalten (Abb. 3.11). Es fällt auf, dass die Oberfläche der Kristallite in der calcinierten Probe (Abb. 3.11b) deutlich rauer erscheint. Dieser Effekt resultiert aus der Freisetzung von Wasserdampf und CO_2 durch die Oberfläche der Plättchen, was gleichzeitig mit einer starken Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Materials einhergeht [80, 114]. Die in dieser Arbeit untersuchten calcinierten Proben weisen BET-Oberflächen im Bereich von 160 $m^2\,g^{-1}$ bis 200 $m^2\,g^{-1}$ auf (Tab. 3.5), wobei keine Abhängigkeit von der Nickelbeladung festgestellt werden kann.



(a) Precursor. **(b)** Calciniert bei 600 °C.

Abb. 3.11: REM-Aufnahmen der Probe 50Ni17Mg33Al.

In Tab. 3.5 sind ebenfalls die mittels XRF ermittelten Ni-, Mg- und Al-Gehalte aufgeführt, die sehr nah an der angestrebten Zusammensetzung liegen. Die Abweichungen in den Ni- und Al-Gehalten liegen im Analysenfehler der XRF-Methode sowie Wägefehlern bei der Herstellung der Metallnitratlösungen begründet. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die Cofällung der Metallionen nicht quantitativ verläuft.

Tab. 3.5: Ni-, Mg- und Al-Gehalte und spezifische Oberflächen der calcinierten HTL-Precursoren aus der manuellen Cofällung.

Probe	Metallgehalt [a] / mol%			A_{BET} / $m^2\,g^{-1}$
	Ni	Mg	Al	
50Ni17Mg33Al	53	17	30	190
20Ni47Mg33Al	22	47	31	197
10Ni57Mg33Al	11	57	32	162
5Ni62Mg33Al	5	62	33	183
67Mg33Al	0	67	33	198

[a] Die Metallgehalte wurden mittels XRF bestimmt. Die Probenbezeichnung gibt die bei der Synthese angestrebte Zusammensetzung an.

3.4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie und Mikrostrukturmodell der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide

Die Diffraktogramme aller calcinierten (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite sind nahezu identisch (Abb. 3.12) und weisen unabhängig vom Nickelgehalt jeweils drei Reflexe bei ca. 37°, 44° und 63° 2θ auf. Diese können den drei intensivsten Reflexen einer NaCl-artigen Struktur, d. h. MgO (Abb. 3.12, rote Referenz), NiO (Abb. 3.12, blaue Referenz) oder einer festen Lösung aus beiden, zugeordnet werden [115, 116]. Die Reflexbreiten lassen darauf schließen, dass die thermische Behandlung der Precursoren bei 600 °C an Luft zu schlecht kristallinen Mischoxiden führt. Es sind keine Reflexlagen vorhanden, die auf das Vorhandensein von γ-Al_2O_3 (Abb. 3.12, grüne Referenz) hindeuten. Da weder phasenreines MgO, NiO noch Al_2O_3 detektiert werden können, ist davon auszugehen, dass die Metallionen statistisch verteilt im Material vorliegen.

Das Maximum des 111-Reflexes liegt bei der Probe mit einer Nickelbeladung von 50 mol% (Abb. 3.12, A) bei ca. 37° 2θ. Der Reflex zeigt außerdem eine anisotrope Verbreiterung zu kleineren Beugungswinkeln. Bei den Mischoxiden mit kleineren Nickelgehalten ist das Intensitätsmaximum dieses Reflexes zu einem Beugungswinkel von ungefähr 35° 2θ verschoben. Weiterhin weist der 111-Reflex bei diesen Proben eine anisotrope Verbreiterung in Richtung höherer Beugungswinkel auf, deren Ausprägung mit abnehmendem Nickelgehalt des Mischoxids kleiner wird. In der Literatur [117, 118] werden diese Effekte einerseits mit dem Vorhandensein einer nicht-stöchiometrischen Spinell-Phase neben dem Mischoxid und andererseits mit Al^{3+}-Ionen, die sich auf Zwischengitterplätzen des Oxidgitters befinden, begründet.

Der strukturelle Aufbau der schlecht kristallinen Mischoxide aus der thermischen Zersetzung von HTL-artigen Verbindungen ist nach wie vor Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion [119]. In der Literatur werden zwei unterschiedliche Modelle beschrieben. Im ersten Fall werden die Mischoxide als einphasig, jedoch stark fehlgeordnet be-

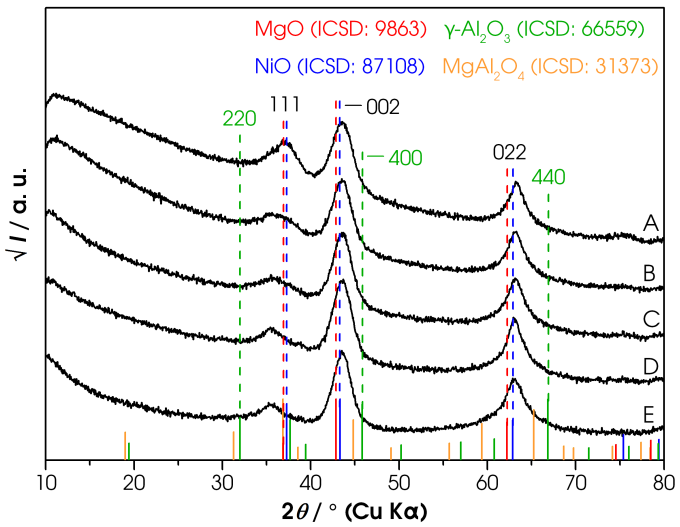


Abb. 3.12: Pulverdiffraktogramme der bei 600 °C calcinierten Proben, A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al, E) 67Mg33Al. Für die Referenzen von MgO, NiO und γ-Al_2O_3 sind ausgewählte Reflexindizes angegeben.

trachtet. Eine lokale Häufung bestimmter Kationen führt dabei zu Defekten, die kristallographisch eher $M^{II}O$- oder $M^{II}Al_2O_4$-artig sind. Ein anderes Modell geht davon aus, dass es sich um ein mehrphasiges Gemisch aus einem teilweise Al^{3+}-dotierten Periclas-artigem Oxid, einer quasi-amorphen Spinell-Phase und einem M^{2+}-dotierten Alumina (Al_2O_3) handelt. Auf Basis der vorhandenen Literatur und den Kristallstrukturen der Grenzfälle, Periclas und Spinell, soll aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen im Folgenden ein mögliches Mikrostrukturmodell der erhaltenen (Ni,Mg,Al)-Mischoxide abgeleitet werden.

Zunächst ist es notwendig, die Kristallstrukturen von Periclas (MgO bzw. NiO, Abb. 3.13, oben) und Spinell ($MgAl_2O_4$ bzw. $NiAl_2O_4$, Abb. 3.13, unten) zu betrachten. An dieser Stelle sei erwähnt, dass γ-Al_2O_3 ebenfalls eine Spinell-artige Struktur aufweist, in der Kationen-Fehlstellen auftreten [104]. Periclas und Spinell kristallisieren beide im kubischen Kristallsystem und weisen einen nahezu identischen Aufbau des Anionengitters auf. Die Oxidionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung und die Metall-Sauerstoff-Koordinationspolyeder sind in Schichten parallel zur hhh-Netzebene angeordnet. Im Periclas sind die Kationen ausschließlich oktaedrisch von den O^{2-}-Ionen koordiniert, wobei die MO_6-Oktaeder innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten kantenverknüpft sind. Das Motiv kantenverknüpfter MO_6-Oktaeder findet sich auch in der Spinellstruktur wieder, allerdings wechselt sich eine solche Schicht stets mit einer aus eckenverknüpften MO_6-Oktaedern und MO_4-Tetraedern ab. Normalerweise wird in der Spinellstruktur die Hälfte der Oktaederlücken von dreiwertigen Metallionen (hier Al^{3+}) und ein Achtel der Tetraederlücken von zweiwertigen Kationen (hier Mg^{2+}, Ni^{2+}) besetzt. Die Anordnung der Kationen kann allerdings auch derartig variieren, dass die M^{2+}-Ionen ein Viertel der Oktaederlücken

besetzen und sich die M^{3+}-Ionen demzufolge in einem Achtel der Tetraederlücken und in einem Viertel der Oktaederlücken befinden. In diesem Fall handelt es sich um einen *inversen* Spinell, dessen Diffraktogramm sich hinsichtlich der Anzahl und der Lage der Reflexe nicht von dem des *normalen* Spinells unterscheidet.

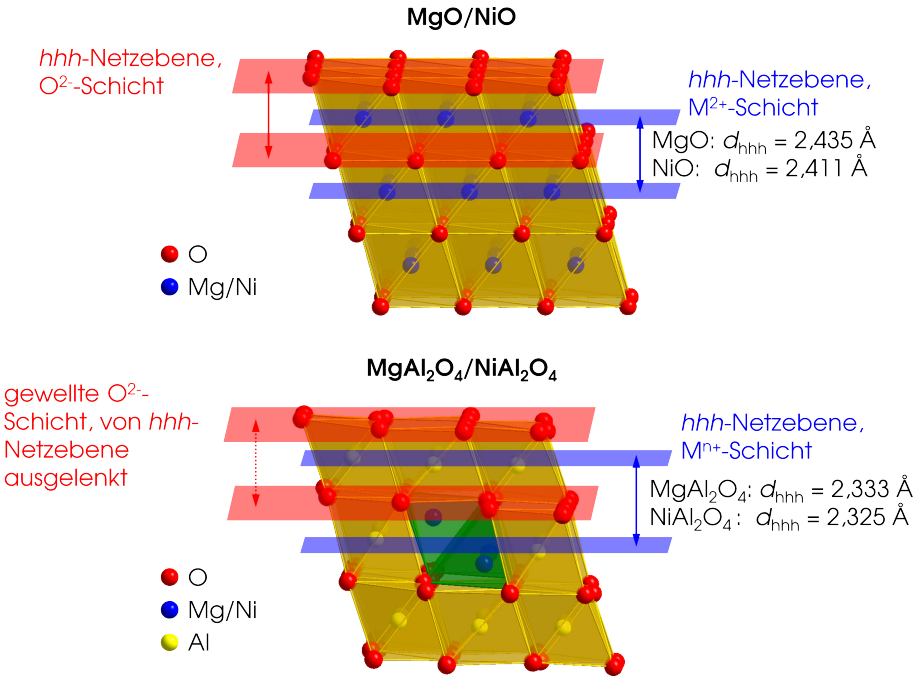


Abb. 3.13: Darstellung der Kristallstrukturen von Periclas [120] (oben) und Spinell [121] (unten). Die angegeben Netzebenenabstände d_{hhh} wurden aus den jeweiligen Strukturdatensätzen entnommen.

Der 111-Reflex (Periclas) bzw. 222-Reflex (Spinell) im Pulverdiffraktogramm (Abb. 3.12, 37° 2θ) entsteht durch die Beugung an den Atomen auf den hhh-Netzebenen. Die Lage und Form dieses Reflexes werden demnach maßgeblich von den Netzebenenabständen d_{hhh} zwischen den O^{2-}-Schichten (Abb. 3.13, rot) bzw. den M^{n+}-Schichten (Abb. 3.13, blau) bestimmt (Gl. 3.1).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{3.1}$$

Daraus ergibt sich, dass die Anordnung und die Art der Metallionen in den Koordinationspolyedern den 111-Reflex direkt beeinflussen. Aus diesem Grund soll kurz erläutert werden, wie sich der d_{hhh}-Abstand in den beiden Grenzstrukturen durch die Besetzung der Metallpositionen verändert. Befindet sich in der Periclas-Struktur Nickel statt Magnesium auf den Metallpositionen, verringert sich der Netzebenenabstand d_{hhh} von 2,435 Å auf 2,411 Å, da der effektive Ionenradius des Ni^{2+}-Ions in oktaedrischer Koordination ($r_{eff}(Ni^{2+}$, VI) = 0,69 Å [122]) geringfügig kleiner als der des Mg^{2+}-Ions ($r_{eff}(Mg^{2+}$,VI) = 0,72 Å [122]) ist. Der d_{hhh}-Abstand ist in der Spinell-Struktur noch weiter auf ca. 2,3 Å verkürzt. Dies liegt einerseits an den kleinen Al^{3+}-Ionen ($r_{eff}(Al^{3+}$,VI) = 0,56 Å [122]) in den Oktaederlücken und

andererseits an den MO_4-Tetraedern in jeder zweiten Polyederschicht, da die effektiven Ionenradien von Nickel und Magnesium in der tetraedrischen Koordination ($r_{eff}(Mg^{2+},IV) = 0{,}57$ Å, $r_{eff}(Ni^{2+},IV) = 0{,}55$ Å [122]) kleiner als in der oktaedrischen sind.

In einem gut geordneten Kristall von MgO (Abb. 3.14, links) sind alle Netzebenenabstände d_{hhh} gleich groß, d. h. die Röntgenstrahlen werden an allen Atomen auf den hhh-Netzebenen gleichmäßig gebeugt (Abb. 3.14, Mitte). Dies führt zu einem schmalen, symmetrischen Reflex im Diffraktogramm (Abb. 3.14, rechts). Der Anisotropie und Verschiebung des 111-Reflexes in den Pulverdiffraktogrammen der (Ni,Mg,Al)O_x-Mischoxide (Abb. 3.12) liegt demnach eine Modulation der Netzebenenabstände durch eine gemischte Besetzung der O^{2-}-Koordinationspolyeder durch Ni^{2+}-, Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen zugrunde (Abb. 3.15).

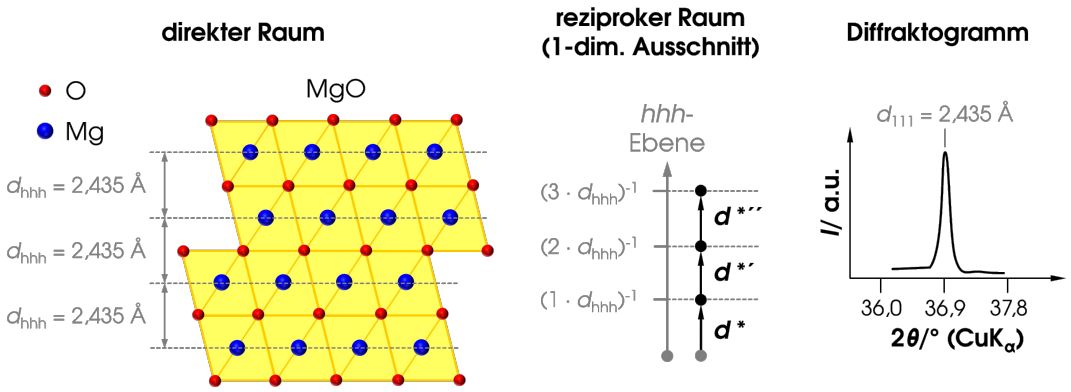


Abb. 3.14: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von MgO im direkten Raum (links), 1-dimensionale Darstellung des Beugungsvektors an den hhh-Netzebenen im reziproken Raum (Mitte) und schematische Darstellung des 111-Reflexes von MgO im Diffraktogramm (rechts).

Bei der thermischen Zersetzung von Hydrotalciten bildet sich aus der Schichtstruktur (Abb. 2.7a, S. 13) ein 3D-Netzwerk mit einer kubisch dichtesten Kugelpackung der O^{2-}-Ionen aus [123]. Durch Wanderung der Kationen aus den Brucit-artigen $M(OH)_6$-Schichten des HTL in die Zwischenräume bilden sich neben Periclas-artigen MO_6-Oktaederschichten auch Spinell-ähnliche Schichten aus, die sowohl MO_6-Oktaeder als auch MO_4-Tetraeder enthalten [124, 125]. Mittels ^{27}Al-MAS-NMR-, XANES- und EXAFS-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass bei der Calcinierung bevorzugt die Al^{3+}-Ionen aus der oktaedrischen Koordination im HTL in die Zwischenräume und damit in die Tetraederlücken des Oxidgitters wandern [110, 114, 117, 123, 126–130]. Häufig wurde ein sogenanntes „Aluminium Zoning“ an der Oberfläche der Mischoxide aus HTL-artigen Precursoren beobachtet, das mit der Ausbildung eines dünnen Spinell-artigen Überwuchses der Partikel in Verbindung gebracht wurde [47, 117, 124, 131, 132].

Auf mikrostruktureller Ebene ist es denkbar, dass in den (Ni,Mg,Al)O_x-Mischoxiden aufgrund der Wanderung der Metallionen verschiedene Bereiche mit einer lokalen Häufung bestimmter Kationen existieren (Abb. 3.15, oben), deren Ausprägung von der Nickelbe-

ladung abhängt. Aufgrund ihrer sehr ähnlichen Ionenradien neigen Nickel und Magnesium dazu, Mischoxide der Form $Ni_xMg_{1-x}O$ zu bilden [115, 116]. Demnach ist es wahrscheinlich, dass sich solche Domänen bei der Calcinierung der (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Precursoren ausbilden. Die d_{hhh}-Abstände in diesen Bereichen liegen zwischen denen in reinem MgO und reinem NiO und werden vom Wert für x bestimmt, der lokal variieren kann. Je größer x in einer solchen Domäne ist, d. h. je mehr Ni^{2+}-Ionen sich auf den Metallpositionen befinden, desto kleiner wird d_{hhh}, wodurch sich der 111-Reflex zu größeren Beugungswinkeln im Vergleich zu reinem MgO verschiebt (Abb. 3.15, unten rechts). Da im Mischoxid $Ni_xMg_{1-x}O$-Domänen mit unterschiedlichen Werten für x wahrscheinlich sind, kann d_{hhh} verschiedene Werte annehmen, sodass der Beugungsvektor (Abb. 3.15, unten links, grün) und damit auch der Reflex im Diffraktogramm (Abb. 3.15, unten rechts, grün) verschmiert.

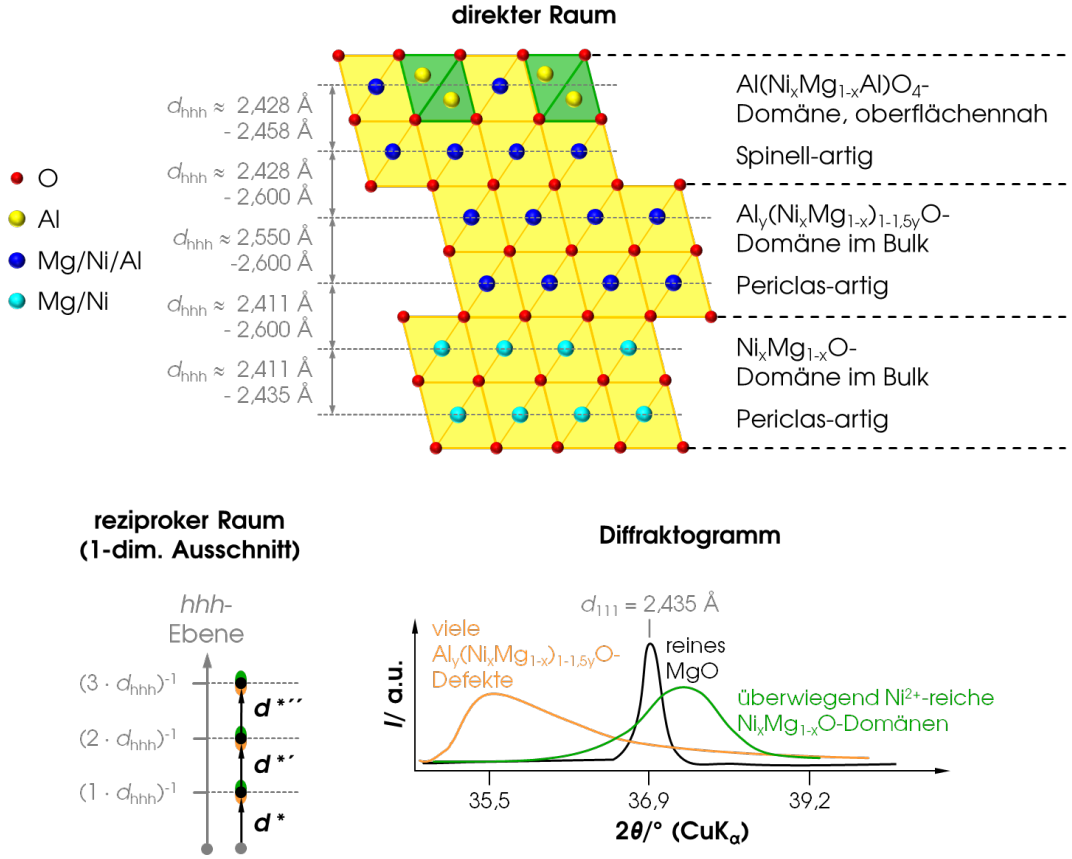


Abb. 3.15: Schematische Darstellung eines möglichen Mikrostrukturmodells für die bei der Calcinierung der (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite erhaltenen Mischoxide (oben), 1-dimensionale Darstellung des Beugungsvektors an den hhh-Netzebenen im reziproken Raum (unten links) und schematische Darstellung des Einflusses der Besetzung der Metallpositionen durch Mg^{2+}, Ni^{2+} und Al^{3+} auf die Lage und Form des 111-Reflexes im Diffraktogramm (unten rechts).

Infolge der bereits vorgegebenen Koordination im HTL-artigen Precursor befinden sich neben Ni^{2+} und Mg^{2+}-Ionen auch Al^{3+}-Ionen in den MO_6-Oktaedern. Es bilden sich daher Periclas-ähnliche Kristalldomänen aus, die alle drei Metalle in veränderlichen Anteilen enthalten ($Al_y(Ni_xMg_{1-x})_{1-1,5y}O$). Durch die inhomogene Besetzung der Metallpositionen sowie durch das teilweise Auftreten von Kationenleerstellen [118] sind diese Struktureinheiten stark defektbehaftet. Diese Fehlordnung führt zu einer deutlichen Aufweitung der d_{hhh}-Netzebenenabstände in diesen Bereichen [125], was in einer Verschiebung des 111-Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln resultiert (Abb. 3.15, unten rechts, orange).

Angeregt durch die hohe Calcinierungstemperatur wandern die Al^{3+}-Ionen anteilig auf die Tetraederlücken im Oxidgitter. In den Mischoxiden können deshalb auch Bereiche existieren, die der Struktur eines inversen Spinells der Form $Al(Ni_xMg_{1-x}Al)O_4$ ähneln. Es wird angenommen, dass sich diese Bereiche vornehmlich an der Oberfläche der Mischoxide bilden, da die Wanderung der Al^{3+}-Ionen auf die Tetraederlücken vermutlich hauptsächlich in den äußeren Schichten der Oxid-Partikel stattfindet. Da es sich hierbei wahrscheinlich nur um eine sehr dünne, oberflächennahe Schicht handelt, sind im Diffraktogramm keine Reflexe zu erwarten, die sich einer Spinell-artigen Verbindung zuordnen lassen.

Wird dieses Mikrostrukturmodell den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der (Ni,Mg,Al)-haltigen Mischoxide (Abb. 3.12) zugrunde gelegt, ergibt sich eine Erklärung für das Verhalten des 111-Reflexes in Abhängigkeit von der Nickelbeladung. Bei der Ni-reichsten Probe 50Ni17Mg33Al (Abb. 3.12, a) liegt das Intensitätsmaximum des Reflexes im Bereich von reinem MgO bzw. NiO (Abb. 3.12, rote bzw. blaue Referenz). Dies spricht dafür, dass bei einer hohen Nickelbeladung viele $Ni_xMg_{1-x}O$-Domänen im Mischoxid vorhanden sind. Die starke Verbreiterung liegt einerseits an der geringen Kristallinität der Probe, sie kann andererseits aber auch damit begründet werden, das $Ni_xMg_{1-x}O$-Domänen mit unterschiedlichen Werten für x existieren. Die leichte Anisotropie in Richtung kleinerer Beugungswinkel spricht zusätzlich für die Einlagerung von Aluminium in die MO_6-Oktaeder, was gleichbedeutend mit der Ausbildung von $Al_y(Ni_xMg_{1-x})_{1-1,5y}O$-Domänen ist. Mit abnehmendem Nickelgehalt der Probe verschiebt sich das Reflexmaximum immer weiter zu kleineren Beugungswinkeln und die Intensität im Bereich von MgO bzw. NiO wird immer geringer, um bei der Ni-freien Probe nahezu vollständig zu verschwinden. Demnach scheint die Ausdehnung der $Al_y(Ni_xMg_{1-x})_{1-1,5y}O$-Domänen größer zu werden, je weniger Nickel in der Probe vorhanden ist. Da auch die Anisotropie immer mehr abnimmt, werden diese Bereiche vermutlich hinsichtlich der Kationenverteilung einheitlicher, d. h. die x- und y-Werte variieren weniger. Die Existenz der Spinell-ähnlichen $Al(Ni_xMg_{1-x}Al)O_4$-Bereiche kann anhand der gemessenen Pulverdiffraktogramme zwar nicht bestätigt werden, allerdings erscheint sie durch die oben angeführten Erkenntnisse aus der Literatur sehr wahrscheinlich.

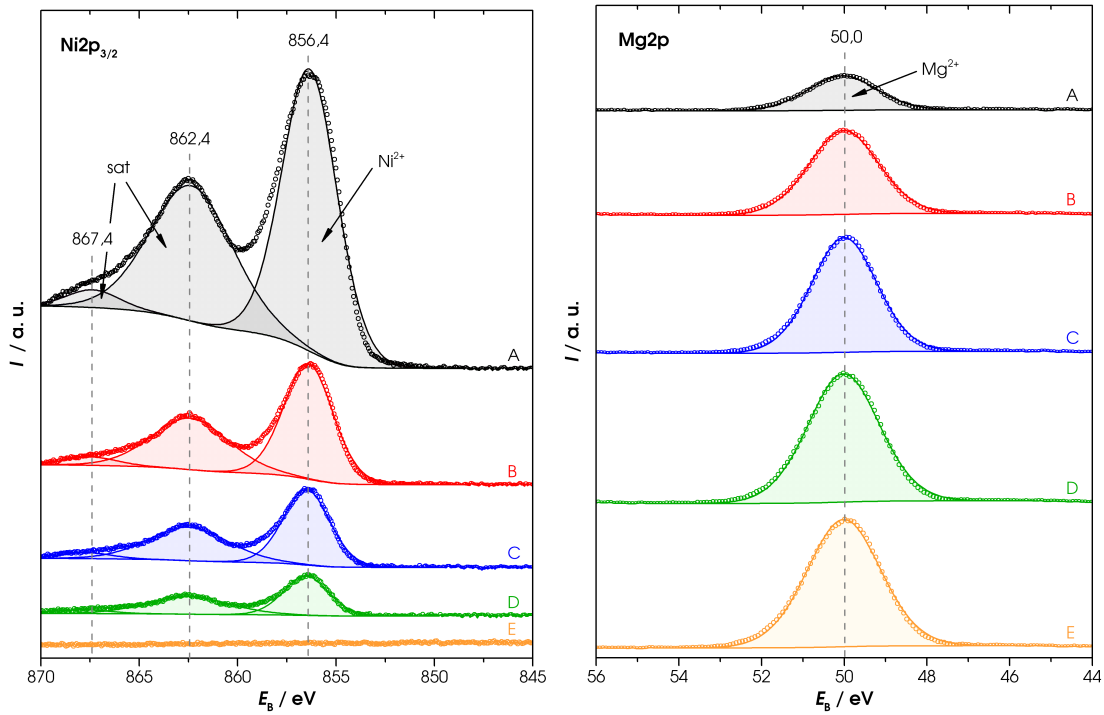
Das vorgestellte Mikrostrukturmodell für die untersuchten (Ni,Mg,Al)-Mischoxide fasst die zwei in der Literatur [119] diskutierten Ansätze für den strukturellen Aufbau zusammen. Die Diffraktogramme (Abb. 3.12) zeigen deutlich, dass die Grundstruktur Periclas-artig ist, die jedoch durch eine lokale Häufung von Ni^{2+}-, Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen auf den Oktaederlücken im Oxidgitter stark defektbehaftet ist. Bei hohen Nickelbeladungen treten vermehrt Bereiche auf, in denen sich hauptsächlich Ni^{2+}-Ionen in benachbarten MO_6-Oktedern befinden. Dies führt zu einer starken Ausprägung von NiO-artigen Kristalldomänen, wenn der Nickelanteil in den Mischoxiden hoch ist. Durch Al^{3+}-Ionen in den Tetraederlücken werden zudem Spinell-artige Fehlordnungen hervorgerufen, die vermutlich hauptsächlich in oberflächennahen Bereichen der Kristallite auftreten. Eine oberflächensensitive Methode, wie beispielsweise die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), kann an dieser Stelle zum weiteren Erkenntnisgewinn beitragen.

3.4.4 XPS-Untersuchungen an den (Ni,Mg,Al)-Mischoxiden

XPS-Untersuchungen an den (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Mischoxiden sollen Aufschluss darüber geben, ob an der Oberfläche der Oxidpartikel die im Mikrostrukturmodell (Kapitel 3.4.3, Abb. 3.15, S. 41) postulierten Spinell-artigen Domänen vorhanden sind.

Anhand der XP-Spektren (Abb. 3.16, Abb. 3.17) konnte an der Oberfläche der Mischoxide für die Metalle Nickel, Magnesium und Aluminium jeweils nur eine Spezies detektiert werden, die hinsichtlich ihrer Bindungsenergien keine signifikanten Unterschiede innerhalb der Beladungsreihe aufweisen. Bezüglich der Intensitäten der Signale ist jedoch ein Trend erkennbar, der in Einklang mit den Zusammetzungen der calcinierten Proben steht, die mittels XRF bestimmt wurden (Tab. 3.5, S. 37).

Die Intensität des $Ni2p_{3/2}$-Signals (Abb. 3.16a) nimmt erwartungsgemäß mit kleineren Nickelbeladungen ab, wobei im $Ni2p_{3/2}$-Spektrum der Ni-freien Probe 67Mg33Al (Abb. 3.16a, orange, E) kein Signal detektiert wurde. In diesem Bereich tritt demnach keine Überlagerung mit Signalen anderer Elemente in den Proben auf. Je weniger Nickel im Mischoxid vorhanden ist, desto größer ist der Magnesiumgehalt (Tab. 3.5, S. 37). Dies spiegelt sich auch in den Mg2p-Detailspektren wider (Abb. 3.16b), deren Intensität mit abnehmender Nickelbeladung steigt. Noch deutlicher zeigt sich dieser qualitative Zusammenhang im direkten Vergleich der Detailspektren der Mg2s-, Al2p- und Ni3p-Elektronen (Abb. 3.17a). Es fällt auf, dass die Intensität des Ni3p-Signals in Relation zum Al2p-Signal mit abnehmendem Nickelgehalt der Probe abnimmt bzw. die des Mg2s-Signals zunimmt. Auch in der Region der Al2s- und Ni3s-Elektronen (Abb. 3.17b) ist erkennbar, dass das Ni3s-Signal im Vergleich zum Al2s-Signal mit abnehmender Nickelbeladung kleiner wird. Die Detailspektren der Probe 67Mg33Al zeigen auch in den Regionen der Ni3p- (Abb. 3.17a, orange, E) bzw. Ni3s-Elektronen (Abb.3.17b, orange, E) keinerlei Intensität.

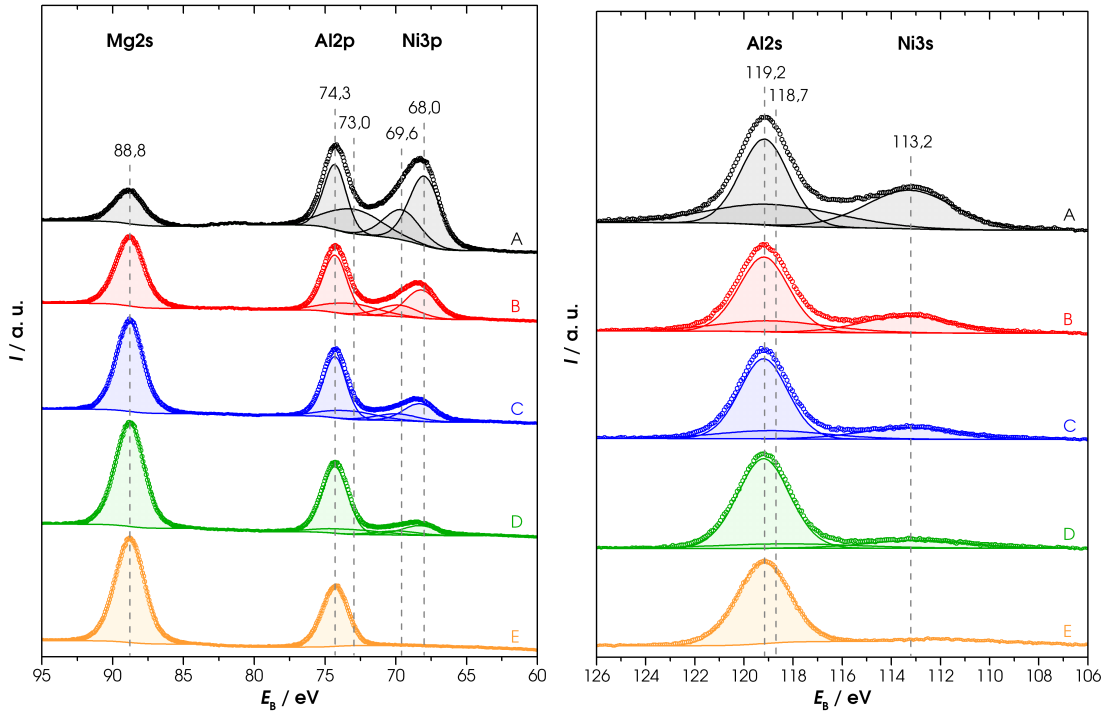


(a) Ni2p$_{3/2}$-Region. **(b)** Mg2p-Region.

Abb. 3.16: Ni2p$_{3/2}$- und Mg2p-Detailspektren der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide mit unterschiedlichen Nickelgehalten, A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al, E) 67Mg33Al. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen in Kurve A.

Die Ni2p$_{3/2}$-Detailspektren der calcinierten Proben (Abb. 3.16a) zeigen ein Hauptsignal und einen Satelliten mit einer zu höheren Bindungsenergien verschobenen Schulter. Die Bindungsenergie des Hauptsignals von 856,4 eV deutet darauf hin, dass Nickel in Form von Ni^{2+}-Ionen auf der Oberfläche der calcinierten Proben vorliegt. Weiterhin ist dessen Lage gegenüber der in reinem NiO (854,1 eV, Tab. 3.6) deutlich zu höheren Bindungsenergien verschoben und es fehlt die für NiO typische Aufspaltung des Hauptsignals [133, 134]. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass kein reines NiO sondern ein Mischoxid von Nickel, Magnesium und Aluminium vorliegt, wie bereits die XRD-Untersuchungen nahelegten (Abb. 3.12, S. 38). Die ermittelte Bindungsenergie ist vergleichbar mit der von Ni_2O_3 oder $NiAl_2O_4$ (856,0 eV, Tab. 3.6). Dass Nickel in der Oxidationsstufe +3 vorliegt erscheint unwahrscheinlich [135], jedoch ist es denkbar, dass aus der Wechselwirkung mit den Magnesium- und Aluminiumionen im Mischoxid eine Positivierung der Ni^{2+}-Ionen im Vergleich zu denen in NiO resultiert. Die nachfolgenden Ausführungen sollen diesen Sachverhalt näher beleuchten.

In Anbetracht der Pulverdiffraktogramme (Abb. 3.12, S. 38) und dem daraus abgeleiteten Mikrostrukturmodell (Abb. 3.15, S. 41) handelt es sich bei den calcinierten Hydrotalciten um ein schlecht kristallines und stark fehlgeordnetes Mischoxid, dessen Grundstruk-



(a) Mg2s, Al2p, Ni3p-Region. **(b)** Al2s, Ni3s-Region.

Abb. 3.17: Mg2s-, Al2p-, Ni3p-, Al2s- und Ni3s-Detailspektren der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide mit unterschiedlichen Nickelgehalten, A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al, E) 67Mg33Al. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen in Kurve A.

tur sich vom kubischen MgO-Kristallgitter ableitet. Die Mg^{2+}-, Ni^{2+}- und Al^{3+}-Ionen sind statistisch auf die oktaedrisch koordinierten Metallpositionen verteilt [116, 117, 128, 136], wodurch sich Kristalldomänen der Form $Al_y(Ni_xMg_{1-x})_{1-1,5y}O$ ausbilden. Diese sind in ihrer Zusammensetzung variabel und es kann eine lokale Häufung eines Metalls auftreten. Daneben können sich die Al^{3+}-Ionen auch auf tetraedrisch koordinierten Zwischengitterplätzen befinden [117, 118], was zur Ausbildung Spinell-ähnlicher Bereiche ($Al(Ni_xMg_{1-x}Al)O$) führt.

Da die Wanderung der Al^{3+}-Ionen auf die Tetraederlücken thermisch angeregt wird [110, 123, 126], kann davon ausgegangen werden, dass diese Spinell-ähnlichen Domänen vornehmlich an der Oberfläche der Oxidpartikel entstehen. Durch die Kantenverknüpfung der MO_6-Oktaeder (M = Ni, Mg, Al) untereinander und sowie deren Eckenverknüpfung mit den AlO_4-Tetraedern in der Kristallstruktur können die Metallionen über diamagnetische Oxidbrücken elektronisch miteinander wechselwirken (Abb. 3.18). In reinem NiO sind die 3d-Elektronen an den kationischen Zentren lokalisiert (Abb. 3.18, oben) und die Ni–O-Bindung weist einen signifikanten kovalenten Anteil auf. Befindet sich auf der benachbarten Metallposition anstatt eines Ni^{2+}-Ions ein Mg^{2+}- oder Al^{3+}-Ion (Abb. 3.18, unten), werden die Elektronen des O^{2-}-Ions in Richtung des stark LEWIS-sauren Hauptgrup-

penmetalls verschoben. Über die diamagnetische Oxidbrücke überträgt sich diese Delokalisierung der p-Elektronen des O^{2-}-Ions anteilig auf die 3d-Elektronen der Ni^{2+}-Ionen. Diese Verschiebung der Elektronendichte verursacht die Erhöhung der Bindungsenergie der $Ni2p_{3/2}$-Elektronen im Mischoxid gegenüber denen in reinem NiO [135, 137].

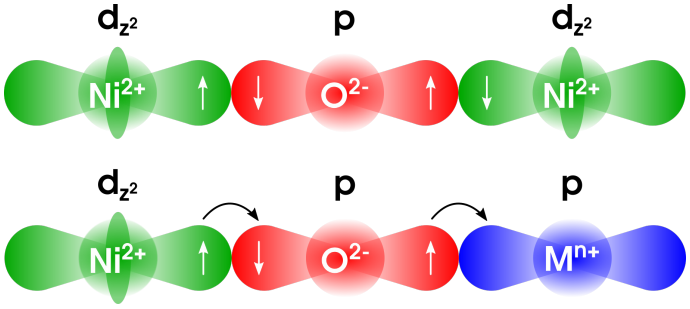


Abb. 3.18: Schematische Darstellung der Wechselwirkung des d_{z^2}-Orbitals eines Ni^{2+}-Ions mit dem Orbital des Metallions im benachbarten Koordinationspolyeder über eine diamagnetische Oxidbrücke. In reinem NiO (oben) finden nur Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ni^{2+}-Ionen statt, wodurch die 3d-Elektronen an den Ni-Zentren lokalisiert sind. In den HTL-basierten (Ni,Mg,Al)-Mischoxiden können die benachbarten Koordinationspolyeder auch mit M^{n+}-Ionen ($M^{n+} = Mg^{2+}$, Al^{3+}) besetzt sein (unten). In diesem Fall tritt eine Delokalisierung (kleine schwarze Pfeile) der 3d-Elektronen des Nickels in Richtung der leeren 2p-Orbitale der Mg^{2+}- bzw. Al^{3+}-Ionen auf.

Die Anordnung der Metalle in der Kristallstruktur hat demnach einen direkten Einfluss auf deren elektronische Umgebung und damit die Lage der XPS-Signale. Wird von einer vollständig homogenen Verteilung der drei Metalle im Mischoxid ausgegangen, ist bei hohen Nickelgehalten die Wahrscheinlichkeit größer, dass sich in aneinander grenzenden Koordinationspolyedern hauptsächlich Ni^{2+}-Ionen befinden. In diesem Fall wäre anzunehmen, dass die Delokalisierung der 3d-Elektronen der Ni^{2+}-Ionen nicht so stark ausgeprägt ist und daher die Bindungsenergie der $Ni2p_{3/2}$-Elektronen nur leicht gegenüber der in reinem NiO verschoben ist. Ferner wäre zu erwarten, dass mit abnehmender Nickelbeladung eine sukzessive Verschiebung des $Ni2p_{3/2}$-Signals zu größeren Bindungsenergien auftritt, da die benachbarten Metallpositionen zunehmend mit Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen besetzt sind, wodurch sich die Elektronendichte an den Ni-Zentren immer weiter verringert. Die ermittelten Bindungsenergien der $Ni2p_{3/2}$-Elektronen in den calcinierten Proben sind jedoch unabhängig von der Nickelbeladung. Dies lässt den Schluss zu, dass die Phasen, die sich jeweils an der Oberfläche der Ni-haltigen Mischoxide bilden, eine sehr ähnliche Zusammensetzung und Verteilung der Metallionen aufweisen. Daneben kann der Wert von 856,4 eV, der dem in $NiAl_2O_4$ (856,0 eV, Tab. 3.6) sehr ähnlich ist, als Indiz angesehen werden, dass es sich hierbei um eine Spinell-ähnliche Phase handelt, deren Existenz bereits im Mikrostrukturmodell angedeutet wurde.

Tab. 3.6: Referenzdaten für die Bindungsenergien verschiedener Spezies in den untersuchten XPS-Regionen.

Region	**E_B / eV**	**Zuordnung**	**Referenz**
Ni2p$_{3/2}$	852,5	Ni^0	[138]
	852,7; 858,3 (sat)	Ni^0	[139]
	852,8	Ni^0	[107, 140]
	852,9	Ni_3C	[108]
	853,0	Nickelcarbid	[141]
	854,1; 856,2; 861,2 (sat); 863,8 (sat)	NiO	[134]
	855,6	$Ni(OH)_2$	[138]
	855,7	$NiCO_3$	[140]
	855,8	Ni_2O_3	[107]
	855,8; 861,4 (sat)	β-$Ni(OH)_2$	[142]
	856,0	Ni_2O_3	[140]
	856,0	$NiAl_2O_4$	[140]
	856,1	$NiAl_2O_4$	[107]
Ni3p	65,6 (3p$_{3/2}$); 66,8 (3p$_{1/2}$); 71,1 (sat); 78,0 (sat)	Ni^0	[139]
	66,5; 72,3 (sat)	NiO	[134]
	67,1; 72,0 (sat)	β-$Ni(OH)_2$	[142]
Ni3s	110,3; 115,7 (sat)	Ni^0	[139]
	111,3; 117,9 (sat)	NiO	[134]
	111,9; 118,2 (sat)	β-$Ni(OH)_2$	[142]
Mg2p	49,3	MgO	[143]
	49,8	$MgAl_2O_4$	[144]
Mg2s	87,8	MgO(100)	[145]
	89,0	$MgAl_2O_4$	[144]
Al2p	74,0	$NiAl_2O_4$	[140]
	74,1	α-Al_2O_3 (Korund)	[146]
	74,3	γ-Al_2O_3	[106]
	74,3	$MgAl_2O_4$	[144]
Al2s	118,9	α-Al_2O_3 (Korund)	[146]
	119,2	γ-Al_2O_3	[106]
	119,3	$MgAl_2O_4$	[144]
	119,3	$NiAl_2O_4$	[107]

Tab. 3.6: (Fortsetzung)

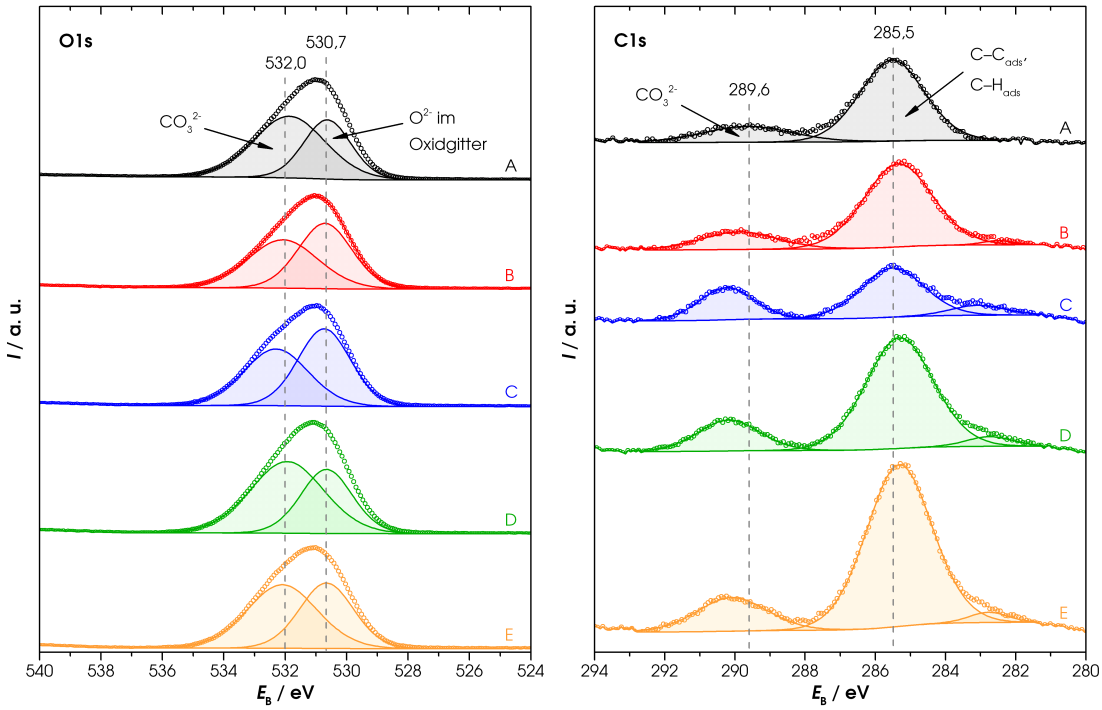
Region	**E_B / eV**	**Zuordnung**	**Referenz**
O1s	529,2	NiO	[134]
	529,4	MgO(100)	[145]
	529,4	MgO	[143]
	529,6	NiO	[138]
	530,7	α-Al_2O_3 (Korund)	[146]
	530,8	$NiAl_2O_4$	[140]
	531,1	γ-Al_2O_3	[106]
	531,2	$NiAl_2O_4$	[107]
	531,2	$Ni(OH)_2$	[138]
	531,4	Ni_2O_3	[107]
	531,5	$MgAl_2O_4$	[144]
	532,3	$MgCO_3$	[143]
C1s	281,2	NiC_x	[108]
	282,0	Nickelcarbid	[141]
	283,9	Ni_3C	[108]
	284,8	C_{ads}	[100]
	286,0-291,5	C−O	[108]
	288,4	$NiCO_3$	[108]
	289,9	$MgCO_3$	[143]

Die Bindungsenergiedifferenz zwischen dem Hauptsignal und dem ersten Satelliten konnte bei der Anpassung der Spektren auf $\Delta E_B = +6$ eV festgelegt werden [124, 131, 141]. Dieser Shake-Up-Satellit wird durch Multielektronen-Übergänge zwischen den Nickelionen und ihren Liganden hervorgerufen und ist typisch für paramagnetische Nickel-(II)-Verbindungen [141], wie z. B. NiO, $Ni(OH)_2$ und $NiAl_2O_4$. Das Auftreten dieses Satelliten bestätigt, dass Nickel an der Oberfläche der calcinierten Proben in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.

In den Detailspektren von Magnesium (Mg2p, Abb. 3.16b und Mg2s, Abb. 3.17a) und Aluminium (Al2p, Abb. 3.17a und Al2s, Abb. 3.17b) konnte ebenfalls jeweils nur eine Spezies identifiziert werden. Die ermittelten Bindungsenergien von 50,0 eV für die Mg2p- bzw. 88,8 eV für die Mg2s-Elektronen und 119,2 eV für die Al2s-Elektronen sind mit denen der Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen in $MgAl_2O_4$ bzw. $NiAl_2O_4$ vergleichbar (Tab. 3.6). Das bedeutet, dass nicht nur die elektronische Struktur der Ni^{2+}-Ionen sondern auch die der Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen der im Spinell ähnelt.

Auch in der Literatur [107, 124, 131] existieren Hinweise auf die Ausbildung einer solchen

Phase an der Oberfläche Mischoxide. Es wurde beschrieben, dass die thermische Zersetzung von (Ni,Al)-Hydrotalciten unterhalb von 800 °C zu (Ni,Al)-Mischoxiden führt, die im Kern aus Al^{3+}-dotiertem NiO bestehen, das oberflächlich mit einer dünnen Schicht aus $NiAl_2O_4$ überwachsen ist. Dieser Ansatz ist auch für die untersuchten (Ni,Mg,Al)-Mischoxide wahrscheinlich und kann sehr gut mit dem in Kapitel 3.4.3 (S. 37) vorgestellten Mikrostrukturmodell (Abb. 3.15, S. 41) wiedergegeben werden. Die Oxidpartikel bestehen hauptsächlich aus einem (Ni,Mg)O-Kern ($Ni_xMg_{1-x}O$-Domänen), der zum Teil mit Al^{3+}-Ionen dotiert ist ($Al_y(Ni_xMg_{1-x})_{1-1,5y}O$-Domänen). Durch die thermische Anregung bei der Calcinierung können die Al^{3+}-Ionen auch auf tetraedrisch koordinierte Zwischengitterplätze wandern, wodurch sich Spinell-artige $Al(Ni_xMg_{1-x}Al)O_4$-Bereiche, vorwiegend an der Oberfläche, ausbilden.



(a) O1s-Region.

(b) C1s-Region.

Abb. 3.19: O1s- und C1s-Detailspektren der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide mit unterschiedlichen Nickelgehalten, A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al, E) 67Mg33Al. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen in Kurve A.

Die O1s-Detailspektren (Abb. 3.19a) aller Proben zeigen ein asymmetrisches Signal, das mit zwei Peaks beschrieben werden kann. Die Bindungsenergien der zwei Sauerstoffspezies liegen bei 530,7 eV bzw. (531,9-532,3) eV, wobei sich weder in der Lage der zweiten Spezies noch im Intensitätsverhältnis beider Spezies zueinander ein Trend in Abhängigkeit von der Nickelbeladung abzeichnet. Der Peak bei 530,7 eV wird wahrscheinlich durch die O^{2-}-Ionen im Oxidgitter hervorgerufen. Die Bindungsenergie der O1s-Elektronen in

Korund (α-Al_2O_3) und $NiAl_2O_4$ liegen in einem ähnlichen Bereich (Tab. 3.6). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die elektronische Struktur der Oberfläche der calcinierten Proben eher der im Spinell als jener in MgO oder NiO ähnelt. Das Signal um 532 eV kann den Sauerstoffatomen in einem Carbonation zugeordnet werden (vgl. $MgCO_3$ in Tab. 3.6). Die Bildung von Carbonat an der Oberfläche kann durch die Lagerung der Proben an Luft begründet werden. Dabei ist es möglich, dass sich anteilig die Hydrotalcit-Struktur des Precursors durch Einlagerung von Luftfeuchte und CO_2 zurückbildet [80].

Das Auftreten von CO_3^{2-}-Ionen an der Oberfläche zeigt sich auch in den C1s-Detailspektren (Abb. 3.19b), in denen neben dem Signal für adsorbierte Kohlenstoffspezies (ca. 285,5 eV) ein weiteres bei einer Bindungsenergie um 290 eV auftritt. Der Carbonatanteil in Bezug auf den Gesamtmetallgehalt an der Oberfläche ist unabhängig vom Nickelgehalt des Mischoxids und beträgt ca. 3 mol%. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Kontamination der Proben durch adsorbierte Kohlenwasserstoffe aus der Umgebung unterschiedlich ist und keinem Trend innerhalb der Beladungsreihe folgt.

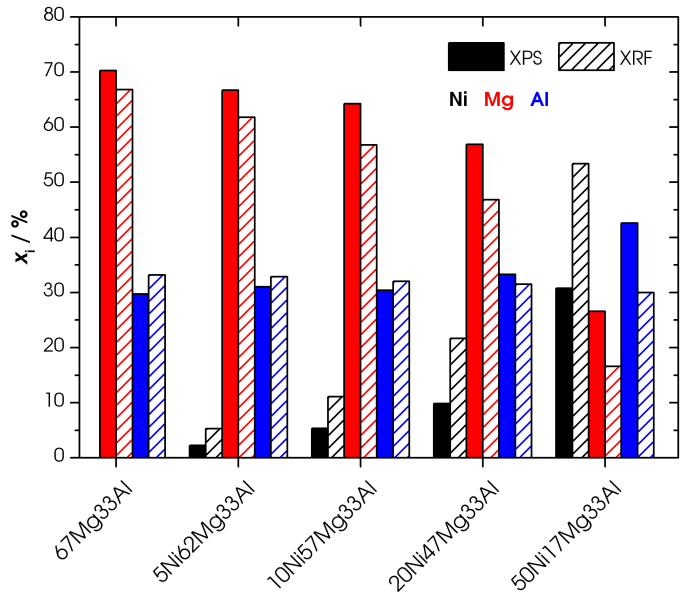


Abb. 3.20: Molare Anteile von Nickel, Magnesium und Aluminium an der Oberfläche der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide aus der quantitativen Auswertung der $Ni2p_{3/2}$-, Mg2p- und Al2s-Detailspektren (gefüllte Säulen). Zum Vergleich sind die Metallgehalte im Bulk aus den XRF-Messungen dargestellt (schraffierte Säulen).

Abb. 3.20 zeigt die molaren Anteile von Nickel, Magnesium und Aluminium aus der quantitativen Auswertung der XP-Spektren (gefüllte Säulen). Da die XPS-Messungen den Zustand auf der Oberfläche der Proben wiedergeben, sind zum Vergleich die Metallgehalte aus den XRF-Analysen (schraffierte Säulen), mit denen die Bulkzusammensetzung der Proben bestimmt wurde, dargestellt. Es wird deutlich, dass bei allen untersuchten Mischoxiden der Nickelanteil an der Oberfläche nur etwa halb so groß wie im Bulk ist (Abb.

3.20, schwarz). Dies spricht dafür, dass die Ni^{2+}-Ionen bei der thermischen Zersetzung der (Ni,Mg,Al)-HTL-Precursoren dazu tendieren ins Innere der Oxidpartikel zu diffundieren, wo sich Ni-reiche $Ni_xMg_{1-x}O$- bzw. $Al_y(Ni_xMg_{1-x})_{1-1,5y}O$-Bereiche ausbilden. Bei (Ni,Mg)-Mischoxiden konnte bereits beobachtet werden, dass die Ni^{2+}-Ionen mit steigender Calcinierungstemperatur von der Oberfläche tiefer in das Material hinein bzw. die Mg^{2+}-Ionen an die Oberfläche wandern [147]. Bei den (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Mischoxiden tritt ebenfalls eine Anreicherung des Magnesiums an der Oberfläche auf (Abb. 3.20, rot), wobei der Mg-Überschuss mit zunehmender Nickelbeladung steigt. Für Nickelbeladungen größer 20 mol% kann ebenfalls ein Überschuss von Aluminium (Abb. 3.20, blau) an der Oberfläche der Mischoxide ermittelt werden.

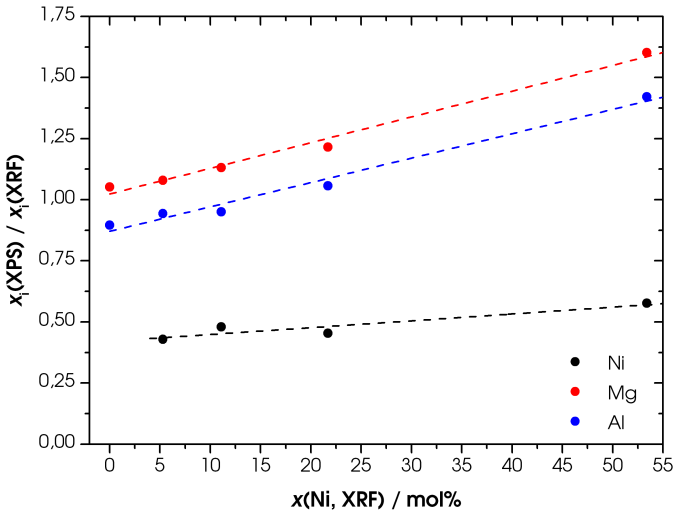


Abb. 3.21: Zusammenhang der Verteilung von Nickel (•), Magnesium (•) und Aluminium (•) zwischen Oberfläche und Bulk der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide x_i(XPS) / x_i(XRF) mit der Nickelbeladung x(Ni, XRF).

Die Verteilung der Metalle zwischen Oberfläche und Bulk der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide in Abhängigkeit von der Nickelbeladung ist in Abb. 3.21 dargestellt. Unabhängig von der Nickelbeladung resultiert für Nickel (Abb. 3.21, schwarz) ein Verhältnis von ungefähr 0,5. Dies entspricht der obigen Aussage, dass bei allen untersuchten Proben die Nickelmenge an der Oberfläche gegenüber der im Bulk um die Hälfte verringert ist. Für Magnesium (Abb. 3.21, rot) liegt der Wert stets über 1, d. h. es reichert sich bei allen Nickelbeladungen an der Oberfläche an. Zudem kann in diesem Fall ein linearer Zusammenhang mit dem Nickelgehalt der Probe festgestellt werden. Eine sehr ähnliche Relation ergibt sich auch für Aluminium (Abb. 3.21, blau), wenn auch ein Al-Überschuss erst bei Nickelbeladungen größer 20 mol% auftritt. Nichtsdestotrotz lassen diese Ergebnisse den Schluss zu, dass mit steigendem Nickelgehalt im Mischoxid die Tendenz, dass sich Magnesium und Aluminium an der Oberfläche befinden, zunimmt. Von verschiedenen Autoren [47, 117, 124, 131, 132] konnte an der Oberfläche der Produkte aus der thermischen Zersetzung

von (Ni,Al)-HTL-artigen Verbindungen ein sogenanntes „Aluminium Zoning“ beobachtet werden. Dieser Effekt wurde mit der Überwachsung der NiO-Partikel mit einer dünnen Schicht aus $NiAl_2O_4$ in Verbindung gebracht. Da der Al-Überschuss an der Oberfläche mit dem Nickelgehalt in den (Ni,Mg,Al)-Mischoxiden zunimmt, kann angenommen werden, dass die Neigung zur Bildung eines Spinell-artigen Überwuchses in derselben Richtung steigt. Dass sich Magnesium in derselben Weise an der Oberfläche anreichert, spricht dafür, dass es sich hierbei um eine Mg-reiche $Al(Ni_xMg_{1-x}Al)O_4$-Phase handelt.

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an den (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Mischoxide konnten mit dem aus den XRD-Messungen abgeleiteten Mikrostrukturmodell (Kapitel 3.4.3, Abb. 3.15, S. 41) in Einklang gebracht und die Existenz Spinell-ähnlicher Kristalldomänen an der Oberfläche der Oxidpartikel bekräftigt werden. Die ermittelten Bindungsenergien für die Nickel-, Magnesium- und Aluminiumelektronen zeigten, dass trotz der Periclas-artigen Struktur des Bulkmaterials (Abb. 3.12) die elektronische Beschaffenheit der Oberfläche eher der im Spinellgitter entspricht. Daneben konnte anhand der quantitativen Auswertung der XP-Spektren im Vergleich mit den Resultaten der XRF-Messungen festgestellt werden, dass Nickel dazu neigt ins Innere der Partikel zu diffundieren, wohingegen sich Magnesium und Aluminium an der Oberfläche anreichern.

3.5 $(Mg,Al)O_x$-geträgertes Nickel

3.5.1 Reduktion der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide

Nickel ist nur in seiner elementaren Form katalytisch aktiv. Damit die Hydrotalcit-basierten Katalysatoren für die Methanisierung von CO_2 wirksam sind, müssen die (Ni,Mg,Al)-Mischoxide in H_2-haltiger Atmosphäre reduziert werden. Das Reduktionsverhalten der Ni^{2+}-Spezies in den calcinierten Proben wurde mittels Temperatur-programmierter Reduktion in einer Mischung von 10 vol% H_2 in N_2 untersucht. Wenn die oxidischen Spezies mit Wasserstoff zu elementarem Nickel reduziert werden, entsteht als Nebenprodukt Wasser, dessen Gehalt im Abgas mittels eines kalibrierten IR-Spektrometers aufgezeichnet wurde. In Abb. 3.22 ist die Wassermenge, die bei der Reduktion der calcinierten Proben gebildet wurde, in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Reduktionstemperaturen der Ni-haltigen Proben (620 °C-760 °C) liegen deutlich über der von reinem NiO, die abhängig von den Reduktionsbedingungen zwischen 200 und 370 °C [148, 149] beträgt, d. h. die Nickelionen in den (Ni,Mg,Al)-Mischoxiden sind schwerer reduzierbar. Dies spricht für eine starke Wechselwirkung der Ni^{2+}-Ionen mit der oxidischen Matrix. Weiterhin fällt auf, dass mit abnehmendem Nickelgehalt in der Probe die maximale Reduktionstemperatur steigt.

Für die Reduktion der Ni^{2+}-Ionen zu elementarem Nickel müssen einerseits Ni-O-Ni-Bindungen aufgebrochen und andererseits Ni-Ni-Bindungen geknüpft werden [150]. Mikrostrukturell betrachtet werden mit sinkendem Nickelgehalt in den (Ni,Mg,Al)-haltigen

Mischoxiden einerseits die NiO-ähnlichen Domänen kleiner und gleichzeitig wird die Wechselwirkung der Ni^{2+}-Ionen mit den anderen Kationen stärker (vgl. Kapitel 3.4.3, S. 37). Damit einher geht eine Verringerung der Reduzierbarkeit, die eine Erhöhung der Reduktionstemperatur nach sich zieht. Weiterhin weisen die H_2-TPR-Kurven aller Proben eine deutliche Asymmetrie des Reduktionspeaks in Richtung kleinerer Temperaturen auf, die sehr wahrscheinlich durch Ni^{2+}-Spezies hervorgerufen wird, die unterschiedlich stark mit der oxidischen Matrix wechselwirken. Die postulierte Existenz von Kristalldomänen mit unterschiedlichen Anteilen von Ni^{2+}-, Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen kann damit bekräftigt werden.

Ein weiterer Einflussfaktor ist der „Spillover-Effekt“ des Wasserstoffs. Das schnelle Wandern von H-Atomen auf der Oberfläche bereits reduzierter Nickelpartikel führt zu einer autokatalytischen Reduktion [151], wodurch die Reduktionstemperatur bei hohen Nickelbeladungen geringer ist.

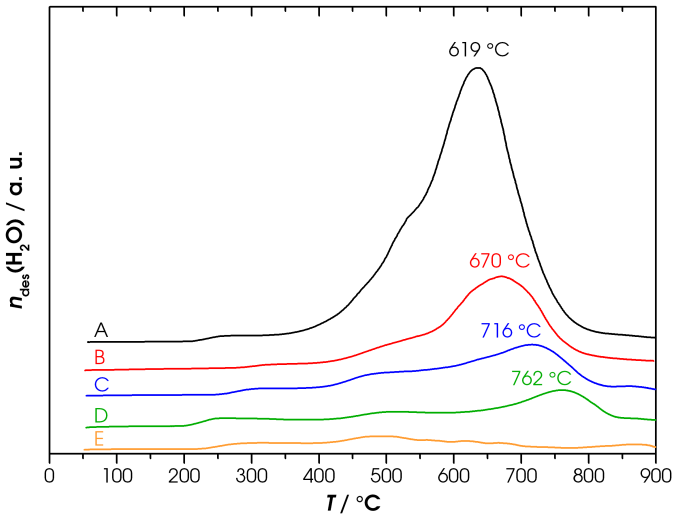


Abb. 3.22: H_2O-Mengen, die bei der Temperatur-programmierten Reduktion der calcinierten Proben gebildet wurden, A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al, E) 67Mg33Al. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Peakmaxima. Die Proben wurden vor den H_2-TPR-Experimenten eine Stunde lang in synthetischer Luft bei 400 °C ausgeheizt.

Auch bei der Untersuchung der Ni-freien Probe 67Mg33Al (Abb. 3.22, orange, E) konnte zwischen 250 °C und 700 °C Wasser detektiert werden. Es ist bekannt, dass die Oberfläche von γ-Al_2O_3 selbst nach der Trocknung bei 1000 °C mit Hydroxylgruppen terminiert ist [152]. Es ist denkbar, dass dies auch beim (Mg,Al)-Mischoxid zutrifft und das Wasser durch die Dehydroxylierung der Oberfläche frei gesetzt wurde. Aussagen darüber, ob und in welchem Maß eine solche OH-Terminierung auf den Oberflächen der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide auftritt, können mit den vorliegenden Daten nicht sicher getroffen werden. Überdies steigt zwischen 200 °C und 300 °C bei allen Messungen die Basislinie an. Dieser Effekt ist apparativ bedingt und steht nicht in Zusammenhang mit dem Verhalten der Proben unter reduktiven Bedingungen.

Die Vollständigkeit der Reduktion der Ni^{2+}-Ionen in den calcinierten Proben kann abgeschätzt werden, indem die bei der H_2-TPR-Messung freigesetzte Wassermenge mit jener verglichen wird, die theoretisch bei der vollständigen Reduktion aller Ni^{2+}-Spezies gebildet wird. Hierfür wird einerseits die Fläche unter den Reduktionspeaks und andererseits die Gesamtmenge Nickel in der eingesetzten Probe zur Berechnung herangezogen. In Tab. 3.7 sind die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Temperatur-programmierten Reduktion dargestellt. Die Schwankungsbreite der Peakflächen durch die Festlegung der Basislinie an verschiedenen Punkten der Kurve liegt unterhalb von 1 % und wird daher vernachlässigt. Anhand der ermittelten Daten wird angenommen, dass das Mischoxid mit einem Nickelgehalt von 50 mol% vollständig reduziert wird. Die freigesetzte Menge Wasser liegt jedoch deutlich über der, die bei der Reduktion aller Ni^{2+}-Ionen zu erwarten ist. Hierbei handelt es sich möglicherweise um physiosorbiertes Wasser, das während des einstündigen Ausheizens bei 400 °C im O_2/N_2-Strom Wasser nicht entfernt werden konnte, oder es entstand bei der Dehydroxylierung der Oberfläche, wie es oben für die Ni-freie Probe 67Mg33Al beschrieben wurde. Das bedeutet, dass der Grad der Reduktion (Tab. 3.7, letzte Spalte) bei allen Proben sehr wahrscheinlich überschätzt wird. Dennoch liegt der gemessene Reduktionsgrad aller weiteren Proben unterhalb von 100 %.

Tab. 3.7: Freigesetzte Menge Wasser bei der Temperatur-programmierten Reduktion der (Ni,Mg,Al)-haltigen Mischoxide ($n_{des,IST}(H_2O)$) im Vergleich mit den Wassermengen, die bei der vollständigen Reduktion der Ni^{2+}-Spezies in den Proben gebildet werden ($n_{des,SOLL}(H_2O)$).

Probe	$\mathbf{n_{des,IST}(H_2O)}$ **/ µmol**	$\mathbf{n_{des,SOLL}(H_2O)}$ **/ µmol**	**Grad der Reduktion (IST / SOLL)**
50Ni17Mg33Al	2336	2185	107 %
20Ni47Mg33Al	601	845	71 %
10Ni57Mg33Al	380	471	81 %
5Ni62Mg33Al	212	232	91 %
67Mg33Al	61	0	–

Aus den Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die Mischoxide mit Ni-Beladungen < 50 mol% nicht vollständig reduziert werden und Ni^{2+} in der oxidischen Matrix verbleibt. Dies kann einerseits auf die stärkere Wechselwirkung der Ni^{2+}-Ionen mit den anderen Kationen im Oxid und andererseits auf deren räumliche Trennung zurück geführt werden. Scheinbar steigt der Anteil reduzierter Ni^{2+}-Spezies mit abnehmendem Nickelgehalt in diesen Proben. Dieser Trend wird jedoch aus verschiedenen Gründen angezweifelt. Zum einen kann nicht sicher abgeschätzt werden, wie groß der Wasseranteil ist, der aus unerwünschten Nebeneffekten(Dehydroxylierung der Oberfläche, Desorption von physisorbiertem Wasser) herrührt. Zum anderen erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass bei kleinen Nickelgehalten mehr Ni^{2+} reduziert werden soll, da mit sinkendem Nickelgehalt die NiO-Domänen kleiner werden und die räumliche Distanz zwischen den Ni^{2+}-Ionen

wächst (vgl. Kapitel 3.4.3, S. 37). Außerdem wurde an ähnlichen oxidischen Systemen gezeigt, dass der Reduktionsgrad abnimmt, je weniger Nickel im Mischoxid enthalten ist [153, 154].

Aus den H_2-TPR-Messungen lässt sich nur ableiten, dass aufgrund der steigenden Reduktionstemperatur bei abnehmenden Ni-Gehalt des Mischoxids der Anteil schwer reduzierbarer Ni^{2+}-Ionen zunimmt. Eine zuverlässige Aussage über die Vollständigkeit der Reduktion kann an dieser Stelle hingegen nicht getroffen werden.

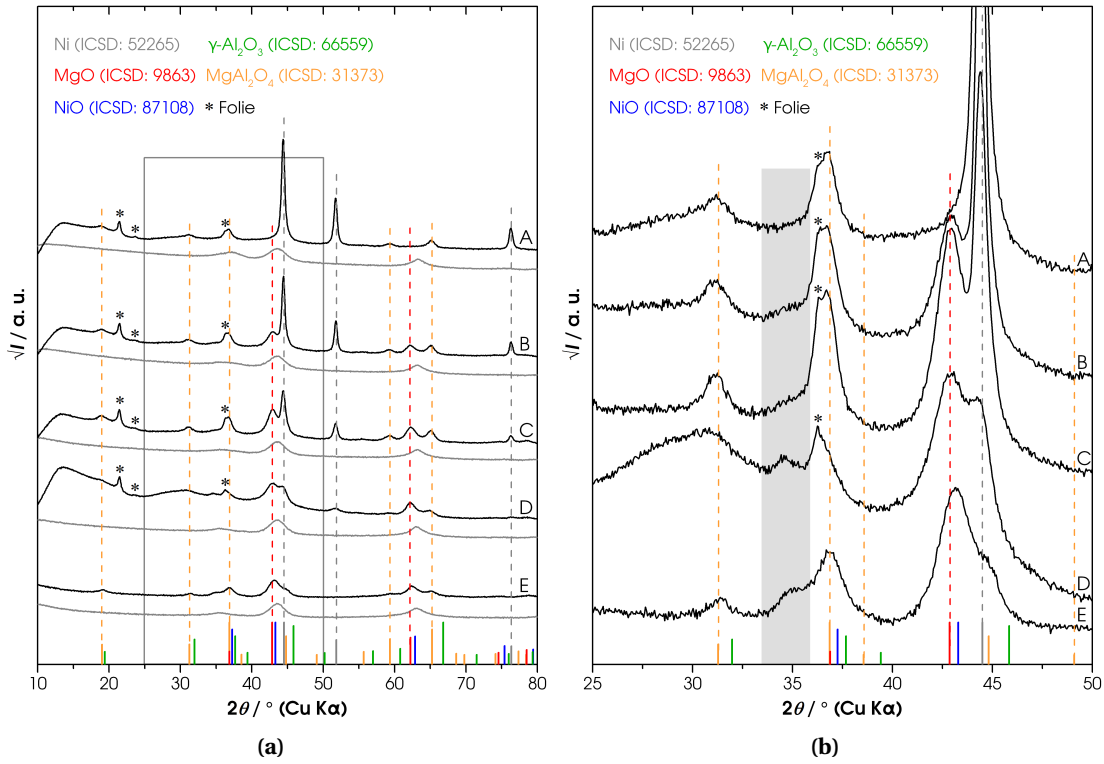


Abb. 3.23: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der reduzierten Katalysatoren (schwarz) mit denen der calcinierten Proben (a), A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al, E) 67Mg33Al. Die Reduktion erfolgte für eine Stunde bei 900 °C in einer Mischung von 10 vol% H_2 in N_2. Bei der Ni-freien Probe (E) handelt es sich um das Diffraktogramm nach dem katalytischen Test. Aufgrund der katalytischen Inaktivität (Kapitel 4.2.1, Abb. 4.13, S. 91) kann davon ausgegangen werden, dass sich die Probe unter den Reaktionsbedingungen nicht signifikant verändert. Der markierte Bereich zwischen 25° und 50° 2θ ist in (b) vergrößert dargestellt. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde hier auf die Diffraktogramme der calcinierten Proben verzichtet.

Die röntgenographische Untersuchung (Abb. 3.23a, schwarze Diffraktogramme) der reduzierten Katalysatoren belegt, dass die Ni^{2+}-Ionen in den (Ni,Mg,Al)-Mischoxiden bei 900 °C mit Wasserstoff zu metallischem Nickel umgesetzt werden. Zum Vergleich zeigt die Abb. 3.23a zusätzlich die Pulverdiffraktogramme der calcinierten Proben (graue Diffraktogramme). Nach der Reduktion kann in allen Proben kristallines Nickel (Abb. 3.23a, graue Referenz) nachgewiesen werden. Dabei tritt eine deutliche Verringerung der relativen In-

tensität der Ni-Reflexe mit abnehmenden Nickelgehalt auf, was zunächst mit den unterschiedlichen Nickelmengen in den Proben begründet werden kann. In Zusammenhang mit der zunehmenden Reflexbreite spricht die Intensitätsabnahme jedoch auch für eine Abhängigkeit der Ni-Kristallitgröße von der Nickelbeladung des Katalysators. Genauer bedeutet das, je weniger Nickel sich in der Probe befindet, desto kleiner sind die Domänen der metallischen Ni-Kristallite. Aus dem Mikrostrukturmodell der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide (Kapitel 3.4.3, S. 37) geht hervor, dass die Kristalldomänen, die ausschließlich Ni-O-Ni-Bindungen enthalten, mit abnehmendem Nickelgehalt kleiner werden, wobei gleichzeitig die räumliche Distanz zwischen diesen Domänen wächst (Abb. 3.24, graue Bereiche). Dies führt dazu, dass nur wenige Ni-Ni-Bindungen bei der Reduktion ausgebildet werden können, wodurch kleine Nickelpartikel entstehen. Daneben verursachen die Wechselwirkungen der Ni^{2+}- mit den Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen, die mit sinkendem Nickelanteil im Mischoxid zunehmen, dass Ni^{2+} anteilig in der oxidischen Matrix verbleibt.

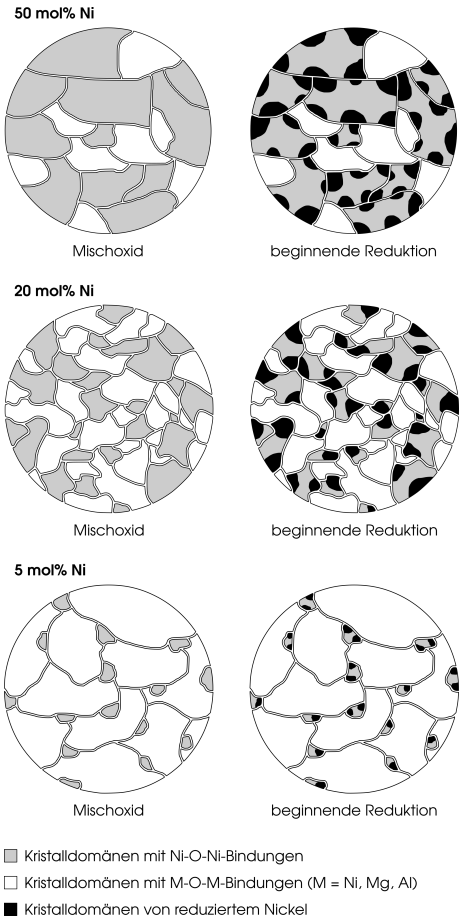


Abb. 3.24: Schematische Darstellung der verschiedenen Kristalldomänen in den Proben mit 50 mol% Ni (oben), 20 mol% Ni (Mitte) und 5 mol% Ni (unten) im Mischoxid (links) und nach beginnender Reduktion (rechts).

Die Nickelreflexe wurden hinsichtlich der Domänengröße der metallischen Nickelpartikel ausgewertet. Das detaillierte Vorgehen ist in Anhang C (S. 119) beschrieben. Es sei angemerkt, dass die erhaltenen Größen das statistische Mittel über alle Nickelkristalldomänen der Probe abbilden. Überraschenderweise zeigen die Ergebnisse (Abb. 3.25), dass die Nickeldomänen der Katalysatoren mit 50 mol% Ni und 20 mol% Ni gleich groß sind. Aufgrund der größeren Ausdehnung der Ni-O-Ni-Domänen (Abb. 3.24, graue Bereiche) in der Ni-reichsten Probe ist es denkbar, dass die Reduktion an vielen Stellen einer solchen Domäne beginnt (Abb. 3.24, schwarze Bereiche). Durch die autokatalytische Reduktion, hervorgerufen durch den H_2-Spillover-Effekt, wird die Bildung von metallischem Nickel zusätzlich begünstigt. So ist es möglich, dass trotz des viel höheren Nickelgehalts die Nickelkristallite ähnlich groß sind.

Bei den Proben mit Nickelbeladungen ≤ 20 mol% verringert sich die Domänengröße der Nickelkristallite linear mit sinkender Nickelbeladung. Somit bestätigt sich die obige Vermutung, dass die Nickeldomänen mit abnehmendem Nickelgehalt des Katalysators kleiner werden. Abb. 3.24 illustriert schematisch die beginnende Reduktion des Katalysators mit 5 mol% Ni im Vergleich zu denen mit 20 mol% Ni und 50 mol% Ni. Die sehr viel kleineren Ni-O-Ni-Bereiche führen dazu, dass die metallischen Nickelpartikel wesentlich kleiner werden und diese wahrscheinlich auch besser in die oxidische Matrix eingebettet sind.

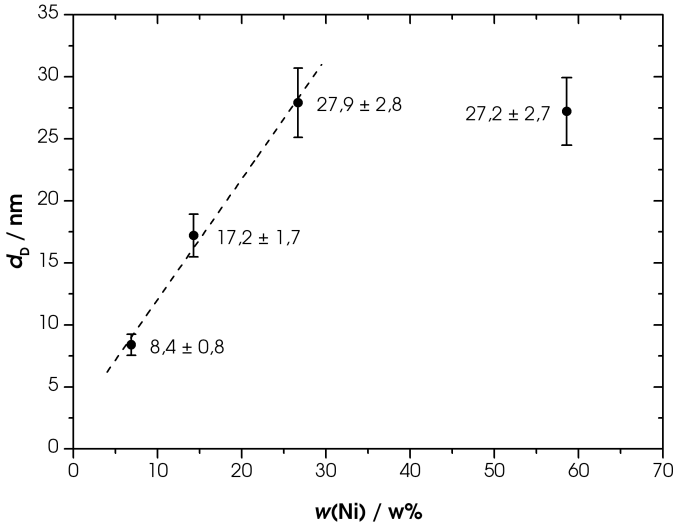


Abb. 3.25: Domänengrößen der Nickelpartikel in den reduzierten Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Nickelbeladung. Die Domänengrößen wurden mithilfe der Nickelreflexe in den Diffraktogrammen (Abb. 3.23) ermittelt. Das Vorgehen ist in Anhang C (S. 119) beschrieben. Die Fehler entsprechen 10 % des angegebenen Werts.

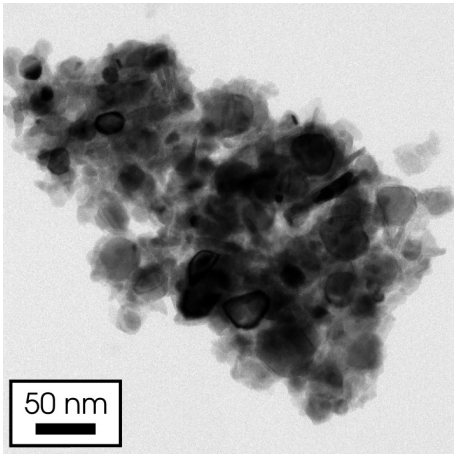
Unter reduktiven Bedingungen bei 900 °C verändert sich auch die oxidische Matrix der Katalysatoren. In allen Proben bildet sich bei der Reduktion eine Spinell-artige Verbindung (Abb. 3.23a, orange Referenz) aus, die hauptsächlich Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen enthält. Inwieweit in dieser kristallinen Phase noch Nickel vorhanden ist, kann aus den Diffrak-

togrammen nicht abgeschätzt werden. Die quantitative Auswertung der Reduktionspeaks (Tab. 3.7, S. 54) legte eine vollständige Reduktion der Ni-reichsten Probe 50Ni17Mg33Al nahe, sodass die oxidische Matrix dieser Probe wahrscheinlich nickelfrei ist. In den Proben mit einem Nickelanteil < 50 mol% (Abb.3.23a, B, C, D, E) liegt zusätzlich eine Periclas-artige Phase vor. Da die Reflexlagen dieser Phase sehr gut mit denen von MgO (Abb.3.23a, rote Referenz) übereinstimmen und in diesen Proben ein Mg-Überschuss bezüglich der Bildung von $MgAl_2O_4$ vorliegt, handelt es sich hierbei sehr wahrscheinlich um Magnesiumoxid. Es ist anzunehmen, dass die nicht-reduzierten Ni^{2+}-Spezies in diesen Proben in der Spinell-artigen Phase verbleiben. Dies ist auch dahingehend wahrscheinlich, da Nickelionen im Spinell-Gitter als am schwersten reduzierbar gelten [63].

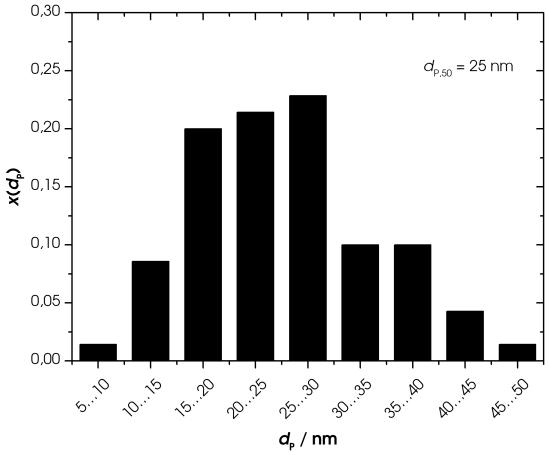
Bei genauerer Betrachtung der Diffraktogramme fällt auf, dass bei Nickelbeladungen ≤ 5 mol% ein zusätzlicher Reflex bei 35° 2θ auftritt (Abb. 3.23b, D, E, grau hinterlegt), der auch bei den Katalysatoren mit 10 mol% (Abb. 3.23b, C) und 20 mol% Ni (Abb. 3.23b, B) als Schulter zu erahnen ist. Beim Ni-reichsten Katalysator mit 50 mol% Ni (Abb. 3.23b, A) fehlt er jedoch. Dieser zusätzliche Reflex wird sehr wahrscheinlich durch eine zusätzliche, fehlgeordnete oxidische Phase mit Periclas-artiger Struktur hervor gerufen, die bereits im Mikrostrukturmodell der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide diskutiert wurde (Kapitel 3.4.3, S. 37). Bei den calcinierten Proben trat im selben Winkelbereich mit abnehmenden Nickelgehalt in der Probe eine sukzessive Verschiebung des 111-Reflexes von MgO hin zu kleineren Beugungwinkeln auf, was auf die anteilige Besetzung der M^{2+}-Position mit Al^{3+}-Ionen zurück geführt wurde, woraus die Bildung von $Al_y(Ni_xMg_{1-x})_{1-1,5y}O$-Kristalldomänen folgt (Abb. 3.15). Ob und in welchem Maße sich Ni^{2+}-Ionen nach der Reduktion noch in dieser Phase befinden, ist anhand der vorliegenden Daten nicht zu klären.

Der Ni-reichste Katalysator 50Ni17Mg33Al wurde mittels TEM und STEM/EDX untersucht, um einerseits die Größe und Größenverteilung der Nickelpartikel einzuschätzen und andererseits die Verteilung von Ni, Mg, Al und O in der Probe respektive die Dispersion der Nickelpartikel über den Träger beurteilen zu können. In der TEM- (Abb. 3.26a) bzw. STEM-Aufnahme (Abb. 3.26c, oben links) sind viele, annähernd sphärische Partikel unterschiedlicher Größe erkennbar, wobei der Hauptanteil der Partikel einen Durchmesser zwischen 15 nm und 30 nm aufweist (Abb. 3.26b). An diesen Stellen tritt konzentriert Nickel in Erscheinung (Abb. 3.26c, oben Mitte), die anderen Metalle (Mg: Abb. 3.26c, oben rechts, Al: Abb. 3.26c, unten links) und Sauerstoff (Abb. 3.26c, unten Mitte) sind hingegen gleichmäßig im betrachteten Agglomerat verteilt. Es handelt sich bei der reduzierten Probe demnach um metallische Nickelpartikel, die gleichmäßig auf einem (Mg,Al)-Oxid verteilt sind. Diese Ergebnisse untermauern die Schlussfolgerungen aus den H_2-TPR- und XRD-Messungen an der Probe 50Ni17Mg33Al.

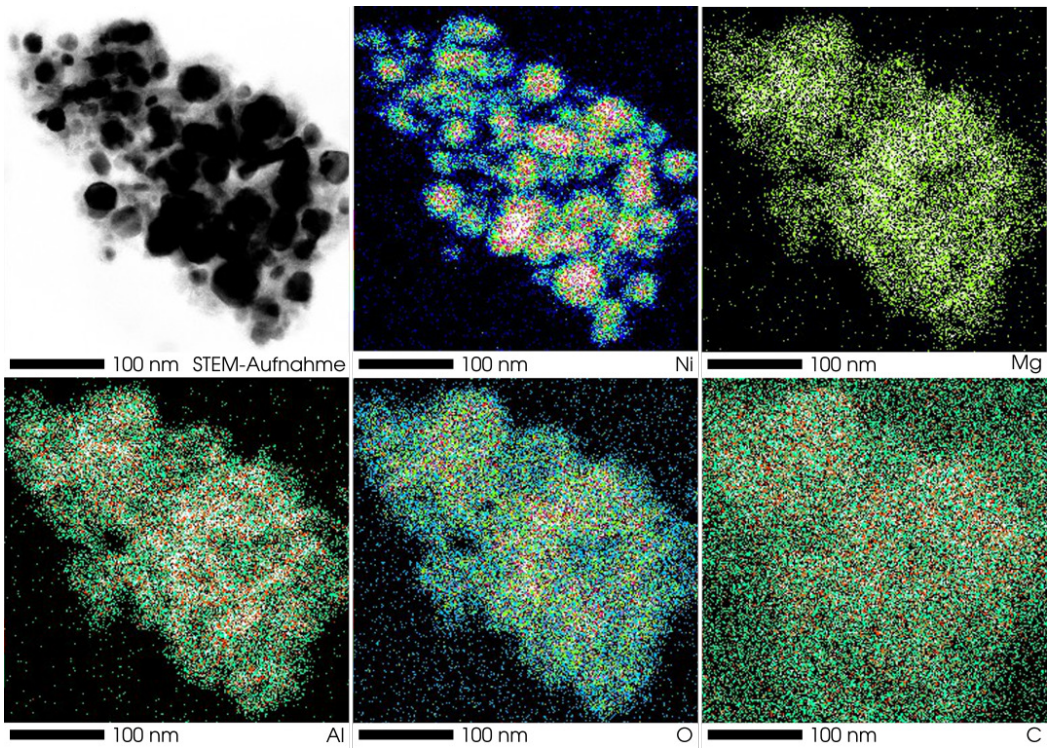
Es ist festzustellen, dass sich die ermittelte Partikelgrößenverteilung bzw. die mittlere Partikelgröße von 25 nm sehr gut mit der Domänengröße der Nickelkristallite deckt, die



(a) TEM-Aufnahme.



(b) Partikelgrößenverteilung.



(c) STEM-Aufnahme und EDX-Mapping von Ni, Mg, Al, O und C.

Abb. 3.26: TEM- und STEM/EDX-Aufnahmen sowie Größenverteilung der Nickelpartikel des Katalysators mit 50 mol% Ni.

aus dem Diffraktogramm (Abb. 3.23, S. 55) bestimmt wurde. Folglich sind einerseits die ermittelten Domänengrößen (Abb. 3.25, S. 57) in der korrekten Größenordnung und andererseits entspricht die Domänengröße sehr wahrscheinlich der Nickelpartikelgröße. Dies wird sich später auch für den Katalysator mit 5 mol% Ni nach der katalytischen Messung (Abb. 4.18, S. 100) zeigen, sodass dies mit großer Sicherheit auf alle untersuchten Katalysatoren zutrifft. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden deshalb die Domänengrößen aus den XRD-Messungen vereinfacht als Partikelgrößen bezeichnet.

Das Reduktionsverhalten der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide wird unmittelbar von deren Mikrostruktur bestimmt. Mit abnehmendem Ni-Gehalt steigt die Reduktionstemperatur der Mischoxide, hervorgerufen durch die zunehmende räumliche Distanz der Ni^{2+}-Ionen untereinander sowie deren zunehmende Wechselwirkung mit den Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen. Während der Reduktion bei 900 °C bilden sich metallische Nickelpartikel, deren Größe mit der Nickelbeladung sinkt, was auf die kleiner werdenden Kristalldomänen in den Mischoxiden, die ausschließlich Ni-O-Ni-Bindungen enthalten, zurückzuführen ist. Die Ni^{2+}-Ionen werden bei Ni-Gehalten ≤ 20 mol% nur unvollständig reduziert und verbleiben dabei wahrscheinlich in der Spinell-artigen Phase, die nach der Reduktion in allen untersuchten Proben auftritt. Daneben enthält die oxidische Matrix der Ni-ärmeren Proben (5 mol% Ni bis 20 mol% Ni) zusätzlich MgO sowie anteilig eine Al-reiche Periclas-artige Phase. STEM/EDX-Untersuchungen der Ni-reichsten Probe 50Ni17Mg33Al zeigten eine homogene Verteilung sphärischer Nickelpartikel auf einem (Mg,Al)-Oxid an.

3.5.2 Einblicke in die Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche

Um zu verstehen, wie die Methanisierung von CO_2 an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren abläuft, sind Kenntnisse über die Beschaffenheit ihrer Oberfläche unerlässlich. Hierfür wurden die reduzierten Proben mit verschiedenen oberflächensensitiven Methoden analysiert. XPS-Untersuchungen liefern dabei einen Überblick über die chemische Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche. Anhand von Temperatur-programmierten H_2-Desorptionsmessungen ist eine Abschätzung der aktiven Nickeloberfläche möglich. Temperaturprogrammierte CO_2-Desorptionsmessungen in Kombination mit DRIFT-Spektroskopie erlauben Aussagen über die Wechselwirkungen von CO_2 mit der Oberfläche des Katalysators und gewähren einen ersten Einblick über mögliche Aktivierungsrouten für CO_2 in diesem System.

XPS-Untersuchungen an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren

XPS-Messungen an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren sollen zum einen zeigen, wie die Oberfläche der reduzierten Proben chemisch zusammengesetzt ist und zum anderen, wie sich die Oberfläche während der Reduktion verändert.

In den Diffraktogrammen (Abb. 3.23, S. 55) der reduzierten Proben wurde metallisches Nickel identifiziert. Die Ni2p$_{3/2}$-Detailspektren der nickelhaltigen Proben (Abb. 3.27a) zeigen einen Peak bei 852,6 eV, der bestätigt, dass sich Nickel in der Oxidationsstufe ±0 an der Oberfläche befindet (vgl. Tab. 3.6, S. 47). Auch die Bindungsenergien der Ni3s- (110,0 eV, Abb. 3.28a) und Ni3p-Elektronen (65,5 eV, Abb. A.4, S. 111) sprechen dafür. Unabhängig von der Ni-Beladung tritt ein zusätzliches Signal bei 855,1 eV auf, das von Ni^{2+}-Ionen hervorgerufen wird, wobei das Verhältnis von Ni^0:Ni^{2+} ca. 0,5 beträgt. Die unvollständige Reduktion, die bei den Ergebnissen der H_2-TPR-Messungen (Tab. 3.7, S. 54) diskutiert wurde, kann an dieser Stelle bestätigt werden. Auch die Ni-reichste Probe 50Ni17Mg33Al scheint entgegen der oben getätigten Annahme nicht vollständig reduziert zu werden. Ein quantitativer Vergleich mit den der Temperatur-programmierten Reduktion ist nicht möglich, da diese Methode Aussagen über die gesamte Probe ermöglicht, während die XPS oberflächensensitiv ist.

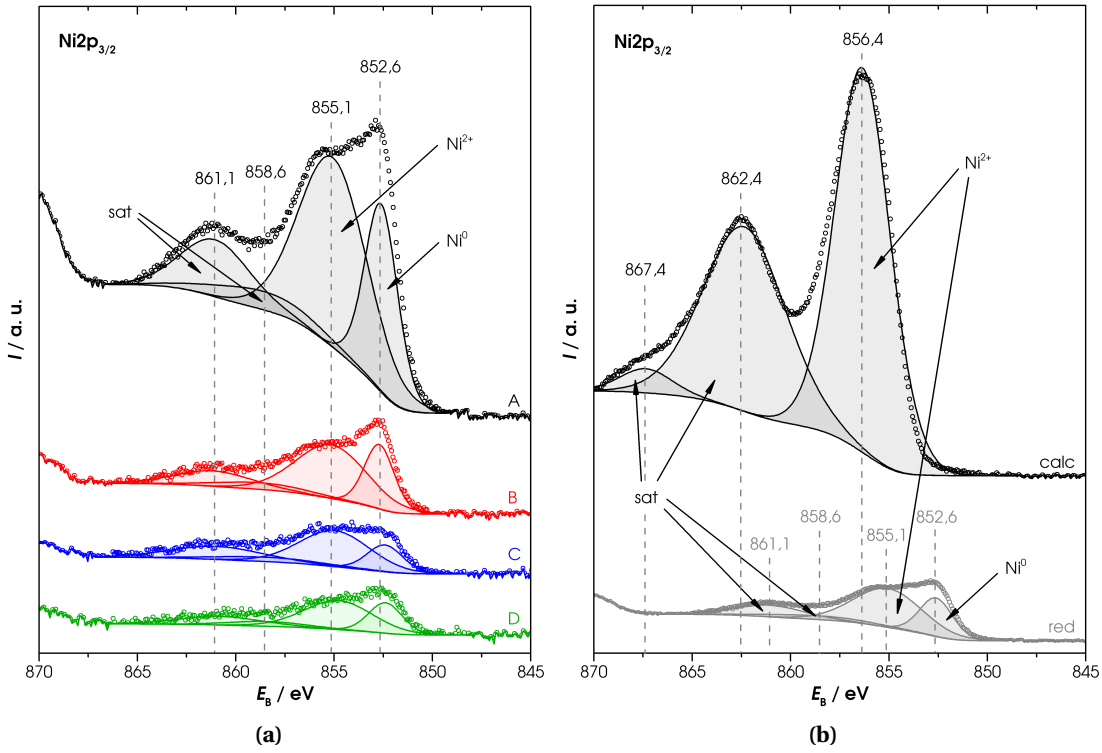


Abb. 3.27: (a) Ni2p$_{3/2}$-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O$_x$-Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten, A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen in Kurve A. (b) Vergleich der Ni2p$_{3/2}$-Detailspektren der reduzierten (red) und calcinierten (calc) Probe 50Ni17Mg33Al. Die schwarzen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen im Spektrum der calcinierten Probe, die grauen Zahlen auf die Peakpositionen im Spektrum der reduzierten Probe.

In Abb. 3.27b sind stellvertretend für alle Katalysatoren die Ni2p$_{3/2}$-Detailspektren der Probe 50Ni17Mg33Al im calcinierten (schwarz) und im reduzierten Zustand (grau) dargestellt. Die Graphiken für die anderen Nickelbeladungen sind in Anhang A.2 (Abb. A.3, S. 110) zu finden. Bei allen Proben ist die Intensität des Ni2p$_{3/2}$-Signals im reduzierten Katalysator gegenüber der im Mischoxid deutlich geringer. Dies spricht dafür, dass sich während der Reduktion das Nickel von der Oberfläche abreichert, was bei der quantitativen Auswertung der XPS-Messungen noch genauer diskutiert wird. Besonders deutlich wird der geringe Nickelanteil an der Oberfläche im direkten Vergleich der Nickelsignale mit denen des Aluminiums und des Magnesiums in den Bindungsenergiebereichen, wo die Signale aller Metalle zusammen auftreten (Al2s, Abb. 3.28a, Al2p und Mg2s, Abb. A.4, S. 111).

Der Ni^{2+}-Peak (855,1 eV) ist im Vergleich zum Mischoxid (856,1 eV) zwar deutlich zu kleineren Bindungsenergien verschoben (Abb. 3.27b), die Bindungsenergie ist trotzdem immer noch größer als die in reinem NiO (854,1 eV, Tab. 3.6). Gleiches gilt für die Ni3s- (112,6 eV, Abb. 3.28a, NiO: 111,3 eV, Tab. 3.6, S. 47) und Ni3p-Elektronen (67,5 eV, Abb. A.4, NiO: 66,5 eV, Tab. 3.6, S. 47). Wie bereits für die Oberfläche der Mischoxide (Kapitel 3.4.4, S.43) diskutiert wurde, wird diese Verschiebung zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zu NiO durch die Wechselwirkung der Ni^{2+}-Ionen mit den anderen Kationen über diamagnetische Oxidbrücken (Abb. 3.18, S. 46) hervorgerufen. Da ein Teil der Nickelionen reduziert wurde und sich die oxidische Matrix bei 900 °C besser geordnet hat, wobei sich ein Spinell-artiges Oxid und bei Ni-Beladungen ≤ 20 mol% ein zusätzliches Periclas-artiges Oxid ausgebildet hat, hat sich wahrscheinlich die Wechselwirkung zwischen den Metallionen verändert. Dies erklärt die Verschiebung der Bindungsenergie bezüglich des calcinierten Zustands. Ob das Oxidgitter, in dem sich die Nickelionen befinden, eher Spinell- oder Periclas-artig ist, kann an dieser Stelle nicht festgelegt werden. Weil die XPS-Untersuchungen an den Mischoxiden bereits angedeutet haben, dass sich an der Oberfläche ein Oxid bildet, dessen elektronische Struktur eher dem Spinell ähnelt, ist dies wahrscheinlich auch bei den reduzierten Proben der Fall.

Für Aluminium (Abb. 3.28a) und Magnesium (Mg2p, Abb. 3.29a und Mg2s, Abb. A.4, S. 111) konnte an der Oberfläche der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren jeweils nur eine Spezies identifiziert werden, deren Bindungsenergien sich weder innerhalb der Beladungsreihe noch von denen in den Mischoxiden unterscheiden (Al2s, Abb. 3.28b, Mg2p, Abb. A.2, S. 109 und Mg2s Abb. A.5, S. 112). Die Bindungsenergie des Al2s-Peaks entspricht mit 119,2 eV der von Al^{3+}-Ionen im Spinell (119,3 eV, Tab. 3.6, S. 47). Trotz des steigenden Anteils von MgO an der oxidischen Matrix bei sinkender Nickelbeladung der Katalysatoren (vgl. XRD-Messungen, Abb. 3.23), deuten die Bindungsenergien der Magnesiumelektronen (Mg2p: 50,0 eV, Abb. 3.29a und Mg2s: 88,8 eV, Abb. A.4, S. 111) auf Mg^{2+}-Ionen in einem Spinell-artigen Oxid hin. Eine zusätzliche Spezies, die MgO zugeordnet könnte, kann

nicht identifiziert werden. Im Gegensatz zum Bulk-Oxid hat sich die chemische Struktur der oxidischen Phase an der Oberfläche während der Reduktion anscheinend nicht wesentlich verändert.

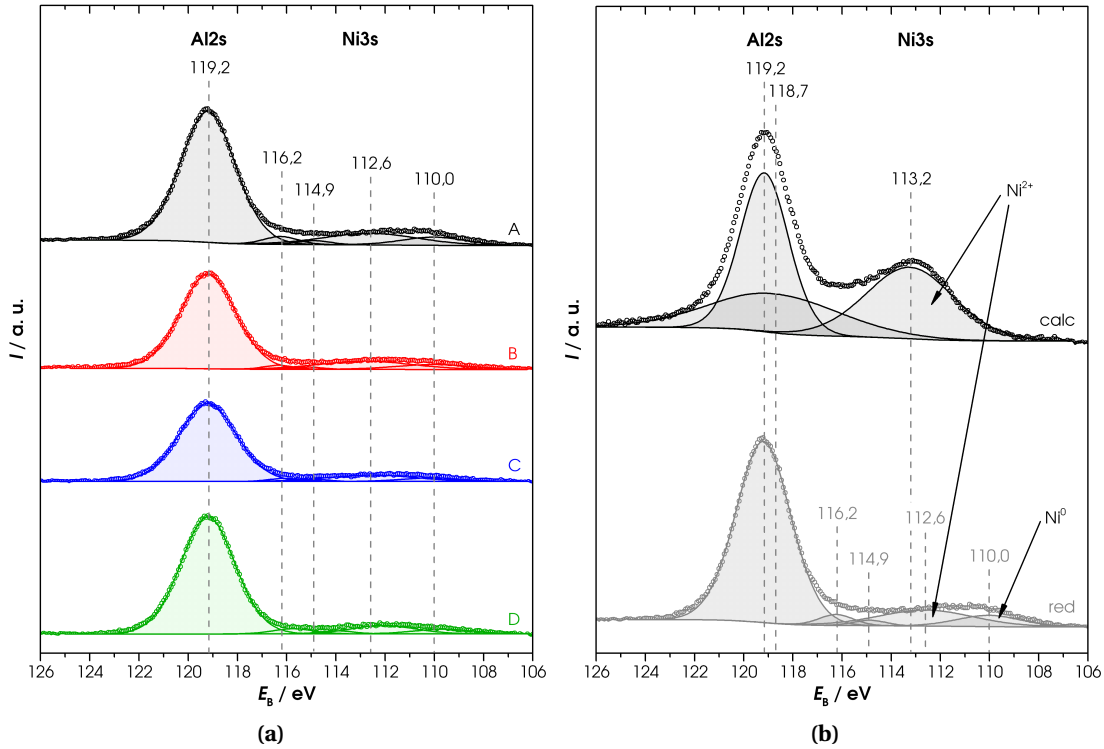
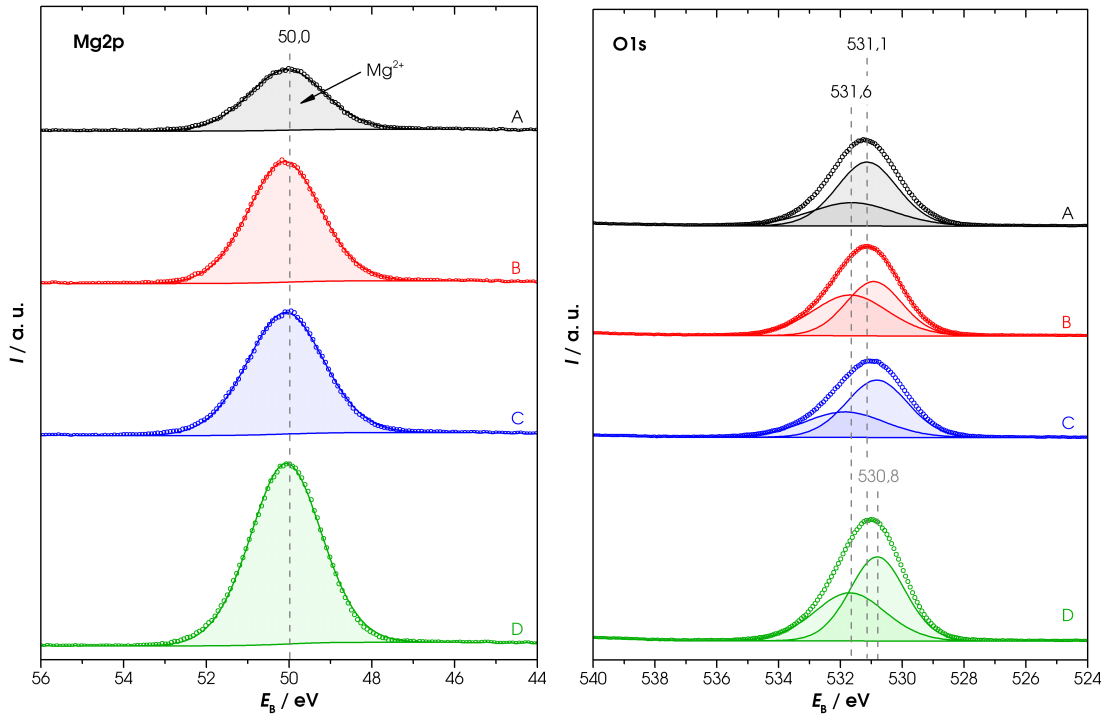


Abb. 3.28: (a) Al2s- und Ni3s-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten, A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen in Kurve A. (b) Vergleich der Al2s- und Ni3s-Detailspektren der reduzierten (red) und calcinierten (calc) Probe 50Ni17Mg33Al. Die schwarzen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen im Spektrum der calcinierten Probe, die grauen Zahlen auf die Peakpositionen im Spektrum der reduzierten Probe.

Die O1s-Spektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren (Abb. 3.29b) können mit je zwei Spezies angepasst werden, die hinsichtlich ihrer Bindungsenergien sehr nah beieinander liegen. Es handelt sich bei beiden Sauerstoffspezies vermutlich um O^{2-}-Ionen im Oxidgitter, die sich in ihrer chemischen Umgebung, d. h. hinsichtlich benachbarter Kationen und Kristallstruktur, voneinander unterscheiden. Ein Signal liegt unabhängig von der Ni-Beladung bei 531,6 eV und kann Oxidionen im Spinellgitter ($MgAl_2O_4$: 531,5 eV, Tab. 3.6, S. 47) zugeordnet werden, was zu den Ergebnissen der XP-Spektren der Aluminium- und Magnesiumelektronen passt. Das zweite Signal hingegen verschiebt sich mit abnehmendem Nickelgehalt leicht in Richtung geringerer Bindungsenergie (50 mol% Ni: 531,1 eV, 5 mol% Ni: 530,8 eV). Das O1s-Signal des Nickelspinells tritt bei geringerer Bindungsenergie (530,8 eV, Tab. 3.6, S. 47) als das des Magnesiumspinells auf. Dies lässt sich ebenfalls mit der elektronischen Wechselwirkung über die diamagnetischen Oxidbrücken (Abb. 3.18) erklären. Da

sich in den Valenzorbitalen der Ni^{2+}-Ionen Elektronen befinden, ist in $NiAl_2O_4$ ist die Delokalisierung der Valenzelektronen am O^{2-}-Ion weniger stark ausgeprägt als in $MgAl_2O_4$, wo sich auf denselben Metallpositionen Mg^{2+}-Ionen mit einer leeren Valenzelektronenschale befinden. Durch die höhere Valenzelektronendichte an den Oxidionen in $NiAl_2O_4$ ist die Bindungsenergie der O1s-Elektronen niedriger. Die Abnahme der Bindungsenergie der zweiten Sauerstoffspezies bei sinkendem Nickelgehalt wird vermutlich dadurch hervorgerufen, dass der Anteil von Nickelionen auf den M^{2+}-Positionen zunimmt. Demnach bilden sich an der Oberfläche der reduzierten Proben wahrscheinlich zwei Spinell-artige Oxidphasen aus: $MgAl_2O_4$ (531,6 eV) und die bei den Mischoxiden postulierte $Al(Ni_xMg_{1-x}Al)O_4$-Phase, wobei die Nickelmenge in dieser Phase mit abnehmender Nickelbeladung des Katalysators steigt. METTE et al. konnten mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskpie und FTIR-Spektroskopie an (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren zeigen, dass die metallischen Nickelpartikel in Abhängigkeit von der Nickelbeladung teilweise (50 mol% Ni) oder vollständig (2,5 mol% und 5 mol% Ni) mit $NiAl_2O_4$ überwachsen sind, was die Interpretation der XP-Spektren hinsichtlich eines Ni-haltigen Spinells an der Oberfläche bestärkt.



(a) Mg2p-Region

(b) O1s-Region.

Abb. 3.29: Mg2p- (a) und O1s-Detailspektren (b) der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten, A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al. Die schwarzen Zahlen beziehen sich jeweils auf die Peakpositionen in Kurve A. Die graue Zahl in Teilabbildung (b) bezieht sich auf die Peakposition der Sauerstoffspezies mit geringerer Bindungsenergie im O1s-Detailspektrum der Probe 5Ni62Mg33Al (D).

In Abb. 3.30 ist die quantitative Auswertung der XP-Spektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren (hell gefüllte Säulen) im Vergleich zu den Ergebnissen der XPS- (dunkel gefüllte Säulen) und XRF-Messungen (schraffierte Säulen) an den calcinierten Proben dargestellt. Es fällt auf, dass der Nickelgehalt an der Oberfläche nach der Reduktion bei 900 °C (Abb. 3.30, grau) gegenüber dem im Mischoxid (Abb. 3.30, schwarz) nochmals deutlich gesunken ist, wie es die Detailspektren der Nickelelektronen (Abb. 3.27, Abb. 3.28) schon vermuten ließen. Einerseits werden die Ni^{2+}-Ionen durch die hohe Reduktionstemperatur dazu angeregt noch weiter in das das Materials hineinzuwandern, andererseits wird ein Teil der Nickelatome im Inneren der sphärischen, metallischen Nickelpartikel durch die XPS-Messungen vermutlich nicht erfasst, da die heraus geschlagenen Elektronen im Metall wieder absorbiert werden. Bei allen reduzierten Proben befinden sich nur etwa 10 % der Gesamtmenge des Nickels an der Oberfläche (Abb. 3.31, schwarz). Dass die Nickelverteilung zwischen Oberfläche und Bulk unabhängig vom Nickelgehalt des Katalysators ist, kann einerseits damit begründet werden, dass die Nickelpartikel mit sinkender Nickelbeladung kleiner werden (vgl. XRD-Messungen, Abb. 3.23, S. 55). Damit vergrößert sich das Oberflächen-Volumen-Verhältnis, wodurch der Anteil erfasster Nickelatome pro Partikel zunimmt. Andererseits erhöht sich mutmaßlich der Nickelanteil im Oberflächenoxid, wenn die Nickelbeladung des Katalysator kleiner wird.

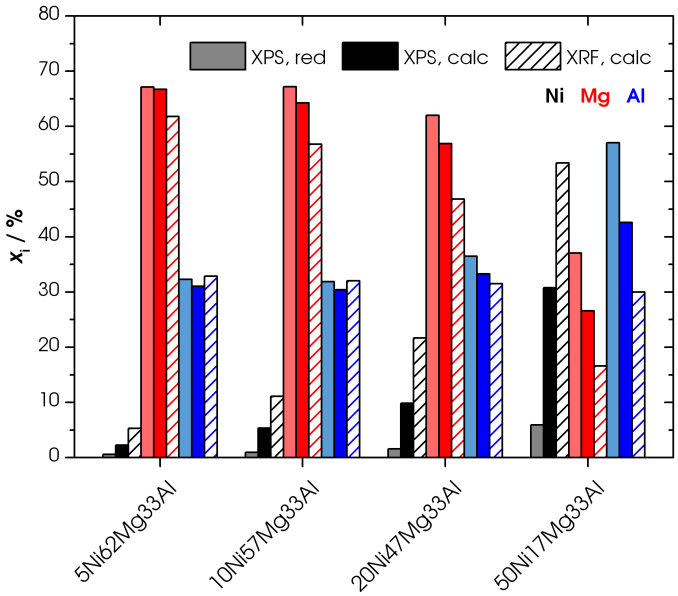


Abb. 3.30: Molare Anteile von Nickel, Magnesium und Aluminium an der Oberfläche der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren aus der quantitativen Auswertung der $Ni2p_{3/2}$-, Mg2p- und Al2s-Detailspektren (hell gefüllte Säulen). Zum Vergleich sind die Metallgehalte an der Oberfläche der (Ni,Mg,Al)-haltigen Mischoxide (dunkel gefüllte Säulen) sowie im Bulk aus den XRF-Messungen dargestellt (schraffierte Säulen).

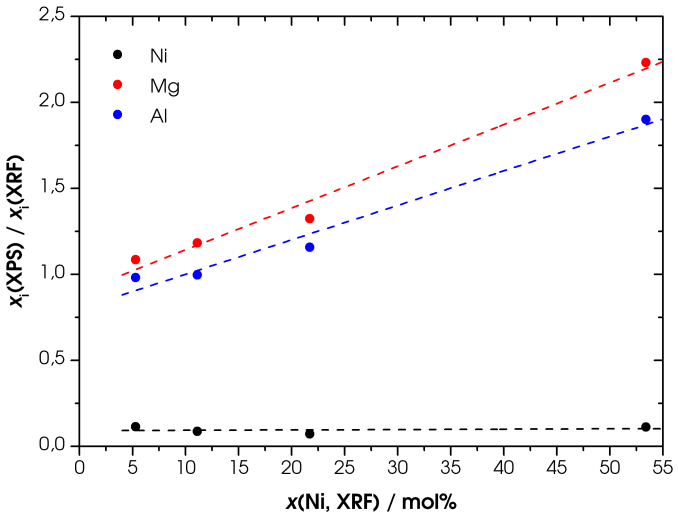


Abb. 3.31: Zusammenhang der Verteilung von Nickel (•), Magnesium (•) und Aluminium (•) zwischen Oberfläche und Bulk der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren x_i(XPS) / x_i(XRF) mit der Nickelbeladung x(Ni, XRF).

Die Anteile von Magnesium (Abb. 3.30, rosa) und Aluminium (Abb. 3.30, hellblau) haben sich im Vergleich zum calcinierten Zustand (Abb. 3.30, Mg: rot, Al: blau) nochmals erhöht. Der Überschuss beider Kationen fällt mit abnehmendem Nickelgehalt der Probe (Abb. 3.31, Mg: rot und Al: blau). Sowohl anhand der Zusammensetzung des Bulkmaterials (Tab. 3.5, S.37) als auch anhand der XRD-Messungen (Abb. 3.23, S. 55), aus denen hervor ging, dass der Anteil an MgO in dieser Richtung zunimmt, wäre eigentlich zu erwarten, dass der Mg-Überschuss an der Oberfläche ebenfalls steigt. Dies bestätigt die qualitative Auswertung der XP-Spektren, dass an der Oberfläche kein MgO sondern nur Spinell zu finden ist.

Aktive Nickeloberfläche - HTPD-Untersuchungen

Wasserstoff wird durch dissoziative Chemisorption an den metallischen Zentren aktiviert [155]. Mittels Temperatur-programmierter Desorption von Wasserstoff können Kenntnisse über die aktive Nickeloberfläche bzw. die Anzahl zugänglicher Ni^0-Zentren gewonnen werden.

Die Ergebnisse (Tab. 3.8, A_{Ni}) zeigen, dass die Nickeloberfläche abnimmt, je kleiner der Nickelgehalt des Katalysators ist. Bei der Probe 5Ni62Mg33Al konnte kein Wasserstoff bei der Desorption detektiert werden (Abb. A.6, S. 113). Wären die Nickelpartikel bei jeder Probe gleich groß, müssten die Verhältnisse der Nickeloberflächen dem Verhältnis der Nickelbeladungen entsprechen. Es ist jedoch festzustellen, dass die Nickeloberfläche mit sinkendem Nickelgehalt weniger stark abnimmt als es anhand der Differenz der Nickelbeladungen zu erwarten wäre. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Ni-

Partikel bei abnehmender Nickelbeladung kleiner werden, was mit den Resultaten der XRD-Messungen (Abb. 3.25, S. 57) übereinstimmt.

Unter der Annahme, dass es sich um spährische Nickelpartikel handelt, die einen mittleren Durchmesser gleich der Partikelgröße haben (Abb. 3.25, S. 57), kann eine theoretische aktive Nickeloberfläche berechnet werden [44]. Die so ermittelten Ni-Oberflächen (Tab. 3.8, $A_{\mathrm{Ni,theo}}$) sind kleiner als die aus den HTPD-Messungen. Ursächlich hierfür können die Unterschiede in der reduktiven Vorbehandlung sein. Für die Untersuchung mittels XRD wurden die Katalysatoren wie für die katalytischen Messungen vorbehandelt: Aufheizen im N_2-Strom auf 900 °C und anschließende Reduktion für eine Stunde mit 10 vol% H_2 in N_2. Im Gegensatz dazu erfolgte die Reduktion vor den HTPD-Messungen bereits während des Aufheizens. Bei dieser Variante ist es denkbar, dass sich deutlich mehr Kristallisationskeime für das metallische Nickel bilden, wodurch einerseits mehr und andererseits kleinere Nickelpartikel entstehen, was zu einer größeren aktiven Oberfläche führt.

Tab. 3.8: Nickeloberflächen A_{Ni} aus den HTPD-Untersuchungen an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren. Die calcinierten Proben wurden im Vorfeld einer Temperatur-programmierten Reduktion (Abb. 3.22, S. 53) unterzogen. Zum Vergleich sind die Nickeloberflächen $A_{\mathrm{Ni,theo}}$ dargestellt, die sich theoretisch aus der Nickelpartikelgröße (Abb. 3.25, S. 57) ergeben. Die Berechnung erfolgte gemäß [44].

Probe	**Ni-Beladung [a] / wt%**	$\mathbf{A_{Ni}}$ **[b] / m² g$_{\mathrm{Kat,red}}^{-1}$**	$\mathbf{A_{Ni,theo}}$ **[c] / m² g$_{\mathrm{Kat,red}}^{-1}$**
50Ni17Mg33Al	59	30,3	14,5
20Ni47Mg33Al	27	9,5	6,4
10Ni57Mg33Al	14	6,8	5,6
5Ni62Mg33Al	7	n. b.	5,5

n. b. …nicht bestimmbar

[a] Nickelbeladung im reduzierten Katalysator bei Annahme der vollständigen Reduktion von NiO in der calcinierten Probe. Der NiO-Gehalt basiert auf den Metallgehalten aus den XRF-Untersuchungen (vgl. Tab. 3.5, S. 37).

[b] Die Reduktion erfolgte beim Aufheizen von 50 °C auf 900 °C in 5 vol% H_2 in N_2. Die Endtemperatur wurde eine Stunde gehalten.

[c] Die Proben wurden im N_2-Strom auf 900 °C geheizt und anschließend für eine Stunde mit 10 vol% H_2 in N_2 reduziert.

Es zeigt sich, dass die theoretischen Ni-Oberflächen bei den Katalysatoren mit Nickelgehalten ≤ 20 mol% nahezu identisch sind. Hier spiegelt sich die lineare Abhängigkeit der Partikelgröße von der Beladung wider, d. h. die Nickelpartikel werden genau in dem Maße kleiner, dass die aktive Nickeloberfläche gleich bleibt. Der Katalysator mit 50 mol% Ni hat bei vergleichbarer Nickelpartikelgröße erwartungsgemäß eine deutlich höhere Ni-Oberfläche als der Katalysator mit 20 mol% Ni.

Basizität der Oberfläche - CO_2-TPD- und DRIFTS-Untersuchungen

Die Basizität der Katalysatoroberfläche spielt eine wesentliche Rolle für die katalytische Aktivität bezüglich der Methanisierungsreaktion, da an den basischen Zentren die Aktivierung des CO_2 erfolgt [73, 156]. Aus der Temperatur-programmierten Desorption von CO_2 kann sowohl die Menge der basischen Zentren bestimmt werden als auch Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung von CO_2 mit der Oberfläche gewonnen werden. Darüber hinaus lassen sich anhand der Desorptionskurven Indizien auf die Art der basischen Zentren und der daraus resultierenden Adsorbatgeometrien ableiten, die mittels der oberflächensensitiven DRIFT-Spektroskopie genauer untersucht wurden.

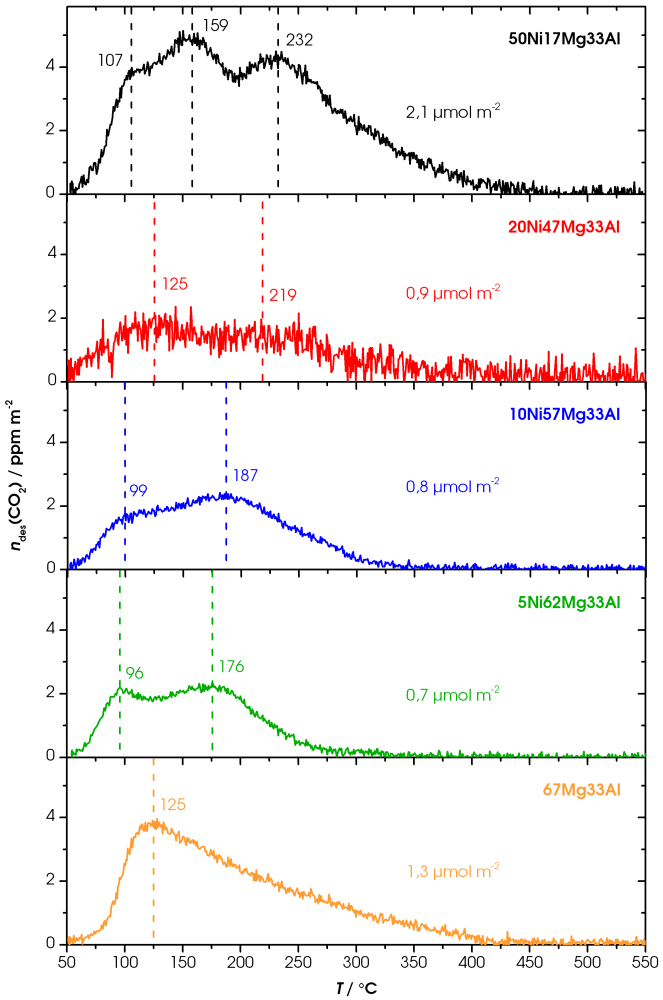
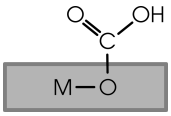
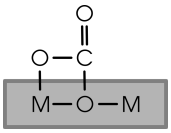
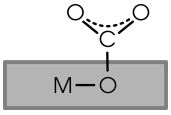


Abb. 3.32: Freigesetzte CO_2-Mengen aus den CO_2-TPD-Untersuchungen an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren. Die Proben wurden direkt im Anschluss an die H_2-TPR-Messungen analysiert. Die Zahlen an den gestrichelten Linien geben die Desorptionstemperatur der Peakmaxima an. Daneben sind die Oberflächenbasiziäten in $\mu mol\,m^{-2}$ dargestellt, die über Gl. D.1 (S. 121) aus den Peakflächen ermittelt wurden. Diese sind auf die BET-Oberflächen der reduzierten Katalysatoren gewichtet (Tab. B.1, S. 115)

Die Desorptionsprofile (Abb. 3.32) aller Katalysatoren sind sehr breit, was auf das Vorhandensein verschiedener Sorptionsstellen zurückzuführen ist, die unterschiedlich stark mit CO_2 wechselwirken. Dabei gilt, je höher die Desorptionstemperatur ist, desto stärker ist die Wechselwirkung von CO_2 mit der Katalysatoroberfläche. In der Literatur [43, 94, 156, 157] werden drei Arten basischer Sorptionszentren (Tab. 3.9) unterschieden, an denen CO_2 jeweils ein ganz spezifisches Adsorbat (Tab. 3.9, letzte Spalte) bildet. CO_2 desorbiert von diesen Zentren mit unterschiedlicher Basenstärke in ganz bestimmten Temperaturbereichen, die fließend ineinander übergehen (Tab. 3.9, erste Spalte).

Tab. 3.9: Basische Sorptionszentren für CO_2 an der Oberfläche oxidischer Materialien und daraus resultierende Adsorbatgeometrien nach DI COSIMO et al. [157]. Außerdem sind die Temperaturbereiche angegeben, in denen schwach, mittelstark und stark basische Zentren auftreten. Hierfür wurden Daten aus verschiedenen Studien an vergleichbaren Katalysatorsystemen, $(Mg,Al)O_x$ [157] und $Ni/(Mg,Al)O_x$ [43, 94, 156], zusammengefasst.

Basenstärke T_{des}	**Sorptionszentrum**	**Adsorbat**
schwach (100-171) °C	Hydroxylgruppen	Hydrogencarbonat 
mittelstark (170-259) °C	$M^{n+}-O^{2-}$-LEWIS-Säure-Base-Paare	bidentates Carbonat 
stark (270-434) °C	ungesättigte O^{2-}-Ionen	monodentates Carbonat 

Da die Desorptionskinetik nicht bekannt ist, wird auf eine Dekonvolution der Desorptionsprofile, wie es in der Literatur üblich ist, verzichtet. Trotzdem können anhand der Temperatureinteilung in Tab. 3.9 Schlussfolgerungen bezüglich der Basenstärke der CO_2-Sorptionsstellen getroffen werden. An der Oberfläche aller Ni-haltigen Proben (Abb. 3.32, schwarz: 50 mol% Ni, rot: 20 mol% Ni, blau: 10 mol% Ni, grün: 5 mol% Ni) liegen hauptsächlich schwach und mittelstark basische Zentren vor, da die Desorptionsprofile oberhalb 270 °C sehr flach sind. Nur beim Katalysator mit 50 mol% Ni können bis 400 °C wesentliche Mengen CO_2 im Abgas detektiert werden. Dies spricht für das Vorhandensein von Sorptionszentren auf dessen Oberfläche, die stark mit CO_2 wechselwirken. Weiterhin

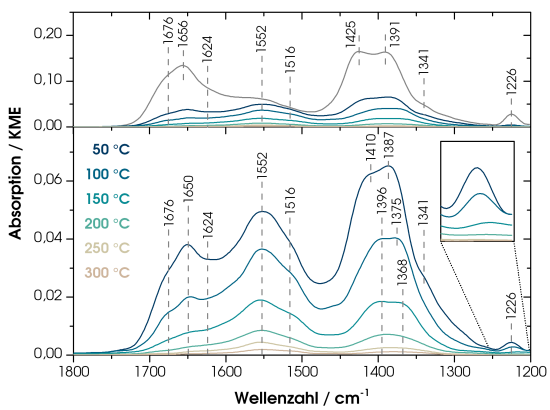
treten bei dieser Probe zwei voneinander unterscheidbare CO_2-Sorptionsstellen mittlerer Basenstärke auf. Bei den Ni-ärmeren Katalysatoren verschieben sich die Peakmaxima mit abnehmendem Nickelgehalt zu geringeren Desorptionstemperaturen. Das spricht dafür, dass die Wechselwirkung von CO_2 in dieser Richtung schwächer wird.

In der Desorptionskurve der Ni-freien Probe kann zwar nur ein Peakmaximum bei 125 °C beobachtet werden, allerdings fällt sie nur sehr flach ab, bis die Desorption bei 400 °C abgeschlossen ist. Auf der Oberfläche des (Mg,Al)O_x-Mischoxids liegen demnach Sorptionszentren aller in Tab. 3.9 genannten Kategorien vor, wobei die schwach basischen Zentren wahrscheinlich den größten Anteil haben.

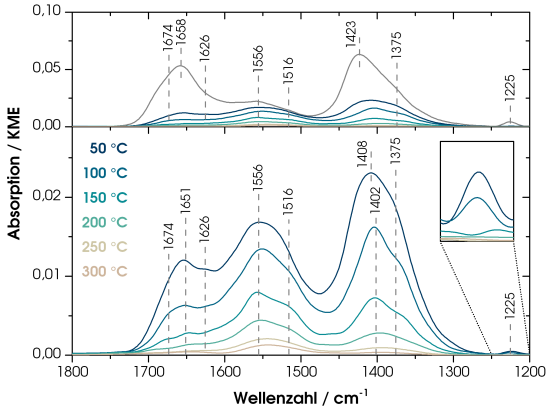
Aus den Flächen unter den Desorptionskurven wurde die Menge basischer Zentren gewichtet auf die BET-Oberfläche der reduzierten Probe ermittelt (Abb. 3.32, Angaben in $\mu mol\,m^{-2}$). Es fällt auf, dass die Basizität des Katalysators mit 50 mol% Ni mehr als doppelt so hoch wie die der anderen nickelhaltigen Proben ist. Zwischen 20 mol% und 5 mol% Ni sind die Basizitäten der Oberfläche sehr ähnlich, wobei mit abnehmendem Nickelgehalt eine fallende Tendenz festgestellt werden kann. Die Abnahme der Basizität in Kombination mit der schwächer werdenden Wechselwirkung der Oberfläche mit CO_2 spricht für den steigenden Nickelanteil im Oberflächenspinell bei abnehmender Nickelbeladung des Katalysators, der anhand der O1s-XP-Spektren (Abb. 3.29b, S. 64) vermutet wurde.

Die Oberflächenbasizitäten der Katalysatoren mit 10 mol% Ni und 5 mol% Ni sind geringer als bei der Ni-freien Probe 67Mg33Al. Vermutlich ist in den Ni-haltigen Proben ein Teil der CO_2-Adsorptionsstellen durch die Nickelpartikel bedeckt und daher nicht zugänglich. Erstaunlicherweise ist die Oberfläche des Katalysators mit 50 mol% Ni hingegen deutlich basischer als die der Ni-freien Probe. Dies kann damit begründet werden, dass an der Oberfläche dieses Katalysators deutlich mehr Sorptionszentren mittlerer Basenstärke existieren.

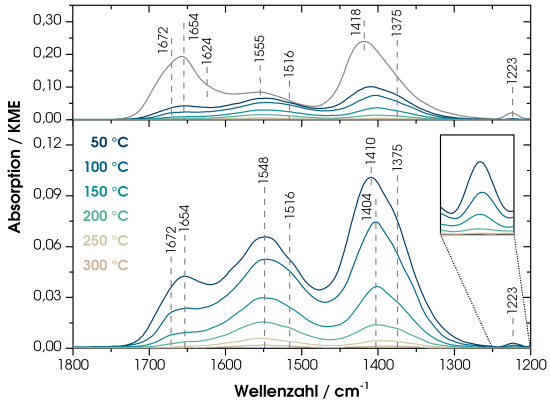
Wenn als Maß der Basenstärke die Desorptionstemperatur zugrunde gelegt wird, geht aus den CO_2-TPD-Kurven hervor, dass die Oberflächen der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren hauptsächlich schwach und mittelstark basische Zentren aufweisen. An der Oberfläche des Katalysators mit 50 mol% Ni können deutlich zwei mittelstark basische Zentren unterschieden werden. Ferner existieren an dessen Oberfläche anteilig auch stark basische Zentren. Aussagen über die Geometrie der CO_2-Adsorbate bzw. die chemische Struktur der Sorptionszentren wären an dieser Stelle rein spekulativ. Genauere Erkenntnisse diesbezüglich liefert die DRIFT-Spektroskopie.



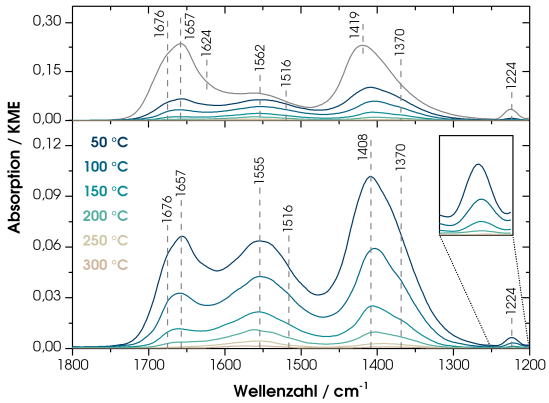
(a) 50Ni17Mg33Al.



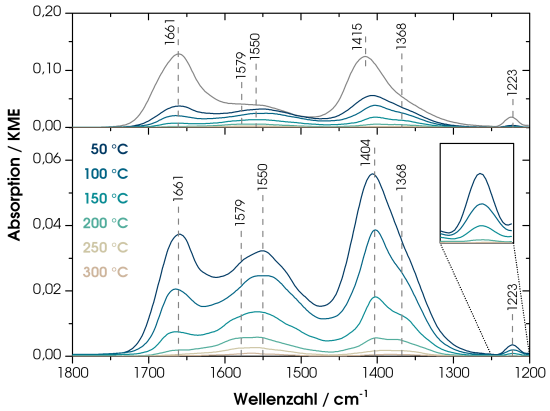
(b) 20Ni47Mg33Al.



(c) 10Ni57Mg33Al.



(d) 5Ni62Mg33Al.



(e) 67Mg33Al.

Abb. 3.33: DRIFT-Spektren der bei 900 °C reduzierten Katalysatoren mit adsorbiertem CO_2 bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 50 °C und 300 °C. Die Spektren wurden im Argonstrom aufgezeichnet. Zum Vergleich ist im oberen Teil der Graphiken zusätzlich das DRIFT-Spektrum im CO_2/Ar-Strom bei 50 °C dargestellt. Die Ni-freie Probe 67Mg33Al (e) wurde bei 900 °C calciniert.

Für die IR-spektroskopische Untersuchung wurden die Katalysatoren in der Reaktionskammer des IR-Spektrometers mit CO_2 beladen und anschließend im Argonstrom DRIFT-Spektren (Abb. 3.33) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 50 °C und 300 °C aufgenommen. Mit steigender Temperatur nimmt aufgrund der Desorption des CO_2 erwartungsgemäß die Intensität aller Spektren ab. Der Vergleich der DRIFT-Spektren bei 50 °C mit (Abb. 3.33, oberer Teil, grau) und ohne CO_2 im Argonstrom (Abb. 3.33, dunkelblau) zeigt, dass auch im CO_2-freien Argonstrom die typischen IR-Banden der drei verschiedenen Oberflächencarbonate (Tab. 3.9, S. 69) sichtbar sind. Es ist also von einer Chemisorption des CO_2 auszugehen.

Die Bande um 1225 cm^{-1} ist charakteristisch für die Valenzschwingung (δ_{OH}, Tab. 3.10) des Hydrogencarbonats und kann bei allen Proben beobachtet werden. Die Signale der symmetrischen ($\nu_{s,O-C-O}$, Tab. 3.10) und asymmetrischen Streckschwingung ($\nu_{as,O-C-O}$, Tab. 3.10) sind auch vorhanden, werden aber von denen der monodentat (um 1400 cm^{-1}) und bidentat gebundenen Carbonate (um 1660 cm^{-1}) überlagert und eignen sich daher weniger für die Interpretation. Aufgrund der vergleichsweise geringen Intensität der Valenzschwingung ist der Bereich zwischen 1250 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} in den Spektren vergrößert dargestellt. In diesen Ausschnitten ist erkennbar, dass diese Bande oberhalb von 100 °C (50 mol% Ni (a), 20 mol% Ni (b)) bzw. oberhalb von 150 °C (10 mol% Ni (c), 5 mol% Ni (d), 0 mol% Ni (e)) verschwindet. Der erste Peak in den Desorptionsprofilen (Abb. 3.32, 96 °C-125 °C) kann demnach tatsächlich den schwach basischen Zentren, sprich den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche, zugeordnet werden.

Die Auswertung der DRIFT-Spektren hinsichtlich der bi- und monodentat gebundenen Oberflächencarbonate ist durch die teilweise Überlagerung der Banden erschwert. Es gibt allerdings Bereiche, in denen nur Signale auftreten, die typisch für ein Adsorbat sind (Tab. 3.10). Außerdem zeigen monodentate Carbonate eine wesentlich geringere Aufspaltung der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung (100 cm^{-1} [158]) als die bidentat gebundenen (300 cm^{-1} [158]), was die Zuordnung der Banden ermöglicht.

Oberhalb von 200 °C sind nur Banden im Bereich von 1560 cm^{-1} bis 1510 cm^{-1} ($\nu_{as,O-C-O}$) und um 1400 cm^{-1} ($\nu_{s,O-C-O}$) erkennbar, die typisch für monodentat gebundene Carbonate sind. Auch die geringe Aufspaltung zwischen symmetrischer und asymmetrischer Streckschwingung spricht für dieses Adsorbat. Da im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung zwei Signale auftreten, ist zu vermuten, dass es zwei Arten von ungesättigten Oxidionen an der Oberfläche gibt, die sich hinsichtlich der Metallionen in direkter Umgebung unterscheiden. Dies bestärkt die Annahme aus den XP-Spektren, dass zwei verschiedene Spinellphasen an der Oberfläche der Katalysatoren exisitieren.

Die Bande um 1375 cm^{-1} ist ebenfalls bis mindestens 250 °C stabil. Obwohl sie im Spektrum bei geringeren Wellenzahlen liegt, als es für die monodentaten Carbonate charakteristisch ist, wird sie wahrscheinlich durch CO_2 hervor gerufen, dass an O^{2-}-Ionen adsor-

biert ist. Hierfür spricht insbesondere, dass dieses Signal beim Ni-reichsten Katalysator stärker ausgeprägt ist, der im CO_2-Desorptionsprofil (Abb. 3.32, S. 68) zwei unterscheidbare mittelstark basische Zentren sowie anteilig stark basische Zentren anzeigte. Die Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen wird vermutlich durch die Überlagerung mit der symmetrischen Streckschwingung von bidentat gebundenem Carbonat hervorgerufen, die typischerweise im Bereich zwischen 1360 cm^{-1} und 1320 cm^{-1} auftritt.

Tab. 3.10: Literaturübersicht experimentell bestimmter IR-Banden verschiedener CO_2-Adsorbate an der Oberfläche von MgO, NiO und MgO-dotiertem Al_2O_3 (MgO/Al_2O_3).

Metalloxid	**Wellenzahl / cm^{-1}**	**Schwingung**	**Quelle**
	Hydrogencarbonat		
MgO	1250-1210	δ_{OH}	[158–160]
MgO/Al_2O_3	1220		[158]
MgO	1480-1405	$\nu_{s,O-C-O}$	[158–160]
MgO/Al_2O_3	1403		[158]
MgO	1658-1639	$\nu_{as,O-C-O}$	[158–160]
MgO/Al_2O_3	1675-1650		[158]
	bidentates Carbonat		
MgO	1361-1320	$\nu_{s,O-C-O}$	[158–160]
MgO/Al_2O_3	1380/1340/1330		[158]
MgO	1670-1610	$\nu_{as,O-C-O}$	[158–160]
NiO	1670-1620		[158]
MgO/Al_2O_3	1708/1610		[158]
	monodentates Carbonat		
MgO	1420-1360	$\nu_{s,O-C-O}$	[158–161]
NiO	1390/1263		[158]
MgO/Al_2O_3	1506/1420		[158]
MgO	1560-1506	$\nu_{as,O-C-O}$	[158–161]
NiO	1640		[158]
MgO/Al_2O_3	1591/1574		[158]

Die Signale zwischen 1680 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} können der asymmetrischen Streckschwingung von bidentatem Carbonat zugeordnet werden, worauf auch die sehr große Aufspaltung zur symmetrischen Streckschwingung bei 1375 cm^{-1} hindeutet. Die Schulter bei 1675 cm^{-1} wird in der Literatur [162] auch als „signature band“ dieses CO_2-Adsorbats bezeichnet. Oberhalb von 250 °C verschwinden die Banden in diesem Bereich, sodass der mittlere Desorptionspeak bei 159 °C in der TPD-Kurve des Katalysators mit 50 mol% Ni den LEWIS-Säure-Base-Paaren zugeordnet werden kann. Für die Maxima in den Desorptionsprofilen der der Ni-ärmeren Katalysatoren kann keine eindeutige Zuordnung einer CO_2-Adsorbatgeometrie getroffen werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass an deren Oberflächen sowohl ungesättige O^{2-}-Ionen als auch $M^{n+}-O^{2-}$-Paare auftreten.

Grundsätzlich sind die Oberflächeneigenschaften der untersuchten Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren recht ähnlich. Nur für den Ni-reichsten Katalysator mit 50 mol% Ni kann ein erhöhtes Adorptionsvermögen für CO_2 und H_2 festgestellt werden. Die Oberflächen aller Katalysatoren sind mit einem Spinell-artigen Oxid überwachsen, das neben $MgAl_2O_4$ eine $Al(Ni_xMg_{1-x}Al)O_4$-Phase enthält. Der Nickelgehalt in dieser Phase nimmt zu, wenn die Nickelbeladung des Katalysators sinkt. Der größere Magnesiumanteil im Oberflächenspinell kann der Grund für das deutlich höhere Adsorptionsvermögen für CO_2 des Ni-reichsten Katalysators sein, der neben mittelstark basischen auch stark basische Zentren an der Oberfläche aufweist. An den Oberflächen aller untersuchten Katalysatoren treten sowohl ungesättige O^{2-}-Ionen als auch $M^{n+}-O^{2-}$-Paare auf, an denen das CO_2 mono- bzw. bidentat bindet.

Nickel tendiert bei der Reduktion dazu ins Innere des Katalysators zu wandern, wobei das Ausmaß bei allen Nickelbeladungen gleich ist. Die aktive Nickeloberfläche hängt anscheinend von den Reduktionsbedingungen ab, da diese die Keimbildung und das Wachstum der Nickelkristallite direkt beeinflussen. Unabhängig von der Art der Reduktion zeigt der Katalysator mit 50 mol% im Vergleich mit den anderen eine deutlich größere aktive Nickeloberfläche, die das höhere Adsorptionsvermögen für H_2 verursacht.

4 CO_2-Methanisierung an den (Mg,Al)O_x-geträgerten Nickelkatalysatoren

Dieser Abschnitt behandelt die katalytischen Untersuchungen der CO_2-Methanisierung an den (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren. Einleitend werden der apparative Aufbau der Testanlage, mit besonderem Fokus auf dem Ofen, und die Kalibrierung der Masseflussregler sowie des Gaschromatographen vorgestellt. Anschließend werden die Methanisierungsexperimente beschrieben, wobei dargelegt wird, dass der Stofftransport unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht limitiert ist. Die Aktivität der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren wird in Abhängigkeit von Raumgeschwindigkeit, Temperatur sowie Nickelgehalt ausgewertet und der Zusammenhang mit den Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren gezeigt. Ferner werden die Daten formalkinetisch ausgewertet und Aktivierungsenergien ermittelt. *Post-mortem*-Untersuchungen und Langzeitstudien belegen die Stabilität der Katalysatoren unter Methanisierungsbedingungen.

4.1 Aufbau und Komponenten des Katalysatorteststands

Für den Bau des Katalysatorteststands (Abb. 4.1) wurden hauptsächlich 1/8-Zoll-Edelstahlrohre und Edelstahlbauteile der Firma SWAGELOK in zölliger Ausfertigung verwendet. Am Reaktoreingang und -ausgang wurde je eine flexible Spirale aus 1/16-Zoll-Edelstahlrohr angebracht, um die mechanische Belastung auf den Quarzglasreaktor beim Ein- und Ausbau zu minimieren und einen Bruch zu vermeiden.

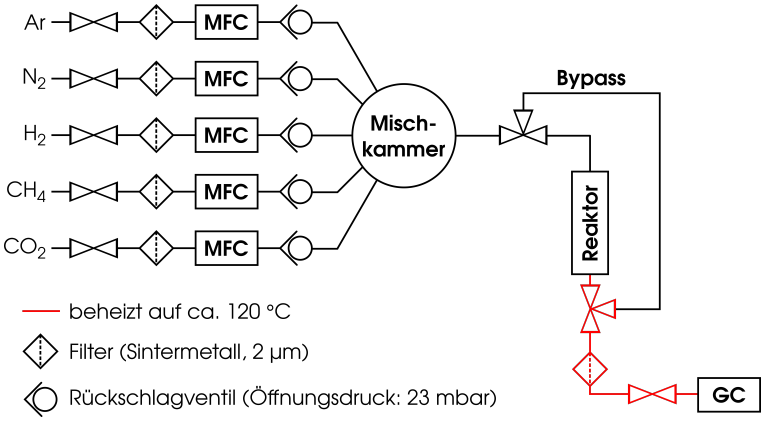


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Katalysatorteststands.

Die Gase für die Methanisierungsexperimente wurden mittels Masseflussreglern (MFC) von BRONKHORST dosiert und in einer nachgeschalteten Mischkammer (BRONKHORST) vermischt. In Tab. 4.1 sind weitere Erläuterungen zur Qualität der Gase und den Durch-

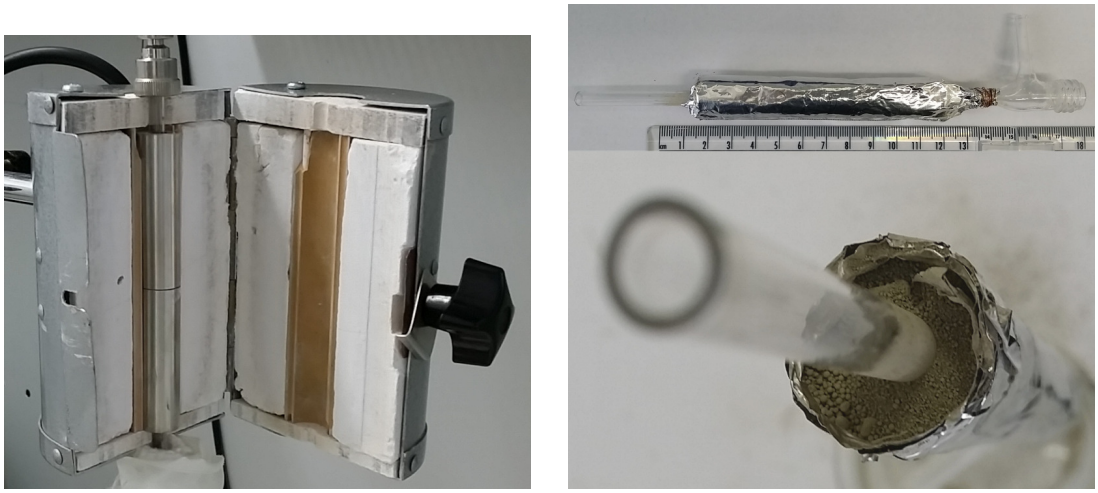
flussbereichen der MFC zusammengefasst. Die Gasmischung kann entweder direkt durch den Reaktor oder über einen Bypass geleitet werden. Alle Leitungen nach dem Reaktor bis zum Gaschromatographen (GC) wurden während der Experimente auf ca. 120 °C geheizt, um eine Kondensation des bei der Reaktion entstehenden Wassers zu vermeiden. Die quantitative Analyse der Edukt- und Produktgase erfolgte über ein GC *7890A* von AGILENT mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD). Die Trennung des Gasgemischs erfolgte über eine Säulenschaltung bestehend aus einer *HP-PLOT Molsieb 5A*-Säule (AGILENT) zur Trennung der Permanentgase und CH_4 und einer *HP-PLOT-Q*-Säule (AGILENT) zur Trennung von CO_2.

Tab. 4.1: Reinheit der verwendeten Gase und Durchflussbereiche der verwendeten MFC.

Gas	Reinheit	Durchflussbereich MFC (sccm)
N_2	5,0	0…100
Ar	5,0	0…100
H_2	5,0	0…20
CO_2	4,5	0…20
CH_4	4,5	0…15

4.1.1 Ofen und Reaktor

Für die ersten katalytischen Experimente wurde ein von vorangegangenen Arbeiten bereits vorhandener Ofen (Abb. 4.2a) verwendet. Dieser ist aufklappbar um den Ein- und Ausbau des Rohrreaktors zu erleichtern. Der Reaktor war zunächst nur von einem beheizten Keramikrohr und Luft umgeben, wobei der Durchmesser des Keramikrohrs viel größer war als der des Reaktors. Das Regelthermoelement wurde im oberen Bereich des Ofens zwischen Reaktor und Keramikrohr fixiert. Mit dieser Anordnung konnte die SOLL-Temperatur von 300 °C erreicht werden (Abb. 4.3, blaue Kurve). An der heißesten Stelle betrug die IST-Temperatur sogar 313 °C. Das Temperaturprofil dieser Anordnung zeigt, dass der Reaktor durch die schlechte Wärmeverteilung nicht gleichmäßig aufgeheizt wurde. Um ein isothermes Temperaturprofil im Reaktor zu erreichen, wurde ein geeignetes isolierendes und gleichzeitig gut wärmeleitendes Material, im Nachfolgenden Kern genannt, zwischen das beheizte Keramikrohr und den Reaktor eingebracht. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit und sehr hohen Wärmekapazität (Tab. 4.2) sowie des günstigen Preises fiel die Wahl zunächst auf Aluminium. Abb. 4.2a zeigt diese Anordnung, bei der das Regelthermoelement in einer Bohrung im oberen Bereich des Kerns positioniert ist. So konnte eine isotherme Zone von 7 cm erreicht werden (Abb. 4.3, schwarze Kurve), in der die IST-Temperatur (286 ± 2) °C beträgt.



(a) Massiver Kern aus Aluminium.

(b) Hülse aus Aluminiumfolie (oben), befüllt mit Siliciumcarbid-Pulver (unten).

Abb. 4.2: Verschiedene Kernmaterialien für den klappbaren Ofen.

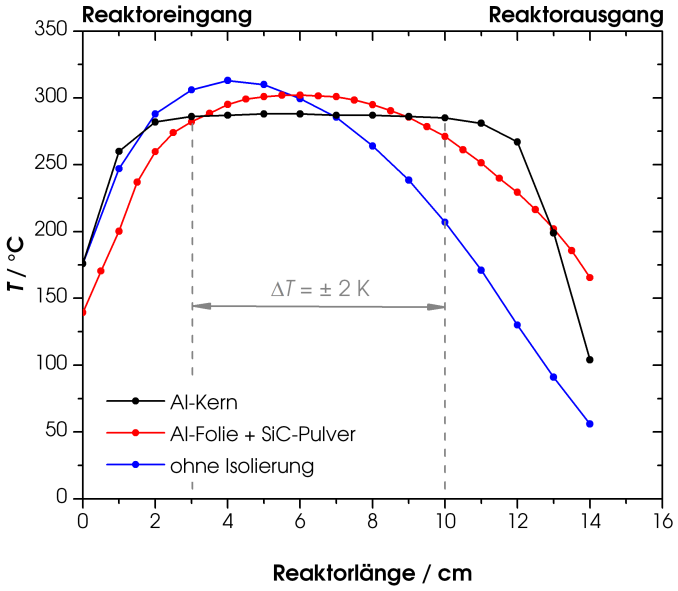


Abb. 4.3: Temperaturverlauf entlang des Quarzglasreaktors im klappbaren Ofen ohne Isolierung (●), mit Aluminiumkern (●) und einer Isolierung aus Aluminiumfolie und Siliciumcarbidpulver (●), SOLL-Temperatur: 300 °C. Die Reaktorlänge bezieht sich auf den Teil des Reaktors, der sich innerhalb des Ofens befindet. Die gestrichelten grauen Linien markieren die isotherme Zone des Ofens mit Aluminiumkern, deren Länge 7 cm beträgt.

Aufgrund der Schmelztemperatur des Aluminiums von 660 °C konnte dieser Ofen aus Sicherheitsgründen nur bis maximal 550 °C betrieben werden. Während des Fortgangs der Arbeit stellte sich jedoch heraus, dass diese Temperatur für die vollständige Reduktion der HTL-basierten Katalysatoren nicht ausreicht. H_2-TPR-Daten aus der Literatur [96, 151] legten nahe, dass für die Reduktion des Katalysators mit der geringsten Nickelbeladung von 5 mol% eine Temperatur von 900 °C notwendig sein würde, sodass für alle weiteren Untersuchungen ein Hochtemperaturofen benötigt wurde. Dieser musste einerseits einer maximalen Betriebstemperatur von ca. 1000 °C standhalten und andererseits bei 300 °C eine isotherme Zone von mindestens 5 cm haben.

Tab. 4.2: Vergleich verschiedener Materialien für den Kern hinsichtlich Wärmeleitfähigkeit κ, spezifischer Wärmekapazität c_{sp} und Temperaturbeständigkeit.

Material	κ **(27 °C) /** **W (m K)$^{-1}$**	$\mathbf{c_{sp}}$ **(25 °C) /** **J (kg K)$^{-1}$**	**Temperaturbeständigkeit**
Aluminium [a]	237	897	$\vartheta_F = 660$ °C, Beständigkeit an Luft durch Passivierung
Kupfer [a]	401	385	$\vartheta_F = 1085$ °C, Verzunderung an Luft bei hohen Temperaturen
Siliciumcarbid [b]	130	670	$\vartheta_F > 2700$ °C (Zersetzung), an Luft bis 1600 °C beständig
Bornitrid [c]	25	600	$\vartheta_F = 2967$ °C, an Luft bis ≈ 900 °C beständig

[a] Daten aus [163]

[b] Eigenschaften für gesintertes Siliciumcarbid 3M™ Typ F der Firma 3M TECHNICAL CERAMICS

[c] Eigenschaften für gesintertes Bornitrid HeBoSint® D100 der Firma HENZE BORON NITRIDE PRODUCTS

Wegen der sehr guten Wärmeleitfähigkeit (Tab. 4.2) und der ausreichend hohen Schmelztemperatur von 1085 °C wurde zunächst Kupfer als Kernmaterial für den Hochtemperaturofen gewählt. Eine schematische Darstellung des Ofenaufbaus ist in Abb. 4.4a dargestellt. Ein erster Test des Ofens zeigte, dass das Kupfer bei 900 °C an Luft nicht beständig ist und eine schwarze, spröde Zunderschicht aus Kupfer-(II)-oxid bildet (Abb. 4.4b, kleines Foto). Um den Kupferkern vor Oxidation zu schützen, wurde versucht, diesen innen und außen mit N_2 zu spülen. Dafür wurde am unteren Teil des Kerns eine Hülse mit einem Rohrstutzen angebracht (Abb. 4.4b, links). Um eine gute Umspülung zu erreichen, wurden gleichmäßig verteilte Rillen in die Außenwand des Kerns gefräst. Durch die Verwendung von Kupfer als Kernmaterial kann bei 300 °C ein sehr gleichmäßiges Temperaturprofil ($\Delta T = \pm 1$) mit einer isothermen Zone von 8 cm erreicht werden (Abb. 4.5, rote Kurve). Die kontinuierliche Schutzgasspülung mit N_2 von ca. 20 mL min^{-1} führte allerdings zu ei-

nem sehr hohen Gasverbrauch von etwa 30 bar in einer Stunde, sodass ein alternatives Kernmaterial gewählt werden musste.

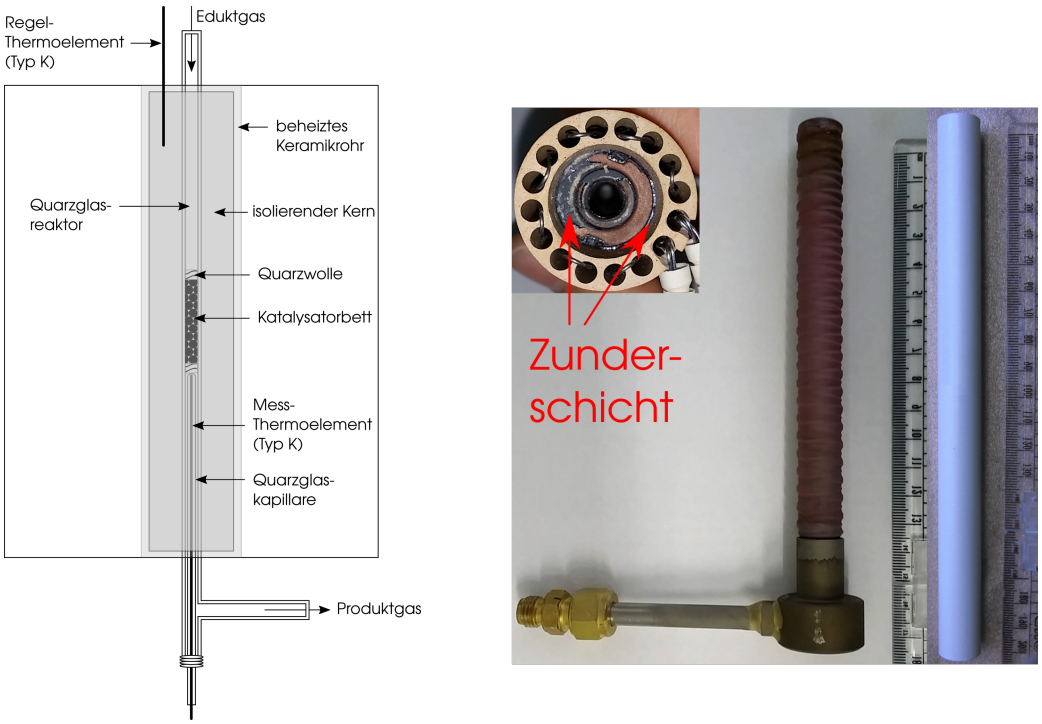


Abb. 4.4: (a) Schematische Darstellung des Quarzglasreaktors im Hochtemperaturofen mit einem isolierenden und gleichzeitig gut wärmeleitenden Kern. (b) Kerne für den Hochtemperaturofen: Verzunderter Kupferkern (kleines Foto), Kupferkern mit Rohrstutzen für Schutzgasspülung mit N_2 (links) und Bornitridkern (rechts).

Für die Verwendung bei hohen Temperaturen in oxidativer Umgebung kommen Keramiken infrage, die jedoch meist durch sehr geringe Wärmeleitfähigkeiten gekennzeichnet sind. Eine Ausnahme hierbei bildet Siliciumcarbid, das neben einer sehr guten Wärmekapazität eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt (Tab. 4.2). Siliciumcarbid lässt sich aufgrund seiner sehr hohen MOHS-Härte von 9,3 [163] nur mit Diamantwerkzeugen bearbeiten, sodass die Einzelanfertigung eines kompakten Formteils aus gesintertem Siliciumcarbid sehr aufwendig und teuer ist. Da dieses Material günstig in Pulverform erhältlich ist, wurde überprüft, ob eine Schüttung aus Siliciumcarbid-Pulver als Kern geeignet wäre. Hierfür wurde eine Hülse aus Aluminiumfolie um den Reaktor gelegt (Abb. 4.2b, oben), die dann mit Siliciumcarbid-Pulver befüllt wurde (Abb. 4.2b, unten). Das Regelthermoelement wurde von oben in die SiC-Schüttung gesteckt. Der Test erfolgte aufgrund der Verwendung von Aluminiumfolie im Klappofen. Mit dieser Anordnung konnte zwar die SOLL-Temperatur von 300 °C aber kein zufriedenstellendes Temperaturprofil erreicht werden (Abb. 4.3, rote Kurve). Die Wärmeübertragung zwischen den einzelnen Siliciumcarbid-Partikeln ist scheinbar sehr schlecht. Siliciumcarbid käme demnach nur

als gesinterter Formköper als Kernmaterial in Betracht. Als günstigere Alternative wurde daher ein massiver Kern aus gesintertem Bornitrid HeBoSint® D100 (Abb. 4.4b, rechts) von der Firma HENZE BORON NITRIDE PRODUCTS als Einzelstück angefertigt. Da die Wärmeleitfähigkeit von Bornitrid vergleichsweise schlecht ist (Tab. 4.2), wurde der Hochtemperaturofen um 7 cm verlängert, um bei 300 °C eine isotherme Zone von mindestens 5 cm zu erreichen. Mit dieser Anordnung wird der Reaktor sehr gleichmäßig aufgeheizt und die isotherme Zone bei (310 ± 1) °C ist 6 cm lang (Abb. 4.5, schwarze Kurve).

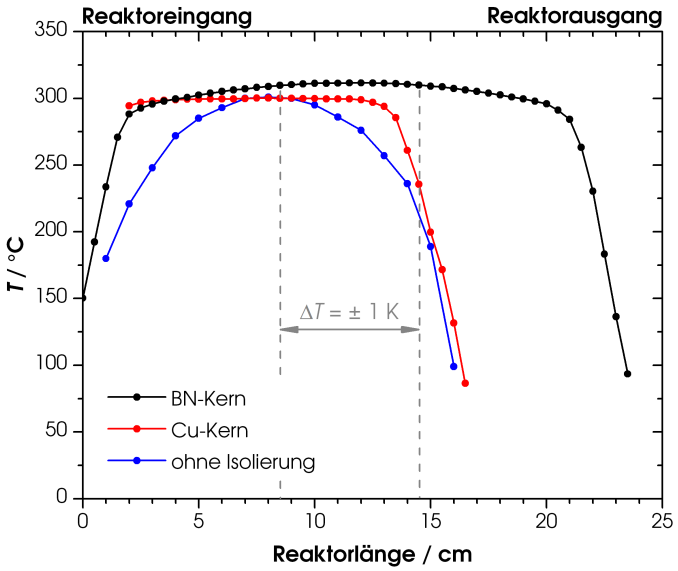


Abb. 4.5: Temperaturverlauf entlang des Quarzglasreaktors im Hochtemperaturofen ohne Isolierung (•), mit Kupferkern (•) und mit Bornitridkern (•, SOLL-Temperatur: 300 °C). Die Reaktorlänge bezieht sich auf den Teil des Reaktors, der sich innerhalb des Ofens befindet. Die gestrichelten grauen Linien markieren die isotherme Zone des Hochtemperaturofens mit Bornitridkern, deren Länge 6 cm beträgt.

4.1.2 Kalibrierung

Um aus den katalytischen Messungen verlässliche Daten zu erhalten, ist eine gute quantitative Auswertung der Stoffströme in und aus dem Reaktor unerlässlich. Dafür ist eine Kalibrierung der Masseflussregler (MFC) sowie des Gaschromatographen notwendig.

Die von den MFC dosierten Gasflüsse wurden bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck mithilfe eines Seifenblasenströmungsmessers überprüft. Hierfür wurden über den gesamten Dosierbereich des jeweiligen MFC verschiedene SOLL-Werte eingestellt und der tatsächliche Gastrom (IST-Wert) ermittelt. Die SOLL-Werte wurden dabei in einer zufälligen und nicht in ab- oder aufsteigender Reihenfolge untersucht, um einen systematischen Fehler auszuschließen. Die Ergebnisse der Kalibrierung sind in Abb. 4.6 dargestellt.

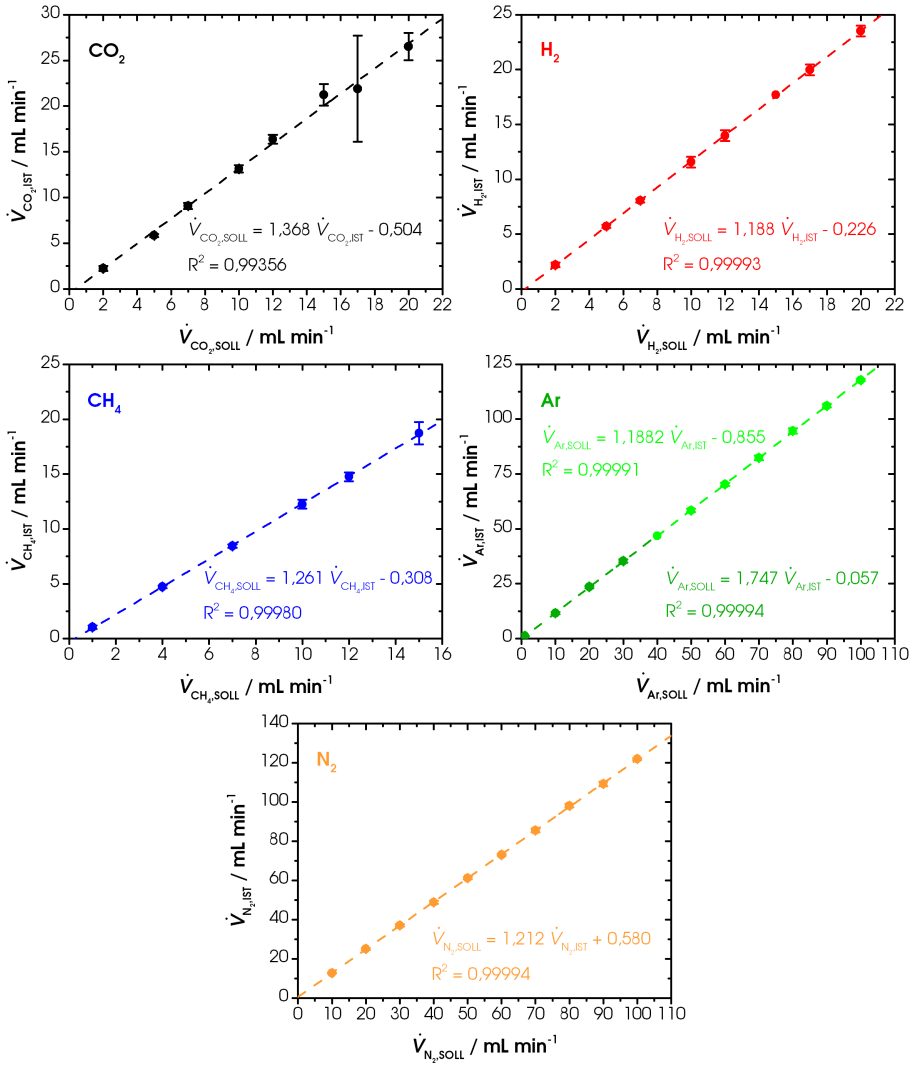


Abb. 4.6: Kalibrierung der Masseflussregler. Für den Ar-MFC wurden zwei Kalibrierbereiche festgelegt: (1–40) mL min^{-1}, (40-100) mL min^{-1} (SOLL-Werte).

Die quantitative Auswertung der Gaszusammensetzung erfolgte über einen Gaschromatographen (GC) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), dessen Signal direkt proportional zur Konzentration des Analyten im Gasstrom ist. Um diesen Zusammenhang für die relevanten Gase H_2, CO_2, CH_4 und Ar zu ermitteln, wurden unterschiedliche Mischungen im Trägergas N_2 eingestellt und mit dem GC untersucht. Auch hier wurden die Mischungen in einer zufälligen Reihenfolge eingestellt, um systematische Fehler zu vermeiden. Abb. 4.7 zeigt einen Ausschnitt aus einem typischen Chromatogramm einer solchen Gasmischung. Der H_2-Peak ist negativ, da die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff größer als die des Trägergases Helium ist. Die mit * markierten Peaks werden vermutlich durch die Säulenschaltung hervorgerufen und treten auch in den Chromatogrammen auf, wenn die Gase einzeln gemessen werden. Der Peak bei 8,6 min resultiert aus dem Umschalten der

PLOT-Molsieb- auf die PLOT-Q-Säule mittels zweier 6-Wege-Ventile. Die Peakflächen von H_2, CO_2, CH_4 und Ar wurden mit der Software *EZChrom Elite* (Version 3.3.2) von AGILENT ausgewertet. Abb. 4.8 zeigt die erhaltenen Kalibriergeraden.

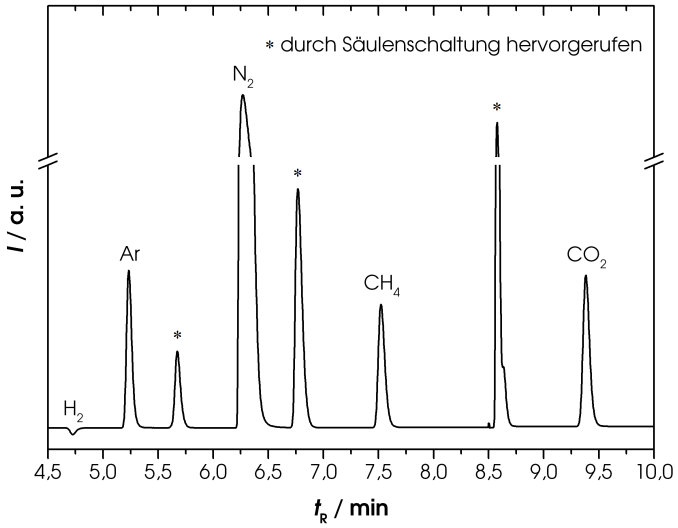


Abb. 4.7: Ausschnitt aus dem Chromatogramm einer Gasmischung aus 19 mol% H_2, 5 mol% CO_2, 7 mol% CH_4, 5 mol% Ar und 64 mol% N_2.

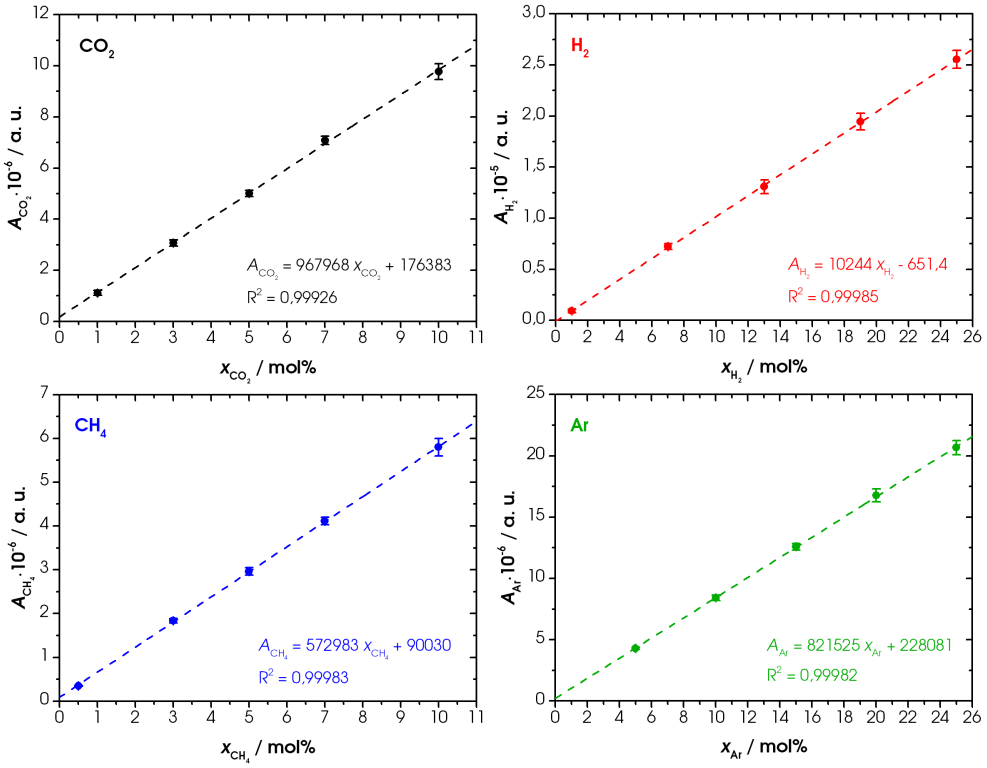


Abb. 4.8: Kalibrierung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors des Gaschromatographen.

4.1.3 Stoff- und Wärmetransport

In der heterogenen Katalyse spielen Stoff- und Wärmetransport eine wesentliche Rolle für den Verlauf der Reaktion. Um verlässliche Daten aus den katalytischen Messungen zu erhalten, ist es essentiell, dass einerseits die Reaktionswärme der exothermen Methanisierungsreaktion ausreichend schnell abgeführt wird, damit sich keine *Hot Spots* ausbilden, und andererseits der Stofftransport innerhalb und außerhalb des Katalysators nicht limitiert ist. Über einfache Experimente [164] kann ermittelt werden, bei welchen Reaktionsparametern eine solche Diffusionslimitierung ausgeschlossen werden kann. Nachfolgend werden diese Experimente beschrieben und aus den Ergebnissen die Reaktionsbedingungen für die katalytischen Messungen abgeleitet.

Damit eine Reaktion am Katalysator ablaufen kann, müssen die Reaktanten aus dem Gasstrom an das Katalysatorpartikel heran diffundieren. Dieser Massetransfer ist von der Strömungsgeschwindigkeit im Katalysatorbett abhängig. Strömt das Gas zu schnell durch das Katalysatorbett kann eine *externe Diffusionlimitierung* auftreten, da ein Teil der Reaktanten nicht mit dem Katalysator in Kontakt kommt. Demnach muss genug Katalysator im Reaktor vorhanden sein, sodass die Reaktanten ausreichend Zeit im Katalysatorbett haben um an die Katalysatorpartikel heranzudiffundieren. Experimentell kann dies überprüft werden, indem bei einem gleichbleibenden Verhältnis von Katalysatormasse m_{Kat} zu eintretendem Gastrom $\dot{V}_{\mathrm{in}}$ die Bettlänge variiert wird bzw. unterschiedliche Katalysatormengen in den Reaktor eingebracht werden und der Umsatz unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen bestimmt wird (Abb. 4.9a). Ist die eingesetzte Katalysatormasse zu gering respektive das Katalysatorbett zu kurz, tritt eine externe Diffusionslimitierung auf. In diesem Fall nimmt der Umsatz mit steigender Katalysatormasse/-bettlänge zu. Ab einer bestimmten Katalysatormenge/-bettlänge wird ein konstanter Umsatz erreicht, was darauf hinweist, dass die Reaktion nicht von der Diffusion der Reaktanten zum Katalysator limitiert ist.

Für die Methanisierungsexperimente wurde eine Raumgeschwindigkeit (*engl.* weight hourly space velocity, WHSV) von 1100 mL $(g_{\mathrm{Kat,calc}}\ \mathrm{min})^{-1}$ gewählt. Um zu ermitteln, wie viel des HTL-basierten Katalysators in den Reaktor eingebracht werden muss, damit keine externe Diffusionslimitierung auftritt, wurden unterschiedliche Mengen der Probe 20Ni47Mg33Al (Partikelgröße: (250-355) µm, (60-90) g) eingewogen und der Gasstrom entsprechend angepasst. Der Katalysator wurde für eine Stunde bei 900 °C in einer Mischung von 10 vol% H_2 in N_2 *in situ* im Reaktor reduziert. Die Methanisierungsreaktion wurde bei 270 °C durchgeführt. Das Reaktionsgemisch enthielt 18,5 mol% H_2, 4,6 mol% CO_2, 12,8 mol% Ar und 64,1 mol% N_2. Abb. 4.9b zeigt die ermittelten CO_2- und H_2-Umsätze. Im Bereich des experimentellen Fehlers bleibt der Umsatz bei den gewählten Katalysatormassen konstant, sodass davon ausgegangen werden kann, dass im untersuchten Bereich keine externe Diffusionslimitierung auftritt.

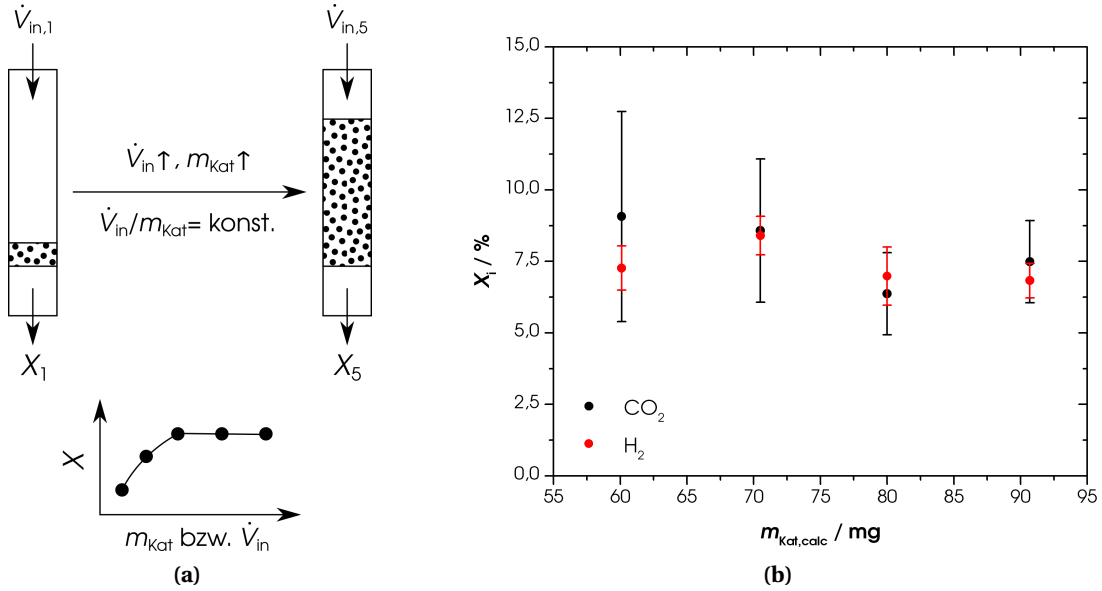


Abb. 4.9: Überprüfung der externen Diffusionslimitierung. (a) Schematische Darstellung der experimentellen Durchführung nach [164], (b) Ergebnis der experimentellen Überprüfung anhand der Probe 20Ni57Mg33Al mit einer Partikelgröße von (250–355) µm bei 270 °C und einer WHSV ($= \dot{V}_{in} / m_{Kat}$) von 1100 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$. Die Fehlerbalken geben die maximale Abweichung der Einzelwerte vom jeweiligen Mittelwert wieder.

Heterogene Katalysatoren sind zumeist poröse Materialien. Durch die Porenstruktur besitzen sie eine große innere Oberfläche, auf der sich aktive Zentren befinden. Um diese innen liegenden Zentren zu erreichen, müssen die Reaktanten von der Partikeloberfläche ausreichend schnell in die Poren diffundieren können. Sind die Katalysatorpartikel zu groß kann eine *interne Diffusionslimitierung* auftreten, d. h. die Reaktion wird von der Porendiffusion limitiert. Experimentell wird dies durch die Verwendung unterschiedlicher Partikelgrößen bei gleichbleibender WHSV ermittelt (Abb. 4.10a). Wenn die Katalysatorpartikel eine kritische Größe überschreiten und eine Limitierung auftritt, fällt der Umsatz ab.

Die Überprüfung der internen Diffusionslimitierung wurde ebenfalls mit der Probe 20Ni47Mg33Al unter den oben beschriebenen Methanisierungsbedingungen durchgeführt. Von den verschiedenen Partikelgrößen wurden je 80 mg eingewogen, da bei dieser Menge keine externe Diffusionslimitierung zu erwarten war. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.10b dargestellt. Die CO_2- und H_2-Umsätze sind bei Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser zwischen 250 µm und 450 µm im Bereich des experimentellen Fehlers konstant. Der Versuch mit der Partikelgrößenfraktion (150–250) µm lieferte einen geringeren Umsatz. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Katalysatorbett bei diesem Experiment durch die sehr kleinen Partikel relativ kompakt war.

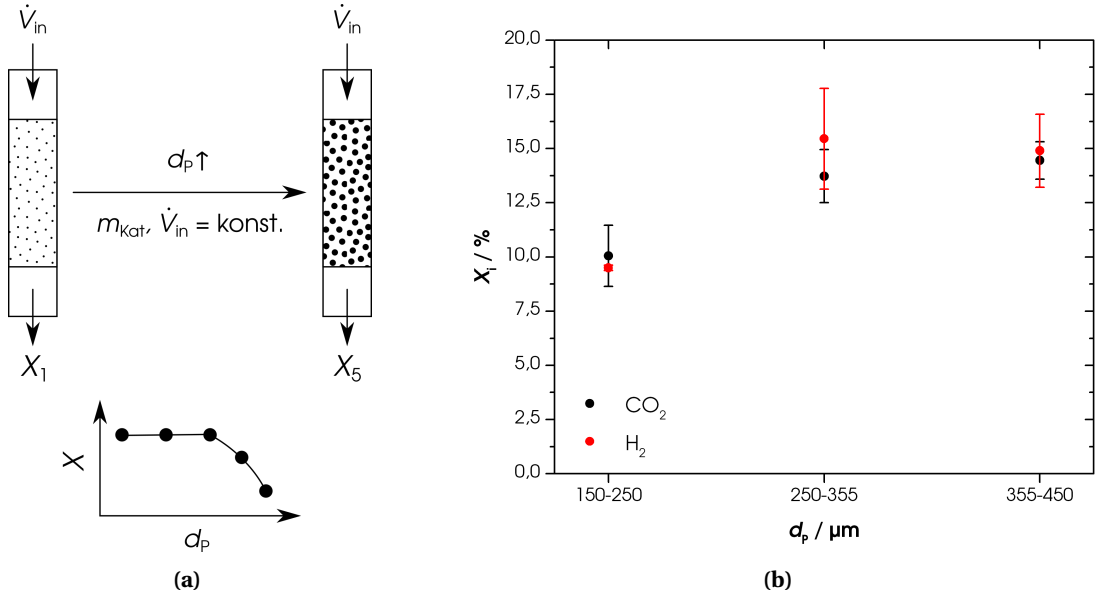


Abb. 4.10: Überprüfung der internen Diffusionslimitierung. (a) Schematische Darstellung der experimentellen Durchführung nach [164], (b) Ergebnis der experimentellen Überprüfung mit je 80 mg der Probe 20Ni57Mg33Al bei 270 °C und einer WHSV von 1100 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$. Die Fehlerbalken geben die maximale Abweichung der Einzelwerte vom jeweiligen Mittelwert wieder.

Anhand dieser Ergebnisse wurden für die katalytischen Messungen bei einer WHSV von 1100 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ folgende Parameter gewählt:

- $m_{Kat,calc} = 80$ mg und
- $250\,\mu m \leqslant d_P < 350\ \mu m$.

Den Reaktanten H_2 und CO_2 wird im Feedgas ein Inertgasanteil von ca. 75 % beigemischt. Aufgrund dieser starken Verdünnung können Wärmetransport-limitierende Prozesse sowie die Ausbildung von Hot Spots im Katalysatorbett bei den gewählten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

4.1.4 Katalytische Messungen

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der HTL-basierten Katalysatoren für die Methanisierung von CO_2 wurden 80 mg des calcinierten Materials mit einer Partikelgröße von (250–355) µm in den Quarzglasreaktor gefüllt und mit Quarzwolle in der isothermen Zone fixiert. Die Temperatur wurde mittels eines Typ-K-Thermoelements aufgezeichnet, das in einer Quarzglaskapillare unterhalb des Katalysatorbetts plaziert wurde (Abb. 4.4a, S. 79). Vor den Methanisierungsexperimenten wurde der Katalysator im N_2-Strom (50 mL min^{-1}) auf 900 °C geheizt und anschließend bei dieser Temperatur in einer Mischung von 10 vol% H_2 in N_2 (50 mL min^{-1}) für eine Stunde *in situ* reduziert. Danach wurde der Katalysator im

N_2-Strom (50 mL min^{-1}) auf die Starttemperatur der Messreihe abgekühlt. Alle Messungen wurden bei Umgebungsdruck und einer WHSV von 1100 mL ($g_{Kat,calc}$ min)$^{-1}$ durchgeführt. Das Gemisch der Reaktanten enthielt 18,5 mol% H_2 und 4,6 mol% CO_2, was einem H_2:CO_2-Verhältnis von 4:1 entspricht. Daneben wurden 12,8 mol% Ar als interner Standard für die quantitative Auswertung beigemischt. 64,1 mol% N_2 dienten der Verdünnung des Reaktionsgemischs sowie der Anpassung des Gesamtflusses. Um einen ersten Einblick in die katalytische Aktivität der Katalysatoren zu erhalten, wurden alle Ni-haltigen Proben im Temperaturbereich von 250 °C bis 350 °C untersucht. Die Probe ohne Nickel (67Mg33Al) wurde zwischen 250 °C und 400 °C unter denselben Reaktionsbedingungen vermessen um zu zeigen, dass das Trägermaterial selbst katalytisch inaktiv ist.

Bei der Probe 50Ni17Mg33Al wurde zusätzlich der Einfluss einer geringeren WHSV (700 mL ($g_{Kat,calc}$ min)$^{-1}$) auf die katalytische Aktivität bei 250 °C und 350 °C untersucht.

Berechnung des Reaktionsumsatzes

Die Umsätze X_i von CO_2 und H_2 während der Methanisierungsreaktion ergeben sich aus den Stoffmengenströmen vor $\dot{n}_{i,\mathrm{in}}$ und nach der Reaktion $\dot{n}_{i,\mathrm{out}}$ über

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,\mathrm{in}} - \dot{n}_{i,\mathrm{out}}}{\dot{n}_{i,\mathrm{in}}} \qquad (i \ldots \mathrm{CO_2}, \mathrm{H_2}) \tag{4.1}$$

Die Stoffmengenströme von CO_2 und H_2 im Edukt- $\dot{n}_{i,\mathrm{in}}$ und Produktstrom $\dot{n}_{i,\mathrm{out}}$ werden über die ideale Gasgleichung berechnet.

$$\dot{n}_{i,\mathrm{in/out}} = \frac{p \cdot \dot{V}_{i,\mathrm{in/out}}}{R \cdot T} \tag{4.2}$$

Die Volumenströme vor der Reaktion $\dot{V}_{i,\mathrm{in}}$ sind das Produkt aus dem molaren Anteil $x_{i,\mathrm{in}}$, der mittels GC bestimmt wird, und dem Gesamtfluss $\dot{V}_{\mathrm{ges,in}}$, der in den Reaktor eintritt.

$$\dot{V}_{i,\mathrm{in}} = x_{i,\mathrm{in}} \cdot \dot{V}_{\mathrm{ges,in}} \tag{4.3}$$

Während $\dot{V}_{\mathrm{ges,in}}$ vor der Reaktion mittels eines Seifenblasenströmungsmessers bestimmt wird, handelt es sich bei $\dot{V}_{\mathrm{ges,out}}$ um eine unbekannte Größe. Da sich der Volumenstrom des internen Standards Argon $\dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}$ während der Reaktion nicht verändert, kann dieser zur Berechnung des Volumenstrom des Produktgases herangezogen werden (Gl. 4.4). Die Volumenströme von CO_2 und H_2 nach der Reaktion werden anschließend analog Gl. 4.3 ermittelt.

$$\dot{V}_{\mathrm{ges,out}} = \frac{\dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}}{x_{\mathrm{Ar,out}}} \tag{4.4}$$

Bestimmung der Aktivierungsenergien

Der differentielle Betrieb des Rohrreaktors ist sehr gut geeignet, um kinetische Daten, z. B. Aktivierungsenergien, zu bestimmen [165]. Dieser Betriebsmodus ist durch eine Pfropfenströmung des Gases und einen geringen Umsatzgrad gekennzeichnet. Bei einem Gesamtumsatz < 15 % kann angenommen werden, dass die Konzentrationsgradienten entlang des Katalysatorbetts minimal sind und der Einfluss der Produkte auf die katalytische Aktivität vernachlässigbar ist. Weiterhin werden Probleme, die durch Stoff- und Wärmetransportlimitierungen auftreten können, minimiert. Bei geringen Umsätzen ist die quantitative Auswertung allerdings meist problematisch und kann dazu führen, dass die erhaltenen Daten stark fehlerbehaftet sind.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien wurde ein Umsatzbereich von 5 % bis 15 % gewählt, um einerseits eine ausreichend gute quantitative Bestimmung der Produktzusammensetzung zu erreichen und andererseits den differentiellen Betrieb des Reaktors zu gewährleisten. Zur Realisierung dieser Umsätze wurden verschiedene Ansätze getestet: Die Verdünnung des nickelbeladenen Katalysators mit dem Trägermaterial 67Mg33Al und die Durchführung der Methanisierungsexperimente bei geringen Temperaturen.

Geringe Umsätze können erreicht werden, wenn die Reaktanten eine geringe Verweilzeit im Reaktor haben, d. h. die WHSV hoch ist. Unter den apparativen Gegebenheiten konnte dies durch eine Verdünnung des Katalysators realisiert werden. Es wurden Verdünnungsfaktoren von 5 und 10 getestet. Hierfür wurden die Probe 50Ni17Mg33Al (Partikelgröße: (250–355) µm) und das Trägermaterial 67Mg33Al (Partikelgröße: (250–355) µm) zu einer Gesamtmasse von 100 mg in ein Probegläschen gewogen und durch vorsichtiges Drehen des Probegläschens miteinander vermischt, bis eine möglichst homogene Verteilung der Partikel erreicht war (Abb. 4.11). Die Pulver wurden anschließend in den Reaktor überführt, *in situ* reduziert und anschließend in strömendem N_2 (50 mL min^{-1}) auf 250 °C abgekühlt. Die Methanisierungsexperimente wurden bei 250 °C, 300 °C und 350 °C mit Raumgeschwindigkeiten (WHSV) von 3000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$, 5000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ (beide Verdünnungsfaktor 5) und 10 000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ (Verdünnungsfaktor 10) durchgeführt.

Für die Experimente beginnend bei geringen Temperaturen wurden 80 mg des calcinierten Katalysators eingesetzt und *in situ* reduziert. Der reduzierte Katalysator wurde für 13 Stunden bei 250 °C unter denselben Methanisierungsbedingungen wie oben beschrieben vorbehandelt, um den Einfluss von (De)Aktivierungsphänomenen auszuschließen. Danach wurde die Probe weiter auf 210 °C abgekühlt und die katalytische Aktivität ermittelt. Die Temperatur wurde schrittweise um 10 K erhöht. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der ersten Messreihe zwischen 250 °C und 350 °C wurden weitere Methanisierungsexperimente bei ausgewählten höheren Temperaturen bis 400 °C durchgeführt.

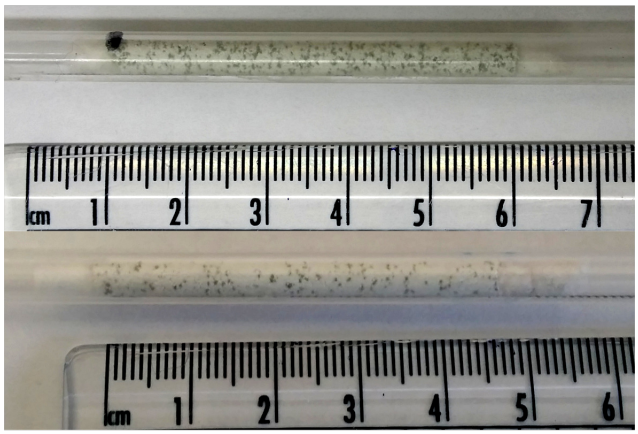


Abb. 4.11: Calcinierte Probe 50Ni17Mg33Al verdünnt mit dem calcinierten Trägermaterial 67Mg33Al, oben: Verdünnungsfaktor 5, unten: Verdünnungsfaktor 10.

Langzeitmessungen

Die Langzeitstabilität der HTL-basierten Katalysatoren wurde beispielhaft an den Proben 50Ni17Mg33Al und 20Ni47Mg33Al untersucht. 80 mg der calcinierten Probe ((250-355) µm) wurden *in situ* reduziert und im N_2-Strom (50 mL min^{-1}) auf 250 °C (50Ni17Mg33Al) bzw. 310 °C (20Ni47Mg33Al) abgekühlt. Die Methanisierungsreaktion wurde anschließend für 50 h (50Ni17Mg33Al) bzw. 65 h (20Ni47Mg33Al) unter denselben Reaktionsbedingungen wie auf S. 85 beschrieben durchgeführt. Der Produktstrom wurde in den ersten zehn Stunden des Experiments aller 25 min und danach jede Stunde analysiert.

4.2 Untersuchung der Methanisierungsreaktion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der katalytischen Messungen zur Methanisierung von CO_2 an den (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren dargestellt. Zu Beginn wird anhand des Katalysators 50Ni17Mg33Al der Einfluss verschiedener Raumgeschwindigkeiten (WHSV) auf den Umsatz gezeigt. Anschließend erfolgt eine ausführliche Diskussion der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Nickelgehalt des Katalysators sowie eine Auswertung der Umsatz-Temperatur-Kurven hinsichtlich der scheinbaren Aktivierungsenergien. Zusätzlich werden die Langzeitstabilität und die Verkokungsresistenz der (Mg,Al)O_x-geträgerten Ni-Katalysatoren am Beispiel der Proben mit 50 mol% Ni und 20 mol% Ni demonstriert.

Für die Auswertung werden die H_2-Umsätze statt der CO_2-Umsätze herangezogen, da diese mit einem deutlich geringeren systematischen Fehler behaftet sind. Die Größtfehlerbetrachtung der apparativen Einflüsse durch die MFCs und die GC-Analytik auf die erhaltenen Umsätze ist in Anhang D.3 (S. 122) dargestellt.

4.2.1 Katalytische Aktivität der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren

Einfluss der Raumgeschwindigkeit (WHSV) auf die katalytische Aktivität

Die Raumgeschwindigkeit, auch WHSV (*engl.* weight hourly space velocity), beeinflusst direkt den Umsatz einer katalytischen Reaktion und ist ein wichtiger Parameter bei der Reaktionsführung. Sie ist ein Maß für die Kontaktzeit zwischen den Reaktanten und dem Katalysator, d. h. wie viel Edukt pro Zeiteinheit an der Katalysatoroberfläche reagieren kann. Je höher die WHSV ist, desto kleiner ist die Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor, sodass in dieser Richtung mit einer Verringerung des Umsatzes zu rechnen ist.

Abb. 4.12 zeigt dies sehr deutlich für den H_2-Umsatz bei der Methanisierungsreaktion am Katalysator 50Ni17Mg33Al . Mit steigender WHSV fällt der H_2-Umsatz exponentiell ab. Bei 250 °C (Abb. 4.12, schwarz) verringert sich der H_2-Umsatz um 10 %, wenn die WHSV von 700 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ auf 1100 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ gesteigert wird. Eine weitere Verfünffachung der WHSV führt zu zusätzlichen 10 % Umsatzeinbuße. Im Bereich kleiner H_2-Umsätze bis 5 % ist der Einfluss der WHSV nur gering ausgeprägt, sodass die weitere Erhöhung der WHSV auf 10 000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ dem Umsatz kaum mindert.

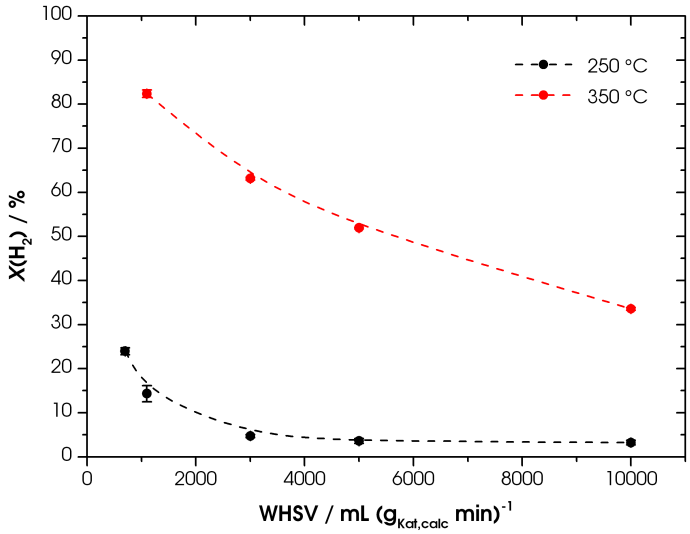


Abb. 4.12: Einfluss der Raumgeschwindigkeit (WHSV) auf die katalytische Aktivität des Katalysators 50Ni17Mg33Al bei 250 °C und 350 °C, Zusammensetzung des Feeds in vol%: H_2:CO_2:Ar:N_2 = 18,5:4,6:12,8:64,1, p = 1 bar. Um die WHSV ≥ 3000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ zu erreichen, musste der Katalysator mit der Ni-freien Probe 67Mg33Al verdünnt werden, Verdünnungsfaktoren: 5 bei 3000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ und 5000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$, 10 bei 10 000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$.

Bei 350 °C (Abb. 4.12, rot) sind die H_2-Umsätze deutlich größer als bei 250 °C und der Einfluss der WHSV ist über den gesamten Messbereich zu beobachten. Die Steigerung der WHSV von 1100 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ auf 5000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ verringert den H_2-Umsatz um 30 %. Dieser nimmt um weitere 20 % ab, wenn die WHSV auf 10 000 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ erhöht wird.

Alle folgenden Untersuchungen wurden mit einer WHSV von 1100 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$ durchgeführt. Einerseits ist damit gewährleistet, dass der für die gewählte Zusammensetzung des Feeds benötigte CO_2-Fluss nicht an der unteren Betriebsgrenze des MFC liegt, wodurch starke Schwankungen des CO_2-Flusses minimiert werden. Andererseits ist so keine Verdünnung der nickelbeladenen Katalysatoren mit einem Inertmaterial notwendig, wodurch Einflüsse durch eine inhomogene Verteilung des Katalysators im Katalysatorbett vermieden werden.

Einfluss von Temperatur und Nickelgehalt auf die katalytische Aktivität

Die CO_2-Methanisierung an den (Mg,Al)O_x-geträgerten Nickelkatalysatoren wurde im Temperaturbereich von 210 °C bis 400 °C und mit einem H_2:CO_2-Verhältnis im Feedgas von 4:1 untersucht. Vor jeder Messung wurden die Katalysatoren *in situ* bei 900 °C in einem Gemisch von 10 vol% H_2 in N_2 reduziert. Vor den eigentlichen Experimenten wurden die Katalysatoren für 13 Stunden bei 250 °C unter denselben Reaktionsbedingungen konditioniert. Etwaige Aktivierungsphänomene, z. B. Veränderungen in der Katalysatormorphologie, die den H_2-Umsatz beeinflussen können, werden damit ausgeschlossen. Während dieser Vorbehandlung blieb der H_2-Umsatz bei allen Proben konstant und konnte im Verlauf der temperaturabhängigen Methanisierungsexperimente reproduziert werden (Abb. A.7, S. 114). Dies deutet darauf hin, dass die (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren unter den verwendeten Reaktionsbedingungen weder durch Sinterung der Nickelpartikel noch durch Verkokung deaktiviert werden. In Kapitel 4.2.3 (S. 101) wird darauf genauer eingegangen.

Unter den gewählten Reaktionsparametern ergibt sich für den H_2-Umsatz eine sigmoidale Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 4.13). Im Temperaturbereich bis 240 °C nimmt der H_2-Umsatz nur geringfügig zu und steigt danach bis 310 °C (50 mol% Ni, schwarz) bzw. 350 °C (20 mol% Ni, rot; 10 mol% Ni, blau; 5 mol% Ni, grün) annähernd linear an. Bei 400 °C ist der H_2-Umsatz für alle untersuchten Nickelbeladungen gleich und entspricht darüber hinaus dem Wert im thermodynamischen Gleichgewicht (gestrichelte Linie). Die Methanisierungsreaktion ist an diesem Punkt also thermodynamisch determiniert. Erwartungsgemäß zeigt der Ni-reichste Katalysator mit 50 mol% Ni die höchste katalytische Aktivität bezüglich der CO_2-Methanisierung und erreicht bei 350 °C einen maximalen H_2-Umsatz von (82 ± 1) %. Erstaunlicherweise können bei Nickelbeladungen zwischen 20 mol% und 5 mol% über den gesamten Temperaturbereich keine Unterschiede hinsichtlich der katalytischen Aktivität festgestellt werden.

Eine Vergleichsmessung mit der Ni-freien Probe 67Mg33Al (orange) unter denselben Reaktionsbedingungen zeigt keinen H_2-Umsatz, d. h. das Trägermaterial allein ist katalytisch inaktiv. Demnach ist davon auszugehen, dass die metallischen Nickelpartikel essentiell für die Methanisierungsreaktion sind.

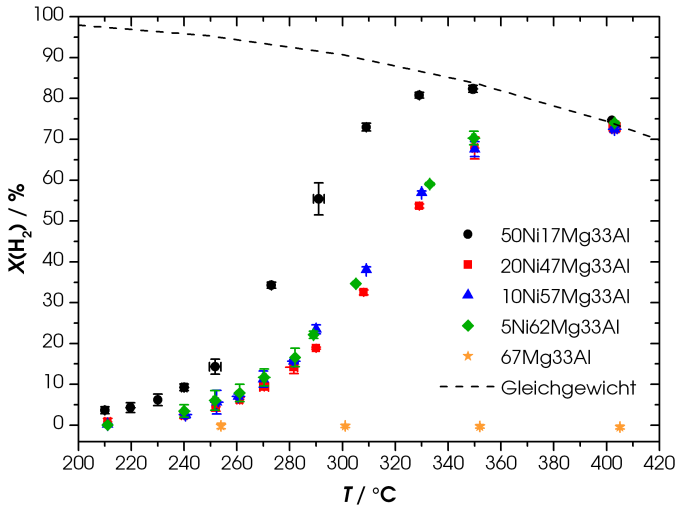


Abb. 4.13: H_2-Umsätze der CO_2-Methanisierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur der *in situ* reduzierten Katalysatoren: ● 50Ni17Mg33Al, ■ 20Ni47Mg33Al, ▲ 10Ni57Mg33Al, ♦ 5Ni62Mg33Al, ★ 67Mg33Al, Zusammensetzung des Feeds in vol%: H_2:CO_2:Ar:N_2 = 18,5:4,6:12,8:64,1, p = 1 bar, WHSV = 1100 mL $(g_{Kat,calc}\ min)^{-1}$. Die angegebenen Fehler entsprechen der maximalen Schwankung der gemessenen Werte. Zum Vergleich sind die Umsätze im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt (- - -).

Die Ergebnisse der Methanisierungsexperimente stehen in Einklang mit den Oberflächeneigenschaften der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren (Kapitel 3.5.2, S. 60). Der höhere H_2-Umsatz des Katalysators mit 50 mol% Ni kann einerseits damit begründet werden, dass dieser eine mehr als doppelt so große aktive Nickeloberfläche wie die übrigen Proben besitzt (Tab. 3.8, S. 67), andererseits weist er eine wesentlich höhere Oberflächenbasizität und mehr Sorptionsstellen für CO_2 auf (Abb. 3.32, S. 68). Demgegenüber unterscheiden sich die Katalysatoren mit Nickelgehalten $\leq$ 20 mol% in ihren Oberfächeneigenschaften nur unwesentlich voneinander, weshalb sie sehr wahrscheinlich die gleichen H_2-Umsätze liefern.

Es kann davon ausgegangen werden, dass an der Oberfläche des Ni-reichsten Katalysators sowohl mehr H_2- als auch mehr CO_2-Moleküle aktiviert werden können, woraus vermutlich der höhere Umsatz resultiert. Ob dies nur der wesentlich größeren aktiven Nickeloberfläche sowie der höheren Oberflächenbasizität geschuldet ist oder ob die CO_2-Methanisierung an diesem Katalysator einem anderen Mechanismus als an den Ni-ärmeren Katalysatoren folgt, ist an dieser Stelle nicht zu klären.

Aktivierungsenergien der CO_2-Methanisierung

Einen Anhaltspunkt darüber, ob sich die zwei Katalysatorklassen (50 mol% vs. $\leq$ 20 mol% Ni) hinsichtlich des Reaktionsmechanismus unterscheiden, geben die scheinbaren Aktivierungsenergien. Zur Ermittlung dieser Daten ist es zweckmäßig, dass der Reaktor im *dif-*

ferentiellen Modus arbeitet. In diesem Betriebsmodus sind die Konzentrationgradienten entlang des Katalysatorbetts vernachlässigbar, d. h. die Reaktionsrate kann an jeder Stelle des Katalysatorbetts als konstant angenommen werden. Dieser Zustand wird bei einem Festbett-Rohrreaktor erreicht, wenn die Umsätze gering sind, da sich in diesem Fall die Konzentrationen der Reaktanten am Reaktorausgang und am Reaktoreingang nur wenig unterscheiden. Die vorliegenden Ergebnisse erfüllen diese Bedingungen im unteren Temperaturbereich.

Die scheinbaren Aktivierungsenergien wurden mithilfe von ARRHENIUS-Plots (Abb. 4.14) bestimmt. Hierfür wurden die Daten im Umsatzbereich von 5 % bis 15 % gewählt, da so gewährleistet ist, dass einerseits der H_2-Gehalt mittels GC hinreichend genau bestimmt werden kann und andererseits der Reaktor im differentiellen Modus arbeitet. Die einzelnen Datenpunkte sind in Tab. B.3 (S. 116) in Anhang B.3 aufgelistet.

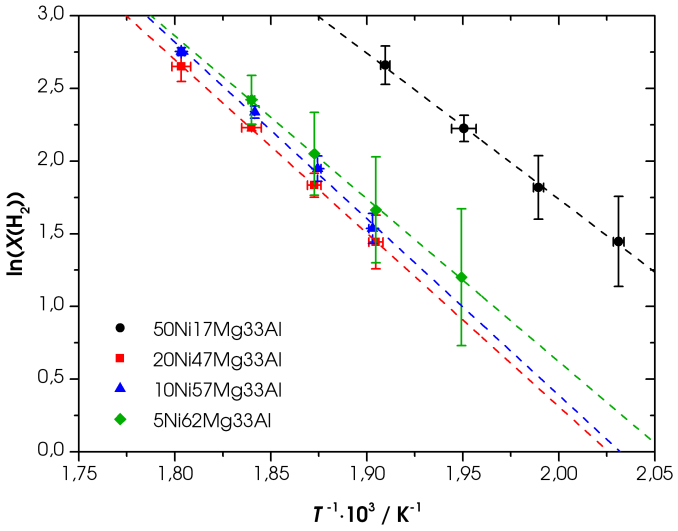


Abb. 4.14: ARRHENIUS-Plots zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien aus den katalytischen Messungen im Umsatzbereich zwischen 5 % und 15 %: ● 50Ni17Mg33Al, ■ 20Ni47Mg33Al, ▲ 10Ni57Mg33Al, ♦ 5Ni62Mg33Al. Die angegebenen Fehler entsprechen der maximalen Schwankung der gemessenen Werte.

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass die resultierenden scheinbaren Aktivierungsenergien (Tab. 4.3) im Bereich bereits publizierter Daten für andere Katalysatoren [25, 52, 65, 79, 166–168], z. B. Ni/Al_2O_3 und Ni/SiO_2, liegen und damit als sinnvoll zu erachten sind. Die Ergebnisse sind teilweise mit einem erheblichen Fehler behaftet, da die einzelnen Messwerte vor allem bei geringen Umsätzen z. T. stark schwanken (vgl. Abb. D.1, S. 123). Im Rahmen dieser Fehler sind die scheinbaren Aktivierungsenergien der CO_2-Methanisierung an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren nahezu identisch. Die Reaktionsmechanismen, falls sie sich überhaupt hinsichtlich der Intermediate und/oder des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts voneinander unterscheiden, zeigen vernachlässigbare energetische Differenzen. Der höhere Umsatz des Katalysators mit 50 mol% Nickel wird also sehr wahr-

scheinlich durch die größere aktive Nickeloberfläche (Tab. 3.8, S. 67) sowie das höhere Adsorptionsvermögen für CO_2 (Abb. 3.32, S. 68) hervorgerufen. Dies ist auch dahingehend naheliegend, da die Katalysatoren mit Nickelgehalten ≤ 20 mol%, die sehr ähnliche Oberflächeneigenschaften bezüglich der Aktivierungszentren von H_2 und CO_2 zeigen, auch gleiche Umsätze liefern.

Tab. 4.3: Scheinbare Aktivierungsenergien der CO_2-Methanisierung an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren, die aus den Anstiegen (Tab. B.4, S. 117) der ARRHENIUS-Plots (Abb. 4.14) ermittelt wurden. Die angegebenen Fehler resultieren aus der gemittelten Schwankung der einzelnen Datenpunkte des ARRHENIUS-Plots des jeweiligen Katalysators. Zum Vergleich sind zusätzlich Literaturdaten dargestellt.

Katalysator	E_A / kJ mol^{-1}	**Temperaturbereich**	**Quelle**
50Ni17Mg33Al	84 ± 9	(220-250) °C	diese Arbeit
20Ni47Mg33Al	99 ± 5	(250-280) °C	diese Arbeit
10Ni57Mg33Al	101 ± 4	(240-270) °C	diese Arbeit
5Ni62Mg33Al	93 ± 19	(240-270) °C	diese Arbeit
Ni/Al_2O_3	75	(270-390) °C	[52]
Ni/Al_2O_3	80	(220-300) °C	[25]
$Ni/La{-}Al_2O_3$	80	(220-250) °C	[65]
Ni/Al_2O_3	83 ± 3	(240-300) °C	[79]
Ni/Al_2O_3	106	(200-230) °C	[166]
Ni/SiO_2	94	(230-330) °C	[167]
Ni(100)	89	(160-440) °C	[168]

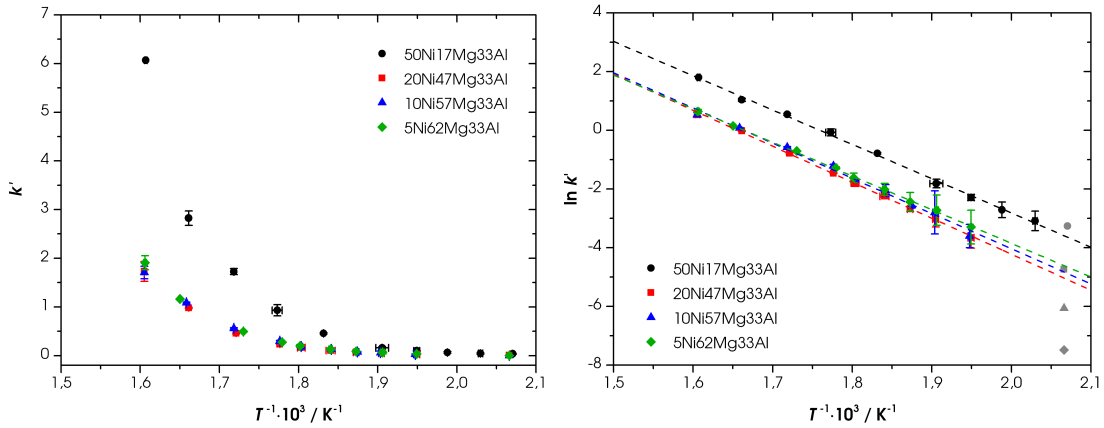
Sind die eingesetzte Katalysatormasse und die Raumgeschwindigkeit (WHSV) konstant, wie es bei den durchgeführten katalytischen Messungen der Fall ist, ist eine formalkinetische Auswertung durch die Wahl einer geeigneten Geschwindigkeitsgleichung möglich. So können Aussagen über die Energetik der Reaktion an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren getroffen werden, jedoch keine über den Mechanismus selbst. Die vorliegenden Ergebnisse lassen keine Rückschlüsse auf die Reaktionsordnungen der beteiligten Komponenten zu, sodass vereinfacht eine Reaktion 1. Ordnung angenommen wird. Außerdem ist die CO_2-Methanisierung prinzipiell umkehrbar (Dampfreformierung). Unter der Annahme, dass es sich bei der CO_2-Methanisierung um eine reversible Reaktion 1. Ordnung handelt, lautet der kinetische Ansatz

$$\ln\left(\frac{p_{\mathrm{eq}}(CH_4)}{p_{\mathrm{eq}}(CH_4) - p_t(CH_4)}\right) = (k_1 + k_{-1}) \cdot t \tag{4.5}$$

mit $p_{\mathrm{eq}}(CH_4)$... Partialdruck von CH_4 im thermodynamischen Gleichgewicht
$p_t(CH_4)$... Partialdruck von CH_4 zum Zeitpunkt t

k_1 … Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion
k_{-1} … Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion
t … Verweilzeit, entspricht der reziproken WHSV

Basierend auf den experimentellen Daten kann das Produkt $(k_1 + k_{-1}) \cdot t$ in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Da die WHSV respektive deren Kehrwert, die Verweilzeit t, bei allen Versuchen gleich war, kann $(k_1 + k_{-1}) \cdot t$ als Pseudogeschwindigkeitskonstante k' formuliert werden. Aus diesen Resultaten (Abb. 4.15a) ist erneut ersichtlich, dass sich die Aktivität des Katalysators mit 50 mol% (schwarz) deutlich von jener der Ni-ärmeren (20 mol% Ni, rot; 10 mol% Ni, blau; 5 mol% Ni, grün) unterscheidet.



(a) Temperaturabhängigkeit der Pseudogeschwindigkeitskonstante k'.

(b) ARRHENIUS-Plot.

Abb. 4.15: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung der Methanisierungsexperimente unter der Annahme, dass es sich um eine reversible Reaktion 1. Ordnung handelt: ● 50Ni17Mg33Al, ■ 20Ni47Mg33Al, ▲ 10Ni57Mg33Al, ◆ 5Ni62Mg33Al. Die angegebenen Fehler entsprechen der maximalen Schwankung der gemessenen Werte. Die grauen Punkte in Teilabbildung (b) wurden nicht für die lineare Regression verwendet.

Auch bei diesem Ansatz kann die Aktivierungsenergie über die ARRHENIUS-Gleichung

$$\ln k' = \frac{E_A}{R \cdot T} + C \tag{4.6}$$

mit R … universelle Gaskonstante (8,314 J (mol K)$^{-1}$)
T … Temperatur (K)
C … Konstante

ermittelt werden. Erstaunlicherweise ist der lineare Zusammenhang bei allen Katalysatoren über einen sehr weiten Temperaturbereich erfüllt (Abb. 4.15b). Daraus kann geschluss-

folgert werden, dass die CO_2-Methanisierung im untersuchten Temperaturbereich von 220 °C bis 350 °C wahrscheinlich demselben Mechanismus folgt.

Die resultierenden Aktivierungsenergien (Tab. 4.4) zeigen keine Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung. Im Rahmen des experimentellen Fehlers unterscheiden sie sich auch kaum von denen aus den ARRHENIUS-Plots der H_2-Umsätze (Tab. 4.3). Wird angenommen, dass der Reaktionsmechanismus bei allen Nickelbeladungen einheitlich ist, kann eine gemittelte Aktivierungsenergie von (99 ± 15) kJ mol^{-1} angegeben werden. Durch eine lineare Regression, bei der dieser Wert als Anstieg festgelegt wird, kann die Konstante C bestimmt werden, deren Potenz e^C ls Häufigkeitsfaktor oder relative Anzahl aktiver Zentren zu interpretieren ist. In den Ergebnissen (Tab. 4.4) spiegeln sich die Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren wider (vgl. Kapitel 3.5.2, S. 60), da der Ni-reichste Katalysator deutlich mehr aktive Zentren als die Katalysatoren mit Ni-Beladungen ≤ 20 mol% aufweist. Dies unterstreicht die geschilderten Zusammenhänge zwischen der Methanisierungsaktivität und den Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren.

Tab. 4.4: Aktivierungsenergien aus der formalkinetischen Auswertung der Methanisierungsexperimente unter der Annahme, dass es sich bei der CO_2-Methanisierung um eine reversible Reaktion 1. Ordnung handelt. Die angegebenen Fehler resultieren aus der gemittelten Schwankung der einzelnen Datenpunkte (Tab. B.6, S. 118) des ARRHENIUS-Plots (Abb. 4.15b) des jeweiligen Katalysators. Zur Ermittlung der Konstante C wurde eine lineare Regression der ARRHENIUS-Plots durchgeführt, bei der die gemittelte Aktivierungsenergie als Anstieg festgelegt wurde. Der Fehler der gemittelten Aktivierungsenergie entspricht dem maximalen prozentualen Fehler der Einzelwerte.

	50Ni17Mg33Al	**20Ni47Mg33Al**	**10Ni57Mg33Al**	**5Ni62Mg33Al**
E_A / kJ mol^{-1}	97 ± 7	102 ± 15	100 ± 10	95 ± 10
		Mittelwert: (99 ± 15) kJ mol^{-1}		
C / a. u.	20,9	19,6	19,7	19,8
e^C	$1,1 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^8$

Obwohl der detaillierte Mechanismus der CO_2-Methanisierung an den (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren im Verborgenen bleibt, soll an dieser Stelle mithilfe von Literaturdaten die Rolle der CO_2-Adsorbate diskutiert sowie Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gezogen werden. CO_2 kann entweder dissoziativ an den metallischen Nickelzentren (Abb. 2.6a, S. 12) oder in Form von Carbonat-Spezies am Trägeroxid (assoziativ, Abb. 2.6b, S. 12) aktiviert werden [34, 38, 70] (vgl. Kapitel 2.1.3, S. 11), wobei im letzteren Fall LEWIS-basische Zentren an der Katalysatoroberfläche vorhanden sein müssen. Die DRIFTS-Messungen unter CO_2-Atmosphäre (Abb. 3.33, S. 71) zeigten, dass CO_2 an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren in Form von Hydrogencarbonat sowie bi- und monodentaten Carbonaten gebunden wird. Da das Trägeroxid sehr wahrscheinlich an der CO_2-Aktivierung beteiligt ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Methanisierungsreaktion im vorliegenden Fall dem assoziativen Mechanismus folgt. Die Hydrogencarbonat-Spezies

spielen dabei wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle, da diese bei Temperaturen oberhalb von 200 °C, wo die Reaktion beginnt (Abb. 4.13, S. 91), bereits von der Oberfläche verschwunden sind. Überdies belegten DFT-Berechnungen an einem Ni/Al_2O_3-Katalysator [75], dass der assoziative Mechanismus sowohl kinetisch als auch thermodynamisch bevorzugt ist, wenn die Oberfläche keine Hydroxylgruppen aufweist, an denen sich Hydrogencarbonat-Spezies bilden.

Kinetische Studien an verschiedenen geträgerten Nickel- [52, 169] und Rutheniumkatalysatoren [170, 171] zeigten, dass die Methanbildung im Wesentlichen vom H_2-Partialdruck abhängt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist demzufolge die Hydrierung der CO_2- bzw. CO-basierten Intermediate (z. B. Formyl, CHO_{ads}), unabhängig davon, ob die Methanisierung dem dissoziativen oder assoziativen Mechanismus folgt. Da die scheinbare Aktivierungsenergie aus der CO_2-Umsatzrate zwischen 220 °C und 265 °C an einem $Ni/Ni_xMg_{1-x}O$-Katalysator von 95,9 kJ mol^{-1} [169] sehr gut mit den vorliegenden Resultaten übereinstimmt, ist die Hydrierung der Oberflächencarbonate vermutlich auch bei den $Ni/(Mg,Al)O_x$-Katalysatoren geschwindigkeitsbestimmend.

4.2.2 *Post-mortem*-Untersuchungen der Katalysatoren

Ob und in welchem Maße sich die Katalysatoren während der CO_2-Methanisierung verändern bzw. ob sich kohlenstoffhaltige Ablagerungen bilden, wurde anhand von XRD-, TEM- und STEM/EDX- sowie TG/DSC-MS-Messungen untersucht.

Die Diffraktogramme der Katalysatoren nach den katalytischen Messungen (Abb. 4.16, schwarze Diffraktogramme) unterscheiden sich nicht von denen der reduzierten Proben (graue Diffraktogramme). Alle nickelhaltigen Katalysatoren (Abb. 4.16, A-D) zeigen die Reflexe von metallischem Nickel (Abb. 4.16, graue Referenz), die hinsichtlich der Partikelgröße ausgewertet wurden (Tab. 4.5). Es ergibt sich ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Nickelbeladung wie für die reduzierten Katalysatoren (Abb. 3.24, S. 56), wobei jedoch die Nickelpartikel des Katalysator mit 20 mol% Ni hier größer sind als die des Katalysators mit 50 mol% Ni. Der Vergleich mit der Partikelgröße vor der katalytischen Messung weist darauf hin, dass die Nickelpartikel des Katalysators mit 20 mol% Ni leicht sintern. Dennoch zeigen die Daten in Tab. 4.5, dass die Nickelpartikel der (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren grundsätzlich nicht zur Sinterung neigen. Die Sinterresistenz ist höchstwahrscheinlich auf die Stabilisierung durch bzw. die Wechselwirkung mit der oxidischen Matrix zurückzuführen.

Die Matrix enthält in allen Proben ein Spinell-artiges Oxid (Abb. 4.16, orange Referenz). Inwieweit diese Phase reines $MgAl_2O_4$ ist oder ob anteilig Ni^{2+}-Ionen eingebaut sind, geht aus den Diffraktogrammen nicht hervor. Ist die Nickelbeladung ≤ 20 mol%, tritt daneben eine oxidische Phase mit Periclas-Struktur auf (Abb. 4.16, rote Referenz). Wie es bereits für die reduzierten Proben diskutiert wurde (Kapitel 3.5.1, S. 55), handelt es sich hierbei sehr

wahrscheinlich um MgO.

Keines der Diffraktogramme zeigt Reflexe, die auf eine kristalline, kohlenstoffhaltige Phase, z. B. Kohlenstofffasern oder graphitischer Kohlenstoff, hindeuten. Auch wenn mit dieser Methode keine amorphen Filme an der Oberfläche der Katalysatoren detektiert werden können, kann eine starke Verkokung der Katalysatoren an dieser Stelle ausgeschlossen werden.

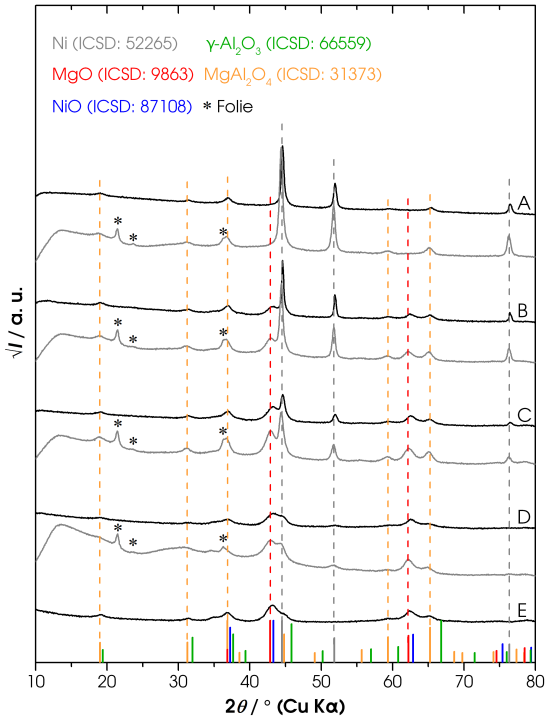


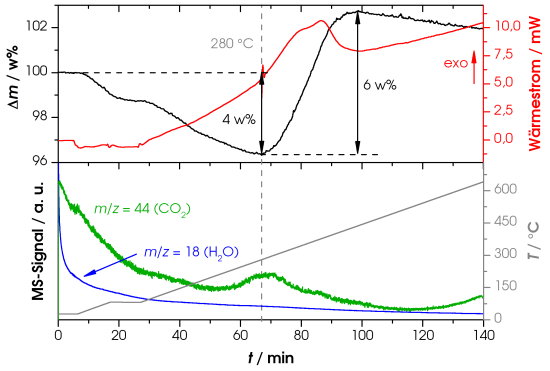
Abb. 4.16: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Katalysatoren nach den Methanisierungsexperimenten (schwarz) mit denen der reduzierten Proben (a), A) 50Ni17Mg33Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10Ni57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al, E) 67Mg33Al.

Die verschiedenen Kohlenstoffspezies, die zur Verkokung von Nickelkatalysatoren führen, unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kristiallinität, Stabilität und Reaktivität. Dadurch zersetzen sie sich in O_2- [105, 151] oder H_2-haltiger [29] Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen zwischen 200 °C und 850 °C. So ist es möglich, die Katalysatoren mittels TG/DSC-MS-Messungen in verschiedenen Atmosphären auch bezüglich amorpher Kohlenstoffablagerungen zu analysieren.

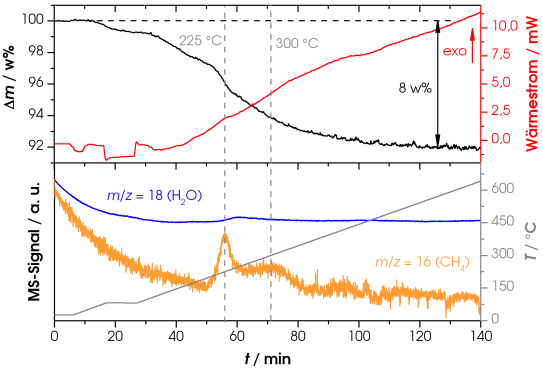
Beispielhaft wurde der Katalysator mit 50 mol% Ni nach den Methanisierungsexperimenten bei 210 °C bis 400 °C untersucht (Abb. 4.17), da hier aufgrund der hohen Nickelbeladung eine Verkokung am wahrscheinlichsten ist. In O_2-haltiger Atmosphäre (Abb. 4.17a) nimmt die Masse der Probe zunächst bis 280 °C ab und steigt dann rapide bis 420 °C an. Diese Massezunahme wird durch die Reoxidation der metallischen Nickelpartikel [105] hervorgerufen, was sich auch in einem deutlichen exothermen Effekt (rote Kurve) äußert.

Tab. 4.5: Durchmesser der Nickelpartikel in den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren nach den Methanisierungsexperimenten ($d_{P,nkT}$) und den reduzierten Katalysatoren ($d_{P,red}$). Die Partikelgrößen wurden mithilfe der Nickelreflexe in den Diffraktogrammen (nkT: Abb. 4.16, red: Abb. 3.23, S. 55) ermittelt. Das Vorgehen ist in Anhang C (S. 119) beschrieben. Für jeden Katalysator wurden mehrere katalytische Tests mit anschließender Kristallitgrößenbestimmung durchgeführt. Die Angabe für $d_{P,nkT}$ ist der Mittelwert der Einzelbestimmungen (Anhang C, Tab. C.1, S. 120), als Fehler wurde der größte Fehler der Einzelbestimmungen angegeben. Die Fehler für $d_{P,red}$ entsprechen 10 % des angegebenen Werts.

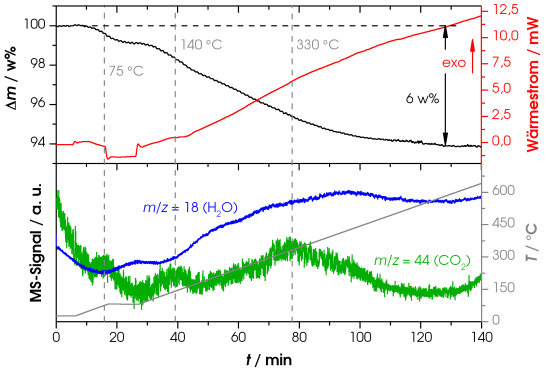
Probe	$\mathbf{d_{P,nkT}}$ **/ nm**	$\mathbf{d_{P,red}}$ **/ nm**
50Ni17Mg33Al	26,7 ± 2,8	27,2 ± 2,7
20Ni47Mg33Al	32,0 ± 3,4	27,9 ± 2,8
10Ni57Mg33Al	14,9 ± 1,5	17,2 ± 1,7
5Ni62Mg33Al	9,3 ± 1,1	8,4 ± 0,8



(a) 20 vol% O_2 in Argon.



(b) 10 vol% H_2 in Argon.



(c) Argon.

Abb. 4.17: Thermogramme der TG/DSC-MS-Analysen des Katalysators 50Ni17Mg33Al nach Methanisierungsexperimenten zwischen 210 °C und 400 °C. Die Messungen wurden in verschiedenen Atmosphären durchgeführt.

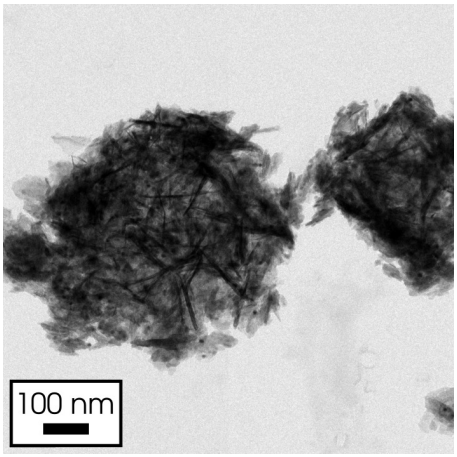
Daneben kann zwischen 240 °C und 350 °C CO_2 im Abgas detektiert werden (grüne Kurve), was auf die Oxidation kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen zurückzuführen sein könnte. Der Vergleich mit einer Messung in reinem Argon (Abb. 4.17c) zeigt jedoch, dass der Katalysator in diesem Temperaturbereich auch ohne Reaktivgas CO_2 abgibt. Da die Probe nach der katalytischen Messung an Luft gelagert wurde, ist es denkbar, dass sich carbonathaltige Verunreinigungen gebildet haben, die sich bei der TG/DSC-Messung thermisch zersetzen. In H_2-haltiger Atmosphäre (Abb. 4.17b) reagiert das freigesetzte CO_2 mittels des Katalysators zu CH_4 (orange Kurve).

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass sich an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren unter Methanisierungsbedingungen sehr wahrscheinlich keine amorphen Kohlenstofffilme bilden. Da auch mit dieser Methode keine Hinweise auf andere Kohlenstoffablagerungen gefunden wurden, kann die obige Aussage über die Verkokungsresistenz der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren bekräftigt werden.

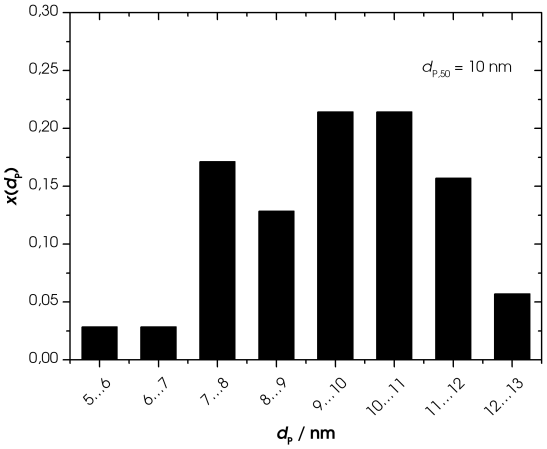
TEM-Untersuchungen sollen die Rückschlüsse hinsichtlich der Sinter- und Verkokungsresistenz der HTL-basierten Katalysatoren ergänzen. In der TEM-Aufnahme des Katalysators mit 5 mol% Nickel nach den Methanisierungsexperimenten (Abb. 4.18a) sind kleine sphärische Partikel erkennbar. Hierbei handelt es sich um metallisches Nickel (Abb. 4.18c, oben Mitte), das sehr gut in der oxidischen Matrix verteilt ist. Der Hauptanteil der Nickelpartikel weist einen Durchmesser zwischen 7 nm und 12 nm auf. Die mittlere Partikelgröße von 10 nm stimmt gut mit jener überein, die aus dem Diffraktogramm ermittelt wurde (Tab. 4.5), welche einen Querschnitt aller Nickelpartikel der Probe abbildet.

Daneben treten viele längliche, faserartige Partikel auf. Entlang dieser Fasern kann eine leichte Häufung von Magnesium (Abb. 4.18c, oben rechts), Aluminium (Abb. 4.18c, unten links) und Sauerstoff (Abb. 4.18c, unten Mitte) beobachtet werden, sodass es sich hierbei um ein (Mg,Al)-Oxid handelt. Die Morphologie dieser Phase hat ihren Ursprung sehr wahrscheinlich in den rosettenartigen Aggregaten des HTL-Precursors (Abb. 3.11a, S. 36). Kohlenstoff ist im gesamten Bereich des EDX-Mappings gleichmäßig verteilt und es können keine Anhäufungen, z. B. im Bereich der Nickelpartikel, beobachtet werden. Das Kohlenstoffsignal wird demzufolge durch kohlenstoffhaltige Verunreinigungen an der Oberfläche hervorgerufen, die bei jeder Probe auftreten.

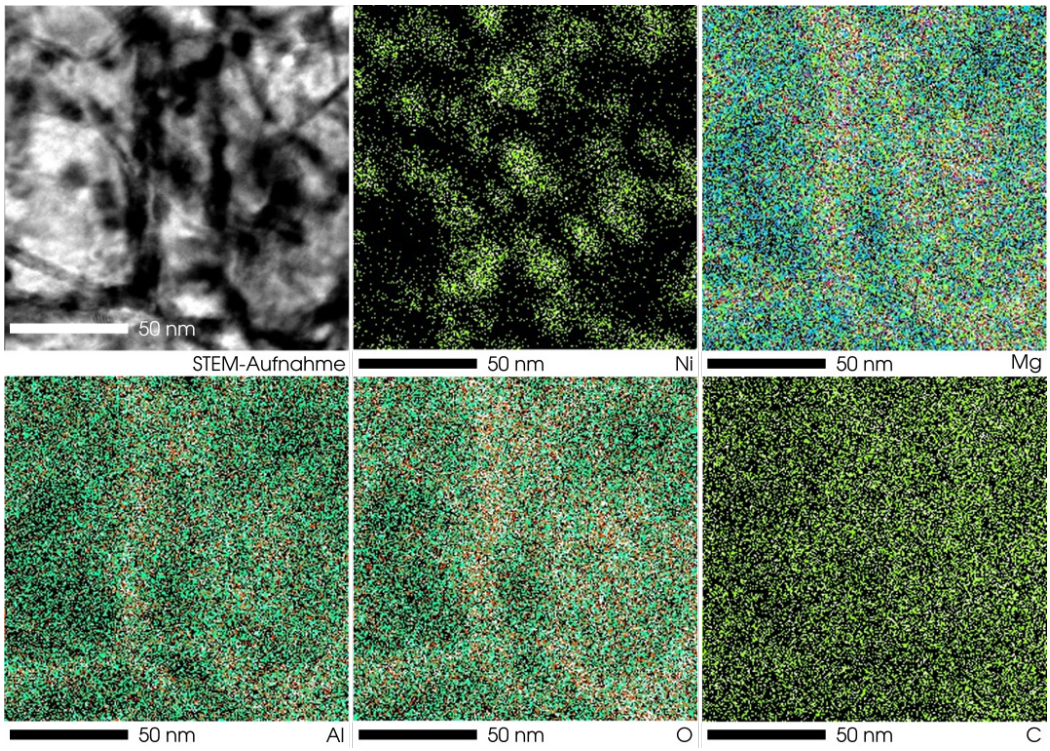
Die TEM- und STEM/EDX-Messungen bestätigen sowohl optisch (Abb. 4.18a) als auch anhand des C-Gehalts (Abb. 4.18c, unten rechts), dass der Katalysator mit 5 mol% Ni während der CO_2-Methanisierung zwischen 210 °C und 400 °C weder sintert noch verkokt.



(a) TEM-Aufnahme.



(b) Partikelgrößenverteilung.

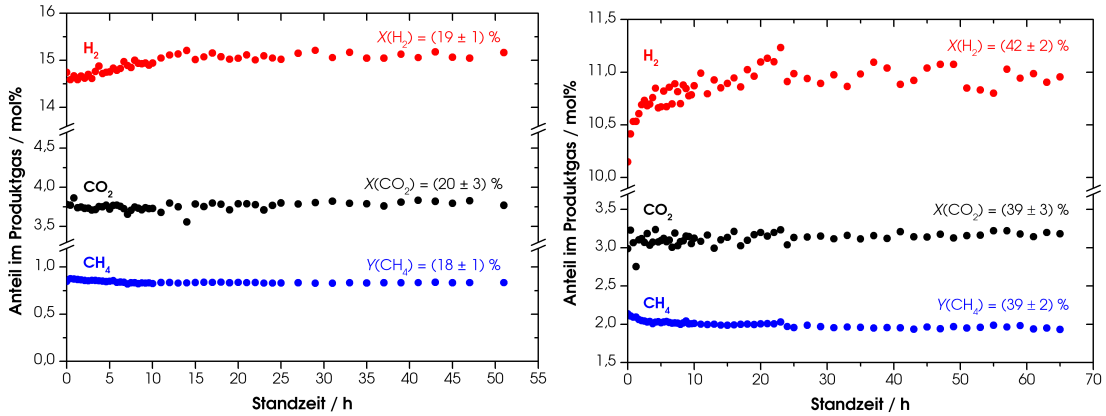


(c) STEM-Aufnahme und EDX-Mapping von Ni, Mg, Al, O und C.

Abb. 4.18: TEM- und STEM/EDX-Aufnahmen sowie Größenverteilung der Nickelpartikel des Katalysators mit 5 mol% Ni nach den Methanisierungsexperimenten bei 210 °C bis 400 °C.

4.2.3 Langzeitstabilität

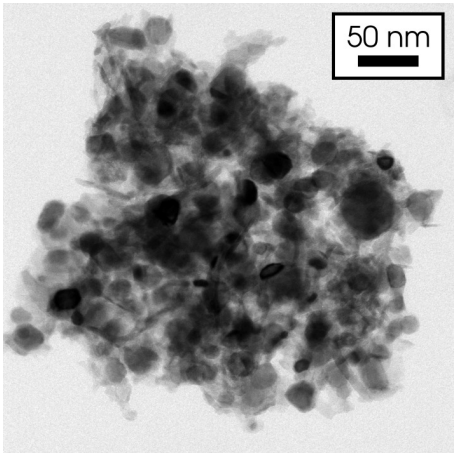
Die *Post-mortem*-Analysen haben gezeigt, dass sich die Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren während der CO_2-Methanisierung zwischen 210 °C und 400 °C nicht signifikant verändern. Am Beispiel der Katalysatoren mit 50 mol% Ni und 20 mol% Ni wurde die Langzeitstabilität unter Methanisierungsbedingungen bei 255 °C (50 mol%, Abb. 4.19a) bzw. bei 310 °C (20 mol%, Abb. 4.19b) untersucht. Während der ersten zehn Stunden kann bei beiden Experimenten ein leichter Anstieg des H_2-Gehalts bzw. ein leichter Abfall des CH_4-Gehalts im Abgas fest gestellt werden. Welche Vorgänge hierzu führen und inwieweit sich der Katalysator dabei verändert, konnte nicht festgestellt werden. Nach diesen zehn Stunden bleibt die katalytische Aktivität beider Katalysatoren bis zum Ende des Langzeittests konstant. Dies lässt den Schluss zu, dass die (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren selbst nach 50 Stunden (50 mol%) bzw. 65 Stunden (20 mol%) weder durch Verkokung noch durch Sinterung der Nickelpartikel desaktivieren.



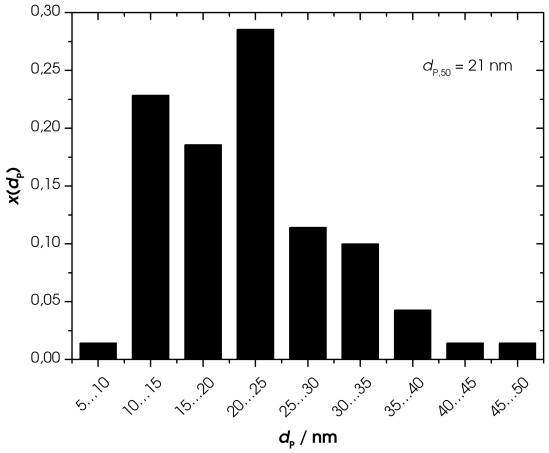
(a) 50Ni17Mg33Al bei 255 °C. **(b)** 20Ni47Mg33Al bei 310 °C.

Abb. 4.19: Anteile von CO_2, H_2 und CH_4 im Produktgas in Abhängigkeit von der Standzeit der Katalysatoren, Anteile der Reaktanten im Eduktgas: $x_0(CO_2) = 4{,}6$ mol%, $x_0(H_2) = 18{,}5$ mol%. Die Katalysatoren wurden vor der Messung *in situ* bei 900 °C in einem Gemisch von 10 vol% H_2 in N_2 reduziert. Die CO_2- und H_2-Umsätze und die CH_4-Ausbeuten wurden aus den Anteilen im Produktgas nach zehn Stunden bis zum Ende des Experiments berechnet. Die angegebenen Fehler entsprechen der maximalen Schwankung der gemessenen Werte.

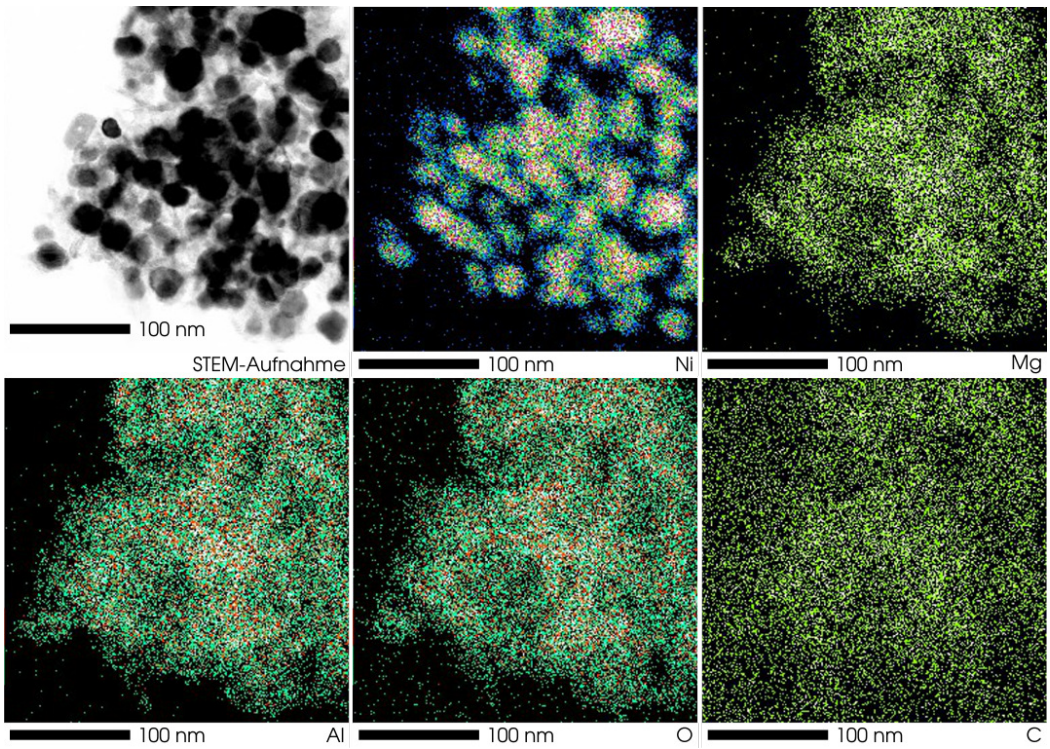
Der Katalysator mit 50 mol% Ni wurde nach dem Langzeitexperiment mittels TEM und STEM/EDX (Abb. 4.20) untersucht. In der TEM-Aufnahme (Abb. 4.20a) sind viele sphärische Partikel erkennbar, wobei der Hauptanteil einen Durchmesser zwischen 10 nm und 35 nm (Abb. 4.20b) hat. Im EDX-Mapping (Abb. 4.20c) eines Ausschnitts des in Abb. 4.20a gezeigten Agglomerats ist deutlich erkennbar, dass es sich hierbei um Nickelpartikel handelt, die in einem (Mg,Al)-Oxid einbettet sind. Kohlenstoff (Abb. 4.20c, unten rechts) tritt im gesamten Messbereich auf. Dabei ist festzustellen, dass im Bereich, wo sich die Probe befindet, der C-Gehalt leicht erhöht ist. Da diese Probe ca. eine Stunde nach dem Einbrin-



(a) TEM-Aufnahme.



(b) Partikelgrößenverteilung.



(c) STEM-Aufnahme und EDX-Mapping von Ni, Mg, Al, O und C.

Abb. 4.20: TEM- und STEM/EDX-Aufnahmen sowie Größenverteilung der Nickelpartikel des Katalysators mit 50 mol% Ni nach 50 h unter Methanisierungsbedingungen bei 255 °C.

gen in das Mikroskop vermessen wurde, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um kohlenstoffhaltige Verunreinigungen aus der Luft handelt, die durch das Vakuum nicht von der Oberfläche entfernt werden konnten.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen desselben Katalysators nach der Reduktion bei 900 °C (Abb. 3.26, S. 59) zeigt, dass sowohl die Morphologie als auch die mittleren Partikelgrößen (21 nm (nach Langzeittest) vs. 25 nm (reduziert)) sehr ähnlich sind. Dies belegt, dass der Katalysator mit einem Nickelgehalt von 50 mol% selbst nach 50 Stunden unter Methanisierungsbedingungen stabil gegenüber Sinterung und Verkokung ist. Weitere Resultate der vorliegenden Arbeit, u. a. die Langzeitstabilität des Katalysators mit 20 mol% Ni bei 310 °C (Abb. 4.19b) und die TEM- bzw. STEM/EDX-Aufnahmen des Katalysators mit 5 mol% Ni nach der Reaktion (Abb. 4.18), deuten darauf hin, dass dies mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit für alle untersuchten Katalysatoren gilt.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der CO_2-Methanisierung an (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcit-basierten Katalysatoren in Abhängigkeit vom Nickelgehalt. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf dem Zusammenhang zwischen den Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren und deren katalytischer Aktivität.

Es wurden Precursoren mit einem M^{2+}:Al^{3+}-Verhältnis von 2:1 und Nickelgehalten von 0 mol%, 5 mol%, 10 mol%, 20 mol% und 50 mol% hergestellt. Die Synthese erfolgte über eine pH-Wert-kontrollierte Cofällung in einer manuell gesteuerten Titrationsapparatur. Am Beispiel des Precursors mit 50 mol% Ni konnte röntgenographisch und optisch (REM) belegt werden, dass es sich um Hydrotalcit-artige (*engl.* hydrotalcite-like, HTL) Materialien handelt. Die HTL zersetzen sich zweistufig durch Dehydratisierung des Kristallwassers, Dehydroxylierung der Brucit-artigen Schichten sowie Decarboxylierung der CO_3^{2-}-Ionen in den Zwischenschichträumen. Während der Calcinierung bei 600 °C bleibt die typische Morphologie aus rosettenartig aggregierten Plättchen erhalten. Die entstandenen Mischoxide weisen unabhängig vom Nickelgehalt BET-Oberflächen zwischen 160 $m^2\,g^{-1}$ und 200 $m^2\,g^{-1}$ auf.

Mithilfe von Literaturdaten wurde anhand der Pulverdiffraktogramme ein Modell zur qualitativen Beschreibung der Mikrostruktur der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide entwickelt. Dieses basiert auf einer Periclas-artigen Grundstruktur, in der die Ni^{2+}-, Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen die Oktaederlücken des kubischen Oxidgitters besetzen. Dabei tritt eine lokale Häufung der Metallionen auf, die zur Ausbildung von Kristalldomänen der Form $Al_y(Ni_xMg_{1-x})_{1-1,5y}O$ mit verschiedenen Zusammensetzungen führt. Ist der Nickelgehalt hoch, werden benachbarte Oktaederlücken hauptsächlich mit Ni^{2+}-Ionen besetzt, wodurch NiO-ähnliche Domänen besonders ausgeprägt sind. In oberflächennahen Bereichen der Kristallite können die Al^{3+}-Ionen thermisch angeregt in die Tetraederlücken des Oxidgitters wandern, sodass auch Spinell-ähnliche Fehlordnungen in den Mischoxiden denkbar sind.

XPS-Untersuchungen der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide haben gezeigt, dass die elektronische Umgebung der Kationen tatsächlich eher der im Spinell-Gitter entspricht. Die quantitative Auswertung der XP-Spektren konnte einen Spinell-artigen Überwuchs der Periclas-artigen Oxidpartikel zusätzlich bekräftigen.

Das Reduktionsverhalten der Mischoxide wird unmittelbar von deren Mikrostruktur bestimmt. Mit abnehmendem Nickelgehalt wächst die räumliche Distanz der Ni^{2+}-Ionen untereinander und gleichzeitig wird die Wechselwirkung mit den Mg^{2+}- und Al^{3+}-Ionen stärker. Dies führt dazu, dass die Reduktionstemperatur mit sinkender Nickelbeladung steigt. Außerdem verläuft die Reduktion nur unvollständig, wobei die Ni^{2+}-Ionen wahrscheinlich in der Spinell-artigen Phase verbleiben. Bei der Reduktion bilden sich sphärische Nickelpartikel, die homogen in der oxidischen Matrix verteilt sind. Diese enthält bei allen

Katalysatoren eine Spinell-artige Phase, bei Nickelbeladungen ≤ 20 mol% tritt zusätzlich MgO auf. Aus den Pulverdiffraktogrammen konnte die Größe der metallischen Nickelpartikel ermittelt werden, die gut mit den Ergebnissen aus den TEM-Untersuchungen übereinstimmt. Zwischen 5 mol% Ni und 20 mol% Ni nimmt die Partikelgröße linear mit der Nickelbeladung zu. Dies führt dazu, dass die aktiven Nickeloberflächen dieser Katalysatoren nahezu identisch sind. Die Nickelpartikel des Katalysators mit 50 mol% Ni sind überraschenderweise genauso groß wie die des Katalysators mit 20 mol% Ni. Die größere Anzahl von Nickelpartikeln führt beim Ni-reichsten Katalysator zu einer mehr als doppelt so großen aktiven Nickeloberfläche.

Nach der Reduktion bei 900 °C befinden sich unabhängig von der Nickelbeladung nur noch etwa 10 % der gesamten Nickelmenge an der Oberfläche der Katalysatoren. Des Weiteren sind die Oberflächen aller Katalysatoren mit einem Spinell-artigen Oxid überwachsen. Neben $MgAl_2O_4$ tritt höchstwahrscheinlich eine $Al(Ni_xMg_{1-x}Al)O_4$-Phase auf, deren Nickelgehalt zunimmt, je kleiner die Nickelbeladung ist. Dies führt dazu, dass die Oberfläche schwächer mit CO_2 wechselwirkt und die Oberflächenbasizität mit sinkendem Nickelgehalt eine fallende Tendenz zeigt. Die Oberflächen der Katalysatoren weisen hauptsächlich schwach und mittlstark LEWIS-basische Zentren auf. An diesen adsorbiert CO_2 in Form von Hydrogencarbonat sowie bidentat und monodentat gebundenem Carbonat. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich an der Oberfläche neben Hydroxylgruppen auch M^{n+}–O^{2-}-LEWIS-Säure-Base-Paare und ungesättigte O^{2-}-Ionen befinden. Beim Ni-reichsten Katalysator konnten in den DRIFT-Spektren zwei unterscheidbare monodentate Carbonatspezies identifiziert werden. Diese äußern sich in den CO_2-Desorptionskurven als zwei Peakmaxima im Temperaturbereich der Sorptionszentren mittlerer Basenstärke. Ferner treten an der Oberfläche dieses Katalysators anteilig auch stark basische Zentren auf. Aufgrund der größeren Anzahl basischer Zentren besitzt der Katalysator mit 50 mol% Ni im Vergleich zu den Ni-ärmeren ein deutlich höheres CO_2-Adsorptionsvermögen.

Für die katalytischen Messungen sollten die (Ni,Mg,Al)-Mischoxide *in situ* reduziert werden, um eine Sauerstoffkontamination der reduzierten Katalysatoren durch Luftkontakt beim Transfer in den Reaktor auszuschließen. Daher war es notwendig, dass der verwendete Ofen einer Temperatur von mindestens 900 °C standhält und bei den untersuchten Reaktionstemperaturen (210 °C-400 °C) eine isotherme Zone von mindestens 5 cm hat. Um ein isothermes Temperaturprofil im Reaktor zu erreichen, wurde in den Reaktor ein isolierender und gleichzeitig gut wärmeleitender Kern eingebaut. Hierfür wurden verschiedene Materialien getestet, von denen sich ein gesinterter Formkörper aus Bornitrid durchgesetzt hat.

Im Vorfeld der eigentlichen Methanisierungsexperimente konnte am Beispiel des Katalysators mit 20 mol% Ni belegt werden, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen weder eine externe noch eine interne Diffusionslimitierung vorliegt. Die Umsätze wer-

den daher ausschließlich von der Aktivität des Katalysator bestimmt. Die Untersuchung der Methanisierungsaktivität des Katalysators mit 50 mol% Ni bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten hat wie erwartet gezeigt, dass der Umsatz der Reaktion abnimmt, je kleiner die Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor ist.

Bei allen Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren folgen die Umsätze einer sigmoidalen Temperaturabhängigkeit und die Reaktion ist bis mindestens 350 °C kinetisch limitiert. Ab 400 °C wird der Umsatz von der Thermodynamik der Methanisierungsreaktion bestimmt. Innerhalb der Beladungsreihe ist der Ni-reichste Katalysator erwartungsgemäß am aktivsten und erreicht einen maximalen Umsatz von (82 ± 1) %. Die Katalysatoren mit Nickelbeladungen zwischen 5 mol% und 20 mol% zeigen erstaunlicherweise über den gesamten Temperaturbereich keine Unterschiede hinsichtlich der katalytischen Aktivität. Mit der Ni-freien Probe konnte unter denselben Reaktionsbedingungen keinerlei Umsatz festgestellt werden. Die metallischen Nickelpartikel spielen daher eine essentielle Rolle in der Methanisierungsreaktion an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren.

Die Auswertung der Methanisierungsexperimente im Hinblick auf die Aktivierungsenergie sollte Aufschluss darüber geben, ob die Aktivitätsunterschiede möglicherweise durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen hervorgerufen werden. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt:

1. Die Anwendung der ARRHENIUS-Gleichung auf die Umsätze im differentiellen Betriebsmodus des Reaktors.

2. Die Wahl einer passenden Geschwindigkeitsgleichung unter der Annahme, dass es sich um eine reversible Reaktion 1. Ordnung handelt.

Beide Methoden lieferten vergleichbare Ergebnisse. Im Rahmen des experimentellen Fehlers ist die Aktivierungsenergie bei allen untersuchten Katalysatoren gleich und beträgt (94 ± 19) kJ mol^{-1} für Ansatz 1 bzw. (99 ± 15) kJ mol^{-1} für Ansatz 2. Dies lässt den Schluss zu, dass die CO_2-Methanisierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen an allen Katalysatoren wahrscheinlich demselben Mechanismus folgt. Die höhere katalytische Aktivität des Ni-reichsten Katalysators wird demzufolge maßgeblich durch dessen größeres Adsorptionsvermögen für H_2 und CO_2 verursacht, was mit einer größeren Anzahl katalytisch aktiver Zentren gleichzusetzen ist.

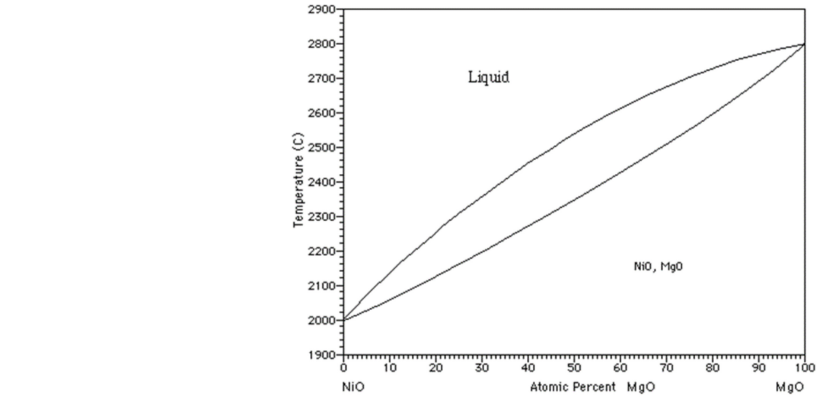
Aus den *Post-mortem*-Untersuchungen ging hervor, dass sich die Katalysatoren während der Reaktion nur unwesentlich verändern. Es konnte weder ein deutliches Wachstum der Nickelpartikel noch Kohlenstoffablagerungen festgestellt werden. Die Langzeitstabilität unter Methanisierungsbedingungen über mindestens 50 h (ca. 2 Tage) unterstreicht die hervorragende Sinter- und Verkokungsresistenz der HTL-basierten Katalysatoren.

Zukünftig sollten weitere Nickelbeladungen untersucht werden, um den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den Oberflächeneigenschaften genauer herauszuarbeiten. Die Charakterisierung des oxidischen Überwuchses der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren ist dabei besonders interessant, um die Rolle der LEWIS-basischen Zentren für die Methanisierungsaktivität näher beleuchten zu können. Mithilfe von DRIFTS-Messungen unter Reaktionsbedingungen können mögliche Intermediate der Methanbildung identifiziert und damit tiefergehende Einblicke in den Reaktionsmechanismus gewonnen werden. Über die Variation der Partialdrücke von CO_2 und H_2 können weitere kinetische Daten, z. B. Reaktionsordnungen, bestimmt werden, die in ein kinetisches Modell zur mechanistischen Beschreibung der Methanisierungsreaktion einfließen können.

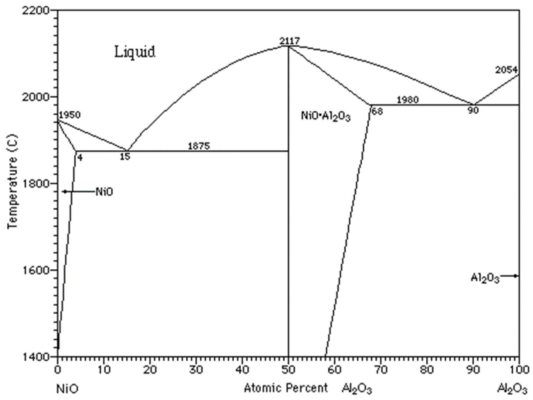
Da die Reduzierbarkeit der Ni^{2+}-Ionen direkt von den Wechselwirkungen mit den anderen Ionen im Mischoxid abhängt, kann über unterschiedliche Calcinierungsbedingungen möglicherweise das Reduktionsverhalten und damit die Katalysatoreigenschaften gezielt gesteuert werden. Zum besseren Verständnis dieser Wechselwirkungen erscheint die Verfeinerung des vorgestellten Mikrostrukturmodells der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide sinnvoll. Mit temperaturabhängigen XRD-Messungen und anschließender RIETVELD-Analyse der Diffraktogramme kann die Entwicklung der Kristalldomänen in Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur verfolgt werden. Erkenntnisse über die Nahordnung, z. B. Art und Anzahl der Nachbaratome, aus EXAFS-Untersuchungen können dabei hilfreich sein.

A Zusätzliche Abbildungen

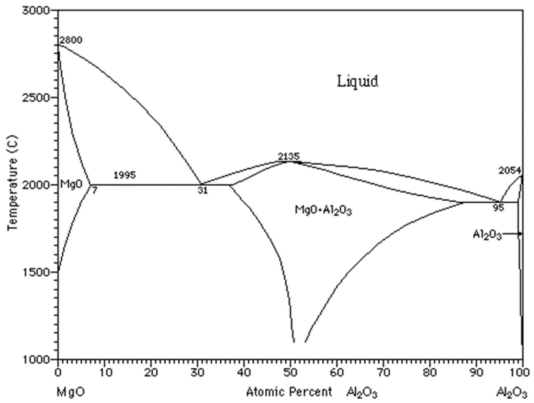
A.1 Binäre Phasendiagramme im System NiO-MgO-Al_2O_3



(a) NiO-MgO.



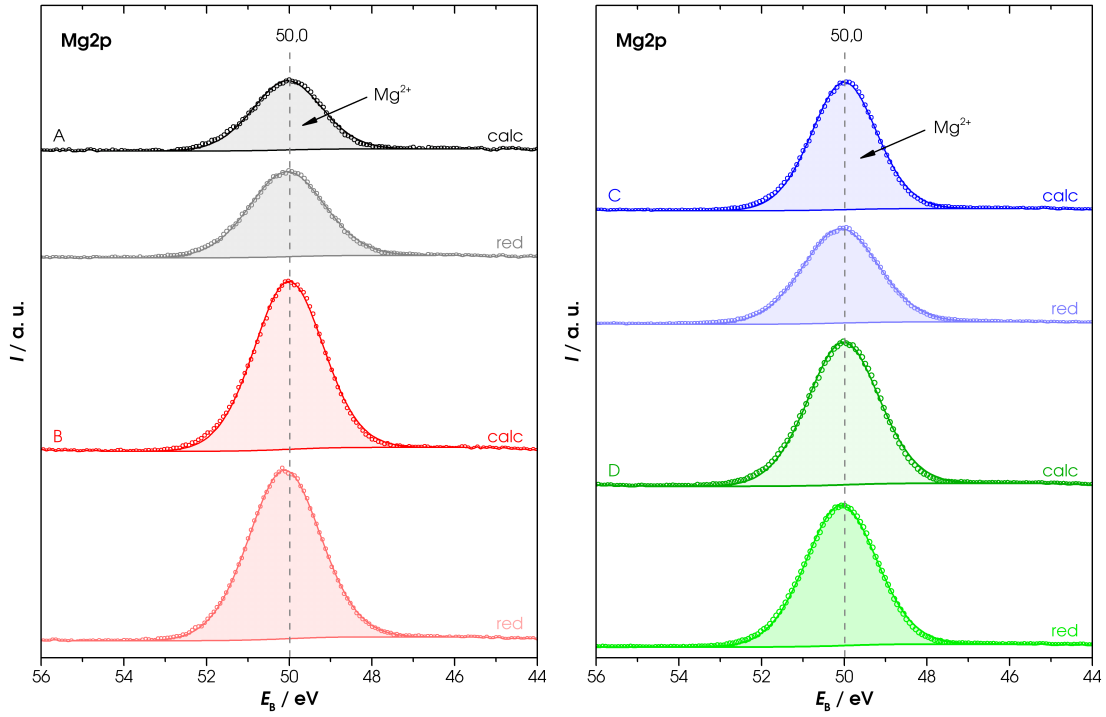
(b) NiO-Al_2O_3.



(c) MgO-Al_2O_3.

Abb. A.1: Binäre Phasendiagramme im System NiO-MgO-Al_2O_3, berechnet mit dem Programm *TAPP* 2.2 [172].

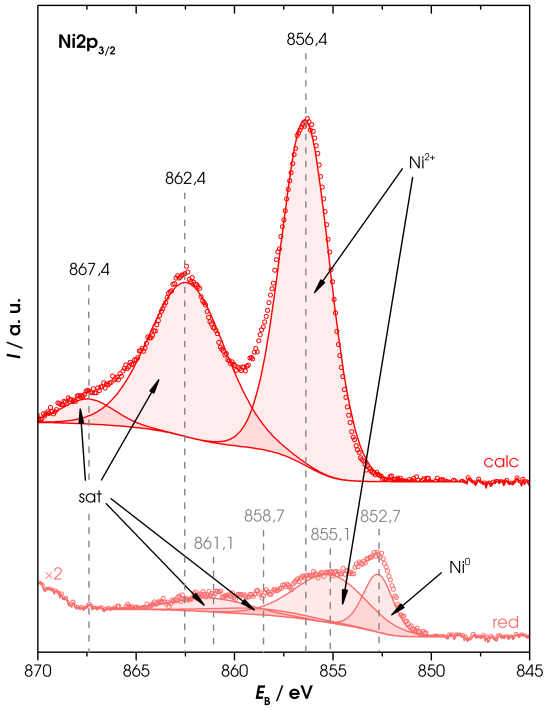
A.2 XP-Spektren



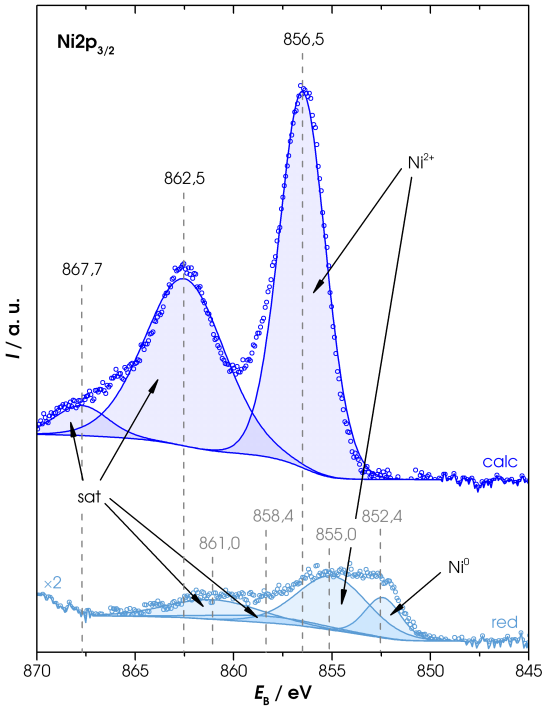
(a) A) 50Ni17Mg33Al und B) 20Ni47Mg33Al.

(b) C) 10Ni57Mg33Al und D) 5Ni62Mg33Al.

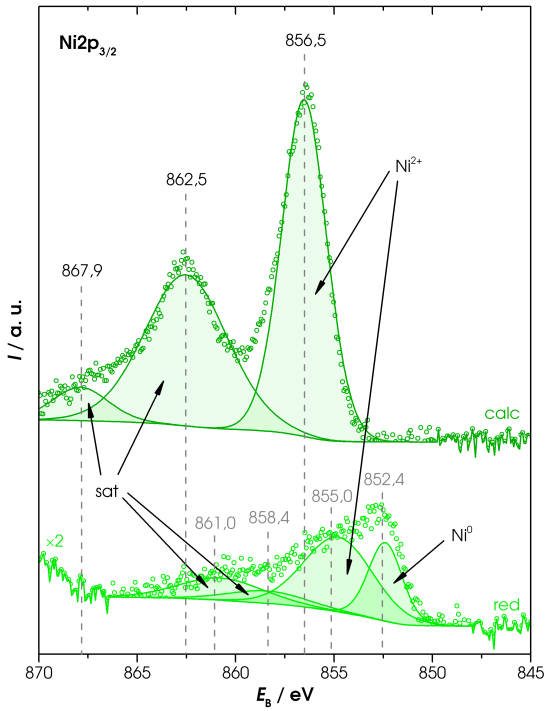
Abb. A.2: Vergleich der Mg2p-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren (red) mit denen der calcinierten Proben (calc). Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen in den Spektren der calcinierten Probe 50Ni17Mg33Al (a) bzw. 10Ni57Mg33Al (b).



(a) 20Ni47Mg33Al.



(b) 10Ni57Mg33Al.



(c) 5Ni62Mg33Al.

Abb. A.3: Vergleich der Ni2p$_{3/2}$-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O$_x$-Katalysatoren (red) mit denen der calcinierten Proben (calc). Die schwarzen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen in den Spektren der calcinierten Proben, die grauen Zahlen auf die Peakpositionen in den Spektren der reduzierten Proben.

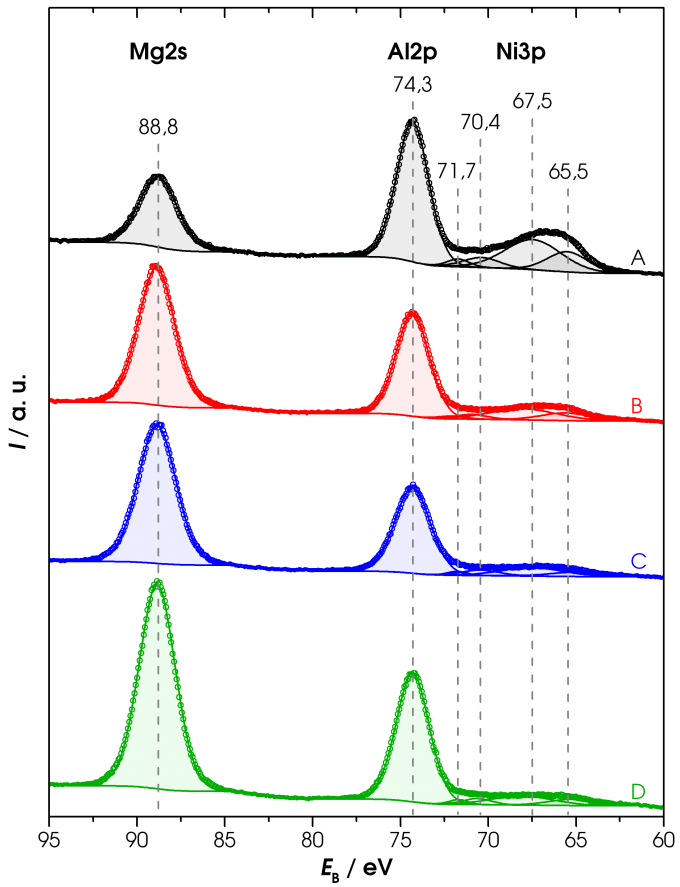
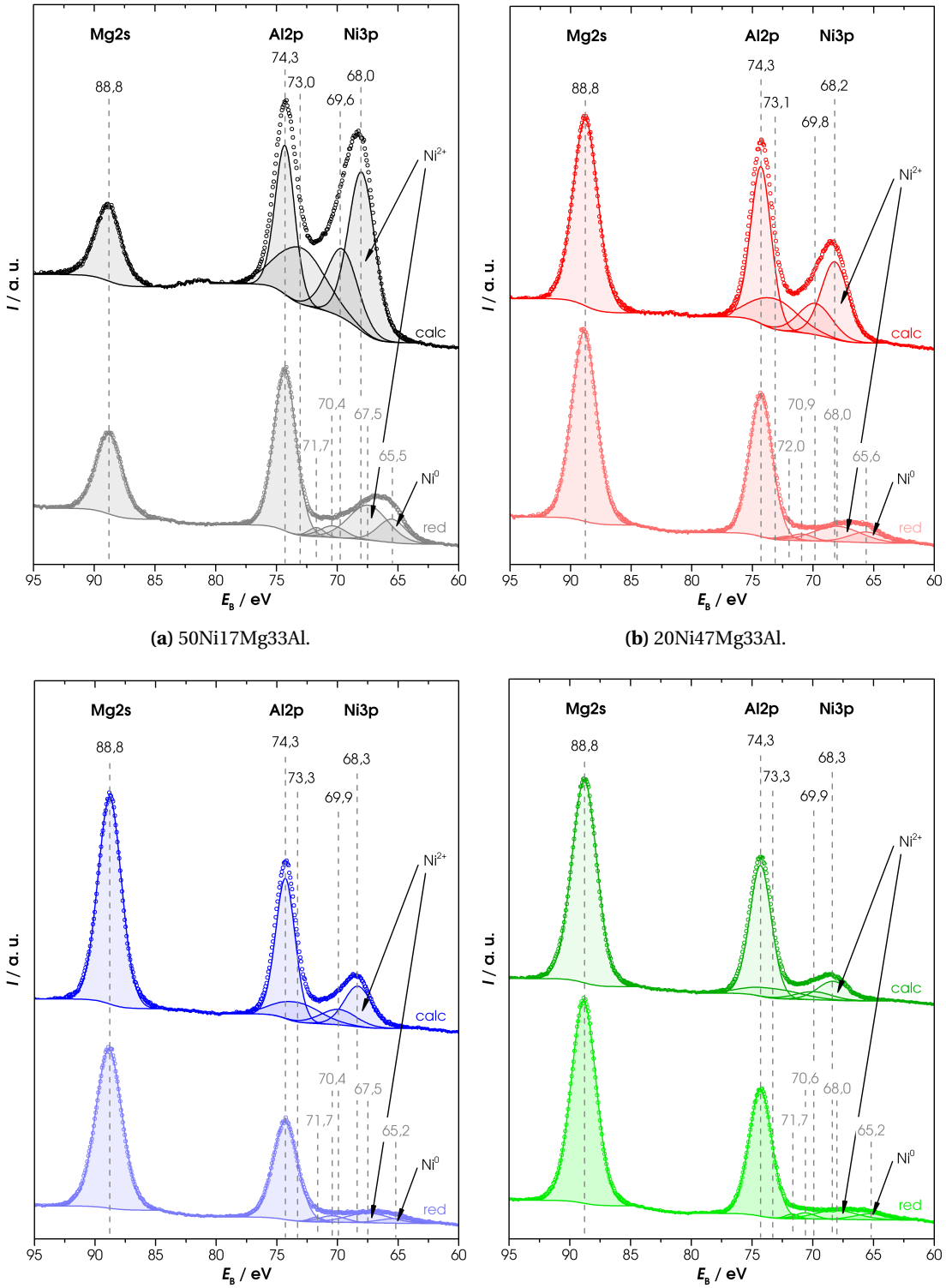


Abb. A.4: Mg2s-, Al2p- und Ni3p-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten, A) 50Ni17Mg3Al, B) 20Ni47Mg33Al, C) 10NI57Mg33Al, D) 5Ni62Mg33Al. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen in Kurve A.



(a) 50Ni17Mg33Al.

(b) 20Ni47Mg33Al.

(c) 10Ni57Mg33Al.

(d) 5Ni62Mg33Al.

Abb. A.5: Vergleich der Mg2s-, Al2p- und Ni3p-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren (red) mit denen der calcinierten Proben (calc). Die schwarzen Zahlen beziehen sich auf die Peakpositionen in den Spektren der calcinierten Proben, die grauen Zahlen auf die Peakpositionen in den Spektren der reduzierten Proben.

A.3 Desorptionsprofile HTPD

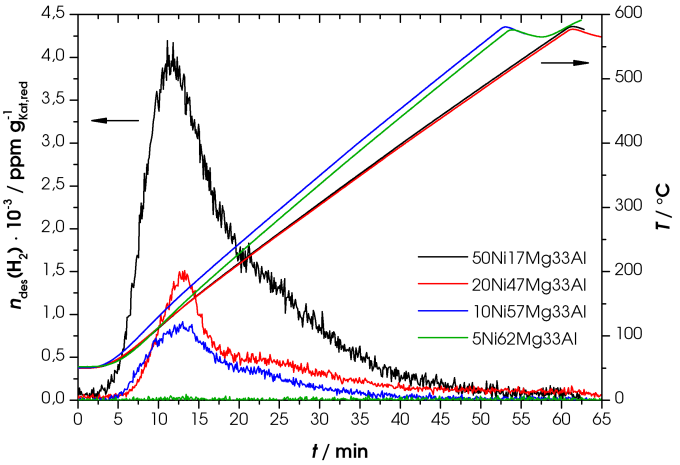


Abb. A.6: Freigesetzte H_2-Mengen aus den HTPD-Untersuchungen an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren (linke y-Achse). Vor der Messung wurden die Proben wie bei der temperatur-programmierten Reduktion behandelt. Neben den Desorptionskurven sind die jeweiligen Temperaturprofile dargestellt (rechte y-Achse).

A.4 Katalytische Messungen

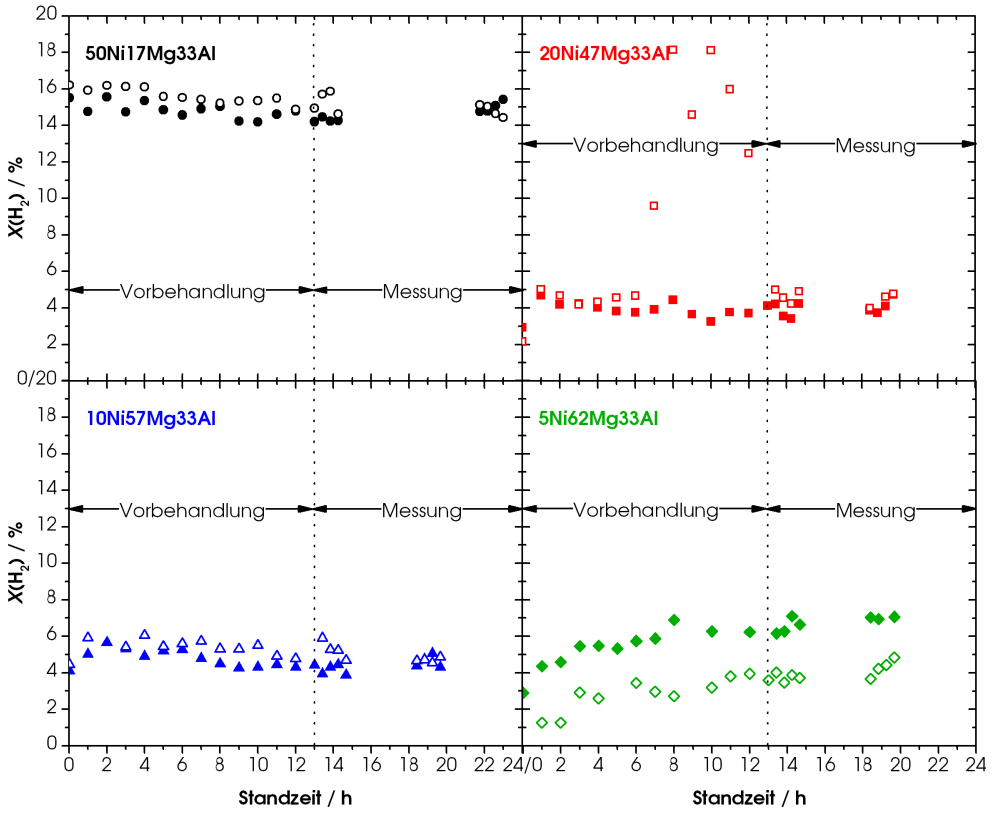


Abb. A.7: H_2-Umsätze bei 250 °C während der Vorbehandlung und der eigentlichen Messung. Die gefüllten und offenen Symbole zeigen je zwei unabhängige Messungen an der entsprechenden Probe. Während der Lücken im Bereich von 15 h bis 22 h (50Ni17Mg33Al) bzw. von 15 h bis 18 h (20Ni47Mg33Al, 10Ni57Mg33Al, 5Ni62Mg33Al) wurden Methanisierungsexperimente bei Temperaturen unterhalb von 250 °C durchgeführt.

B Zusätzliche Tabellen

B.1 BET-Oberflächen der reduzierten Katalysatoren

Tab. B.1: BET-Oberflächen der reduzierten Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren.

Probe	$\mathbf{A_{BET}}$ **/ m² g⁻¹**
50Ni17Mg33Al	82
20Ni47Mg33Al	119
10Ni57Mg33Al	121
5Ni62Mg33Al	132
67Mg33Al	98

B.2 H_2-Umsätze

Tab. B.2: H_2-Umsätze der CO_2-Methanisierung an den (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren. Die angegebenen Fehler entsprechen der maximalen Schwankung der gemessenen Werte.

T / °C	**X(H_2) / %**				
	50Ni17Mg33Al	**20Ni47Mg33Al**	**10Ni57Mg33Al**	**5Ni62Mg33Al**	**67Mg33Al**
210	3,7 ± 0,9	0,9 ± 0,8	0,2 ± 0,2	0,1 ± 0,0	n. b.
220	4,3 ± 1,2	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
230	6,2 ± 1,4	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
240	9,3 ± 0,8	2,4 ± 0,7	2,6 ± 0,8	3,5 ± 1,5	n. b.
250	14,3 ± 1,8	4,5 ± 1,1	5,6 ± 2,9	6,1 ± 2,4	-0,2 ± 0,6
260	n. b.	6,3 ± 0,5	7,0 ± 0,6	7,9 ± 2,1	n. b.
270	34,3 ± 0,8	9,4 ± 0,4	11,3 ± 2,0	11,7 ± 2,1	n. b.
280	n. b.	14,2 ± 1,5	15,7 ± 0,4	16,6 ± 2,3	n. b.
290	55,4 ± 3,9	18,9 ± 0,3	23,5 ± 1,1	22,1 ± 0,9	n. b.
300	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	-0,2 ± 0,4
310	73,0 ± 1,0	32,6 ± 0,6	38,1 ± 0,7	34,7 ± 0,3	n. b.
330	80,8 ± 0,7	53,7 ± 0,5	56,9 ± 0,4	59,1 ± 0,4	n. b.
350	82,4 ± 0,9	67,9 ± 2,7	67,6 ± 1,8	70,3 ± 1,7	-0,3 ± 0,4
400	74,6 ± 0,2	73,0 ± 1,4	72,5 ± 0,5	74,0 ± 0,4	-0,5 ± 0,4

n. b. … nicht bestimmt

B.3 Formalkinetische Auswertung

Die Aktivierungsenergien E_A der CO_2-Methanisierung an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren wurden sowohl über ARRHENIUS-Plots der H_2-Umsätze als auch über einen formalkinetischen Ansatz mit einer Geschwindigkeitsgleichung einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung bestimmt. Grundlage der Auswertung bildet bei beiden Ansätzen die ARRHENIUS-Gleichung (Gl. B.1), aus deren Anstieg die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann.

$$\ln k = \frac{E_A}{R \cdot T} + C \tag{B.1}$$

mit k ... Geschwindigkeitskonstante
R ... universelle Gaskonstante (8,314 J (mol K)$^{-1}$)
T ... Temperatur (K)
C ... Konstante

Tab. B.3: Daten der ARRHENIUS-Plots der H_2-Umsätze (Abb. 4.14, S. 92). Die angegebenen Fehler entsprechen der maximalen Schwankung der gemessenen Werte.

$\mathbf{T^{-1} \cdot 10^{-3} / K^{-1}}$	**ln(X(H$_2$))**			
	50Ni17Mg33Al	**20Ni47Mg33Al**	**10Ni57Mg33Al**	**5Ni62Mg33Al**
2,028	1,447 ± 0,310	n. b.	n. b.	n. b.
1,998	1,820 ± 0,218	n. b.	n. b.	n. b.
1,949	2,225 ± 0,090	n. b.	n. b.	1,202 ± 0,471
1,912	2,661 ± 0,132	1,443 ± 0,184	1,536 ± 0,103	1,664 ± 0,364
1,876	n. b.	1,834 ± 0,082	1,948 ± 0,087	2,051 ± 0,284
1,842	n. b.	2,230 ± 0,022	2,337 ± 0,041	2,421 ± 0,168
1,808	n. b.	2,651 ± 0,104	2,754 ± 0,027	n. b.

n. b. ... nicht bestimmt

Tab. B.4: Regressionsgeraden aus den ARRHENIUS-Plots der H_2-Umsätze (Abb. 4.14, S. 92) und resultierende scheinbare Aktivierungsenergien. Die angegebenen Fehler resultieren aus der gemittelten Schwankung der einzelnen Datenpunkte des ARRHENIUS-Plots des jeweiligen Katalysators. Diese Schwankungen wurden bei der linearen Regression nicht gewichtet.

Probe	**Regressionsgerade**	$\mathbf{R^2}$	$\mathbf{E_A}$ / kJ mol^{-1}
50Ni17Mg33Al	(-10 027,6 ± 292,9) T^{-1} + (21,8 ± 0,6)	0,99744	84 ± 9
20Ni47Mg33Al	(-11 934,1 ± 105,8) T^{-1} + (24,2 ± 0,2)	0,99976	100 ± 5
10Ni57Mg33Al	(-12 145,8 ± 537,8) T^{-1} + (24,7 ± 1,0)	0,99414	101 ± 4
5Ni62Mg33Al	(-11 202,6 ± 246,8) T^{-1} + (23,0 ± 0,5)	0,99855	93 ± 19
$\mathbf{E_{A,mittel} = (94 \pm 19)\ kJ\ mol^{-1}}$			

Tab. B.5: Pseudogeschwindigkeitskonstanten k', die aus den Ergebnissen der Methanisierungsexperimente berechnet wurden. Die angegebenen Fehler entsprechen der maximalen Schwankung der gemessenen Werte.

$\mathbf{T^{-1} \cdot 10^{-3}}$ / K^{-1}	**k′**			
	50Ni17Mg33Al	**20Ni47Mg33Al**	**10Ni57Mg33Al**	**5Ni62Mg33Al**
2,070	0,038 ± 0,009	0,009 ± 0,009	0,002 ± 0,002	0,001 ± 0,000
2,028	0,046 ± 0,013	n. b.	n. b.	n. b.
1,998	0,067 ± 0,016	n. b.	n. b.	n. b.
1,949	0,102 ± 0,009	0,026 ± 0,008	0,027 ± 0,009	0,037 ± 0,016
1,912	0,163 ± 0,023	0,049 ± 0,012	0,061 ± 0,033	0,066 ± 0,027
1,876	n. b.	0,069 ± 0,006	0,078 ± 0,007	0,087 ± 0,027
1,842	0,457 ± 0,013	0,106 ± 0,005	0,129 ± 0,024	0,133 ± 0,026
1,808	n. b.	0,167 ± 0,020	0,186 ± 0,006	0,198 ± 0,030
1,776	0,934 ± 0,115	0,231 ± 0,003	0,297 ± 0,016	0,278 ± 0,012
1,715	1,724 ± 0,063	0,457 ± 0,011	0,560 ± 0,013	0,495 ± 0,005
1,658	2,825 ± 0,149	0,981 ± 0,016	1,087 ± 0,015	1,164 ± 0,014
1,605	6,068 ± 0,000	1,729 ± 0,203	1,708 ± 0,131	1,907 ± 0,145

n. b. … nicht bestimmt

Tab. B.6: Daten der ARRHENIUS-Plots der Pseudogeschwindigkeitskonstante k' (Abb. 4.15b, S. 94). Die angegebenen Fehler der maximalen Schwankung der gemessenen Werte.

$T^{-1} \cdot 10^{-3}$ / K^{-1}	ln k′			
	50Ni17Mg33Al	**20Ni47Mg33Al**	**10Ni57Mg33Al**	**5Ni62Mg33Al**
2,070 [a]	-3,263 ± 0,274	-4,740 ± 3,631	-6,067 ± 1,444	-7,484 ± 0,000
2,028	-3,089 ± 0,353	n. b.	n. b.	n. b.
1,998	-2,710 ± 0,270	n. b.	n. b.	n. b.
1,949	-2,288 ± 0,097	-3,661 ± 0,355	-3,603 ± 0,397	-3,298 ± 0,575
1,912	-1,813 ± 0,147	-3,022 ± 0,272	-2,799 ± 0,735	-2,721 ± 0,516
1,876	n. b.	-2,678 ± 0,086	-2,557 ± 0,094	-2,437 ± 0,321
1,842	-0,784 ± 0,028	-2,241 ± 0,045	-2,051 ± 0,203	-2,014 ± 0,207
1,808	n. b.	-1,792 ± 0,124	-1,681 ± 0,030	-1,620 ± 0,160
1,776	-0,068 ± 0,117	-1,463 ± 0,015	-1,213 ± 0,054	-1,281 ± 0,045
1,715	0,545 ± 0,036	-0,784 ± 0,023	-0,580 ± 0,024	-0,704 ± 0,009
1,658	1,038 ± 0,051	-0,019 ± 0,016	0,084 ± 0,013	0,152 ± 0,012
1,605	1,803 ± 0,000	0,547 ± 0,111	0,535 ± 0,074	0,646 ± 0,073

[a] Diese Datenpunkte sind in Abb. 4.15b (S. 94) eingetragen, wurden aber für lineare Regression nicht verwendet.

n. b. … nicht bestimmt

Tab. B.7: Regressionsgeraden aus den ARRHENIUS-Plots der Pseudogeschwindigkeitskonstante k' (Abb. 4.15b, S. 94) und resultierende Aktivierungsenergien. Die angegebenen Fehler resultieren aus der gemittelten Schwankung der einzelnen Datenpunkte des ARRHENIUS-Plots des jeweiligen Katalysators. Diese Schwankungen wurden bei der linearen Regression nicht gewichtet.

Probe	**Regressionsgerade**	**R^2**	**E_A / kJ mol^{-1}**
50Ni17Mg33Al	(-11 690,3 ± 259,0) T^{-1} + (20,6 ± 0,5)	0,99657	97 ± 7
20Ni47Mg33Al	(-12 262,7 ± 139,4) T^{-1} + (20,3 ± 0,3)	0,99897	102 ± 15
10Ni57Mg33Al	(-11 990,8 ± 380,9) T^{-1} + (19,9 ± 0,7)	0,99198	100 ± 10
5Ni62Mg33Al	(-11 474,4 ± 129,0) T^{-1} + (19,1 ± 0,2)	0,99899	95 ± 10
$E_{A,mittel}$ = (99 ± 15) kJ mol^{-1}			

C Kristallitgrößenbestimmung aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen

Die Kristallit- oder genauer die Domänengröße der reduzierten Nickelpartikel vor und nach den katalytischen Experimenten wurde mithilfe der Software *TOPAS 6.0* [173] bestimmt. Hierfür musste im Vorfeld der Beitrag des Instruments zur Reflexverbreiterung ermittelt werden. Dies erfolgte durch eine RIETVELD-Verfeinerung [174] eines LaB_6-Linienprofilstandards. Das Instrumentenprofil wurde mit dem in *TOPAS 6.0* implementierten Fundamentalparameteransatz [175] beschrieben. Der Untergrund der Messung wurde mit einem CHEBYCHEV-Polynom 6. Ordnung angepasst.

Durch kaum vermeidbare Effekte, die bei der Aufnahme von Diffraktogrammen in BRAGG-BRENTANO-Geometrie auftreten, wie z. B. Probentextur und –transparenz, welche die Intensitäten der gemessenen Beugungsreflexe von Nickel stark beeinflussen, konnte die Kristallitgröße nicht durch eine vollständig gewichtete RIETVELD-Verfeinerung ermittelt werden. Ein alternativer Ansatz bestünde in der Bestimmung der Kristallitgröße mittels der SCHERRER-Gleichung [176] (Gl. C.1) anhand eines einzelnen Nickelreflexes. Da die Nickelreflexe teilweise mit anisotrop verbreiterten Reflexen des oxidischen Trägermaterials überlappen, kann die volle Halbwertsbreite (Gl. C.1, $\Delta(2\theta)$) nicht eindeutig bestimmt werden.

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta} \tag{C.1}$$

mit τ … mittlere Ausdehnung der kohärent streuenden Kristalldomäne senkrecht zur Netzebenenschar des Beugungsreflexes (nm)
K … SCHERRER-Formfaktor (dimensionslos, ≈ 0,9 für sphärische Kristallite)
λ … Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung (nm)
$\Delta(2\theta)$ … volle Halbwertsbreite des Beugungsreflexes (rad)
θ … Beugungswinkel (rad)

Um ein zuverlässigeres Resultat zu erhalten, wurden in einem alternativen Ansatz die 111- (44,6° 2θ), $00\overline{2}$- (52,0° 2θ) und 022-Reflexe (76,6° 2θ) des Nickels mit einem *Single Line Fit* angepasst. Hierbei wurden die 2θ-abhängigen Parameter der einzelnen Reflexe, welche die kristallitgrößenabhängige Verbreiterung beschreiben, zu einem Parameter zusammengefasst und verfeinert. Da von sphärischen Nickelpartikeln ausgegangen werden kann (vgl. TEM-Aufnahmen: Abb. 3.26, S. 59, Abb. 4.18, S. 100, Abb. 4.20, S. 102), ist dieses Vorgehen zulässig. Aufgrund der anteiligen Reflexüberlappung und der Tatsache, dass Probentransparenzeffekte ebenfalls zu einer 2θ-abhängigen Reflexverbreiterung führen,

wurde der relative Fehler der Kristallitgrößenbestimmung, der normalerweise ungefähr bei 1 % liegt, mit 10 % angegeben.

Für jeden Katalysator wurden mindestens drei katalytische Tests mit anschließender Kristallitgrößenbestimmung durchgeführt. Die Einzelergebnisse sind in Tab. C.1 zusammengefasst. Die im Hauptteil der Arbeit angegebenen Werte für die Ni-Kristallitgrößen der Katalysatoren nach den katalytischen Messungen (Tab. 4.5, S. 98) stellen die Mittelwerte für die jeweilige Probe dar.

Tab. C.1: Kristallitgrößen der Nickelpartikel in den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren nach den Methanisierungsexperimenten (Messung 1 bis Messung 5). Die Fehler entsprechen 10 % des angegebenen Werts.

	50Ni17Mg33Al	**20Ni47Mg33Al**	**10Ni57Mg33Al**	**5Ni62Mg33Al**
1. Messung	24,9 ± 2,5	30,5 ± 3,1	14,8 ± 1,5	9,9 ± 1,0
2. Messung	27,8 ± 2,8	34,0 ± 3,4	14,8 ± 1,5	10,6 ± 1,1
3. Messung	27,2 ± 2,7	31,6 ± 3,2	15,0 ± 1,5	8,0 ± 0,8
4. Messung	26,4 ± 2,6	–	–	10,8 ± 1,1
	26,2 ± 2,6 [a]	–	–	–
5. Messung	–	–	–	8,0 ± 0,8

[a] Doppelbestimmung

D Berechnungen

D.1 Berechnung der desorbierten Gasmengen aus den H_2-TPR- und CO_2-TPD-Messungen

$$n_{\mathrm{des}} = \frac{\dot{V}}{V_{\mathrm{m}}} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot A_{\mathrm{Peak}} \tag{D.1}$$

mit $\dot{V}$ … Durchflussrate ($\mathrm{L\,min^{-1}}$)
V_{m} … molares Volumen (22,4 $\mathrm{L\,mol^{-1}}$ unter Normbedingungen)
β … Heizrate ($\mathrm{K\,min^{-1}}$)
A_{Peak} … Peakfläche ($\mathrm{ppm\,K^{-1}}$)

D.2 Berechnung der aktiven Nickeloberfläche aus den HTPD-Messungen

Zur Berechnung der aktiven Nickeloberfläche der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren wird zunächst die H_2-Menge, die von der Oberfläche desorbiert, nach Gl. D.1 berechnet. Wasserstoff chemisorbiert dissoziativ an Nickeloberflächen [155], d. h. an jedes Nickelatom an der Oberfläche bindet ein Wasserstoffatom, sodass gilt

$$n_{\mathrm{Ni}} = 2\,n_{\mathrm{des,H_2}} \tag{D.2}$$

Die Oberfläche eines einzelnen Nickelatoms $A_{\mathrm{Ni–Atom}}$ beträgt 0,065 $\mathrm{nm^2}$ [177]. Aus der Gesamtheit aller Nickelatome ergibt sich die aktive Nickeloberfläche A_{Ni} des Katalysators über

$$A_{\mathrm{Ni}} = n_{\mathrm{Ni}} \cdot N_{\mathrm{A}} \cdot A_{\mathrm{Ni–Atom}} \tag{D.3}$$

wobei N_{A} die AVOGADRO-Konstante ($6{,}022 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$) ist.

D.3 Größtfehlerbetrachtung des Umsatzes

Die Umsätze von CO_2 und H_2 bei den Methanisierungsexperimenten sind mit systematischen Fehlern durch den apparativen Aufbau der katalytischen Testanlage behaftet (Tab. D.1). Für die Berechnung des Größtfehlers der Umsätze gelten folgende Zusammenhänge:

$$\dot{V}_{i,\mathrm{in/out}} = x_{i,\mathrm{in/out}} \cdot \dot{V}_{\mathrm{ges,in/out}} \tag{D.4}$$

$$\dot{V}_{\mathrm{ges,out}} = \frac{\dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}}{x_{\mathrm{Ar,out}}} \tag{D.5}$$

$$X_i = \frac{\dot{V}_{i,\mathrm{in}} - \dot{V}_{i,\mathrm{out}}}{\dot{V}_{i,\mathrm{in}}} = 1 - \frac{x_{i,\mathrm{out}} \cdot \dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}}{x_{\mathrm{Ar,out}} \cdot \dot{V}_{i,\mathrm{in}}} \tag{D.6}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{d}s\,(X_i) = &\left|\frac{\partial X_i}{\partial \dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}}\right| \mathrm{d}s\left(\dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}\right) + \left|\frac{\partial X_i}{\partial \dot{V}_{i,\mathrm{in}}}\right| \mathrm{d}s\left(\dot{V}_{i,\mathrm{in}}\right) + \left|\frac{\partial X_i}{\partial x_{\mathrm{Ar,out}}}\right| \mathrm{d}s\left(x_{\mathrm{Ar,out}}\right) + \\ &+ \left|\frac{\partial X_i}{\partial x_{i,\mathrm{out}}}\right| \mathrm{d}s\left(x_{i,\mathrm{out}}\right) \end{aligned} \tag{D.7}$$

mit

$$\left|\frac{\partial X_i}{\partial \dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}}\right| = \frac{x_{i,\mathrm{out}}}{x_{\mathrm{Ar,out}} \cdot \dot{V}_{i,\mathrm{in}}} \tag{D.8}$$

$$\left|\frac{\partial X_i}{\partial \dot{V}_{i,\mathrm{in}}}\right| = \frac{x_{i,\mathrm{out}} \cdot \dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}}{x_{\mathrm{Ar,out}} \cdot \dot{V}_{i,\mathrm{in}}^2} \tag{D.9}$$

$$\left|\frac{\partial X_i}{\partial x_{\mathrm{Ar,out}}}\right| = \frac{\dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}}{x_{\mathrm{Ar,out}} \cdot \dot{V}_{i,\mathrm{in}}} \tag{D.10}$$

$$\left|\frac{\partial X_i}{\partial x_{i,\mathrm{out}}}\right| = \frac{x_{i\mathrm{out}} \cdot \dot{V}_{\mathrm{Ar,in}}}{x_{\mathrm{Ar,out}}^2 \cdot \dot{V}_{i,\mathrm{in}}} \tag{D.11}$$

Tab. D.1: Angenommene systematische Größtfehler der Parameter $x_{i,\mathrm{out}}$ und $\dot{V}_{i,\mathrm{in}}$, die durch die GC-Kalibrierung sowie die MFCs hervorgerufen werden.

	CO_2	H_2	Ar	**apparativ beeinflusst von**
$\mathrm{d}s\left(x_{i,\mathrm{out}}\right)$ / mol%	0,4	0,5	0,2	GC-Kalibrierung, wird wiederum von MFC beeinflusst
$\mathrm{d}s\left(\dot{V}_{i,\mathrm{in}}\right)$ / mL min^{-1}	0,2	0,2	0,1	MFC

Die Größtfehlerbetrachtung wurde exemplarisch für die katalytischen Messungen an der Probe 50Ni17Mg33Al durchgeführt. Es zeigt sich (Abb. D.1), dass die CO_2-Umsätze mit einem wesentlich größeren Fehler behaftet sind. Dies liegt sehr wahrscheinlich am geringen CO_2-Gehalt im Feedgas, der nur 4,6 vol% beträgt. Bei der gewählten WHSV von 1100 mL $(g_{\mathrm{Kat,calc}}\ \mathrm{min})^{-1}$ und einer Katalysatormasse von 80 mg entspricht dies einem Volumenstrom von 4,1 mL min^{-1}. Eine geringe Schwankung des MFC führt bei diesem kleinen Volumenstrom schon zu einem deutlichen Fehler. Hinzu kommt, dass die GC-Kalibrierung, die selbst schon mit einem systematischen Fehler behaftet ist, zusätzlich vom Fehler der MFCs beeinflusst wird.

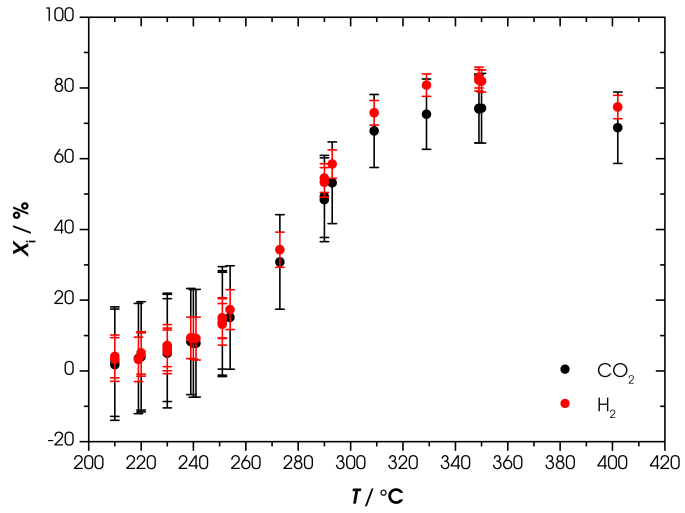


Abb. D.1: CO_2- (•) und H_2-Umsätze (•) der katalytischen Experimente am Katalysator 50Ni17Mg33Al mit den nach Gl. D.7 berechneten Größtfehlern $\mathrm{d}s\,(X_i)$.

Literaturverzeichnis

[1] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Global Warming of 1.5°C: An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*, **2018**.

[2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Abkommen von Paris, **2019**, `https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-abkommen-von-paris.html` (besucht am 27. 05. 2019).

[3] Umweltbundesamt, *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen 1990-2017*, Dessau-Roßlau, **2018**.

[4] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland*, Berlin, **2019**.

[5] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*, Berlin, **2010**.

[6] Global Carbon Project, Global Carbon Atlas: CO_2 Emissions, **2018**, `http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions` (besucht am 27. 05. 2019).

[7] V. Quaschnig, Beitrag erneuerbarer Energien am Stromaufkommen in Deutschland, **2019**, `https://www.volker-quaschning.de/datserv/ren-Strom-D/index.php` (besucht am 27. 05. 2019).

[8] F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 1984–1993.

[9] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzel, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzelthin, M. Peuckert, L. Plass, K. Räuchle, M. Reuter, G. Schaub, S. Schiebahn, E. Schwab, F. Schüth, D. Stolten, G. Teßmer, K. Wagemann, K.-F. Ziegahn, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, *87*, 17–89.

[10] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4436–4439.

[11] F. Ausfelder, H. E. Dura, Hrsg., Optionen für ein nachhaltiges Energiesystem mit Power-to-X Technologien: Herausforderungen – Potenziale – Methoden – Auswirkungen, 1. Roadmap des Kopernikus-Projektes „Power-to-X“: Flexible Nutzung erneuerbarer Energien (P2X), Frankfurt a. M., **2018**.

[12] T. Hüser, Synthetische Kraft- und Brennstoffe: Dena gründet mit Industriepartnern Power-to-X-Bündnis, (Hrsg.: Process), **2018**, `https://www.process.vogel.de/dena-gruendet-mit-industriepartnern-power-to-x-buendnis-a-766263/` (besucht am 03. 05. 2019).

[13] Deutsche Energie-Agentur, Missing Link der Energiewende, **2018**, https://www.dena.de/newsroom/missing-link-der-energiewende/ (besucht am 27. 05. 2019).

[14] Deutsche Energie-Agentur, *Potenzialatlas Power to Gas: Weichen stellen für den Klimaschutz und die Zukunft der Energiewende.* Berlin, **2016**.

[15] D. dos Santos, Was versteht man unter Power-to-Gas?, (Hrsg.: EUWID Neue Energie), **2019**, https://www.euwid-energie.de/was-versteht-man-unter-power-to-gas/ (besucht am 27. 05. 0219).

[16] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Energy* **2016**, *85*, 1371–1390.

[17] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Fuel* **2016**, *166*, 276–296.

[18] *Heutige Einsatzgebiete für Power Fuels: Factsheets zur Anwendung von klimafreundlich erzeugten synthetischen Energieträgern*, (Hrsg.: Deutsche Energie-Agentur), Berlin, **2018**.

[19] „Power to X: Technologien“ in *Heutige Einsatzgebiete für Power Fuels*, (Hrsg.: Deutsche Energie-Agentur), Berlin, **2018**.

[20] C. S. Song, *Catal. Today* **2006**, *115*, 2–32.

[21] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *J. CO_2 Util.* **2013**, *3-4*, 65–73.

[22] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelovic, P. Ruiz, *Appl. Catal. B* **2012**, *113-114*, 2–10.

[23] M. Jacquemin, A. Beuls, P. Ruiz, *Catal. Today* **2010**, *157*, 462–466.

[24] J. H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2449–2455.

[25] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 9171–9182.

[26] B. Mutz, H. W. P. Carvalho, S. Mangold, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt, *J. Catal.* **2015**, *327*, 48–53.

[27] C. Mebrahtu, S. Abate, S. Chen, A. F. Sierra Salazar, S. Perathoner, F. Krebs, R. Palkovits, G. Centi, *Energy Technol.* **2018**, *6*, 1196–1207.

[28] G. A. Mills, F. W. Steffgen, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **1974**, *8*, 159–210.

[29] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 17–60.

[30] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, *Catalysts* **2017**, *7*, 59.

[31] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 11557–11565.

[32] J.-N. Park, E. W. McFarland, *J. Catal.* **2009**, *266*, 92–97.

[33] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 5527–5531.

[34] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 22759–22776.

[35] D. Chen, K. O. Christensen, E. Ochoa-Fernández, Z. Yu, B. Tøtdal, N. Latorre, A. Monzón, A. Holmen, *J. Catal.* **2005**, *229*, 82–96.

[36] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2002**, *44*, 423–453.

[37] D. Wierzbicki, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Gálvez, P. Da Costa, *Catal. Today* **2017**.

[38] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, *Green Chem.* **2015**, *17*, 2647–2663.

[39] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **1991**, *11*, 173–301.

[40] M. Behrens, *Catal. Today* **2015**, *246*, 46–54.

[41] K. O. Christensen, D. Chen, R. Lødeng, A. Holmen, *Appl. Catal. A* **2006**, *314*, 9–22.

[42] S. Takenaka, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4968.

[43] L. J. I. Coleman, W. Epling, R. R. Hudgins, E. Croiset, *Appl. Catal. A* **2009**, *363*, 52–63.

[44] K. Mette, S. Kühl, A. Tarasov, M. G. Willinger, J. Kröhnert, S. Wrabetz, A. Trunschke, M. Scherzer, F. Girgsdies, H. Düdder, K. Kähler, K. F. Ortega, M. Muhler, R. Schlögl, M. Behrens, T. Lunkenbein, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7238–7248.

[45] Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 2858–2863.

[46] A. R. González, Y. J. O. Asencios, E. M. Assaf, J. M. Assaf, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *280*, 876–887.

[47] L. E. Alzamora, J. R. H. Ross, E. C. Kruissink, L. L. van Reijen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1981**, *77*, 665–681.

[48] Y. Li, G. Lu, J. Ma, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 17420–17428.

[49] Q. Liu, Y. Zhou, W. Tu, S. Yan, Z. Zou, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 359–364.

[50] A. Roine, HSC Chemistry, Pori (Finnland), **2011**.

[51] G. Eriksson, K. Hack, *Metall. Mater. Trans. B* **1990**, *21*, 1013–1023.

[52] P. Marocco, E. A. Morosanu, E. Giglio, D. Ferrero, C. Mebrahtu, A. Lanzini, S. Abate, S. Bensaid, S. Perathoner, M. Santarelli, R. Pirone, G. Centi, *Fuel* **2018**, *225*, 230–242.

[53] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703–3727.

[54] P. Sabatier, J. B. Senders, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1902**, *134*, 689–691.

[55] B. Mutz, A. Gänzler, M. Nachtegaal, O. Müller, R. Frahm, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt, *Catalysts* **2017**, *7*, 279.

[56] B. Kreitz, J. Friedland, R. Güttel, G. D. Wehinger, T. Turek, *Chem. Ing. Tech.* **2019**, *91*, 576–582.

[57] J. Kirchner, J. K. Anolleck, H. Lösch, S. Kureti, *Appl. Catal. B* **2018**, *223*, 47–59.

[58] S. Kato, A. Borgschulte, D. Ferri, M. Bielmann, J.-C. Crivello, D. Wiedenmann, M. Parlinska-Wojtan, P. Rossbach, Y. Lu, A. Remhof, A. Züttel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5518–5526.

[59] C. Schild, A. Wokaun, R. A. Koeppel, A. Baiker, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6341–6346.

[60] S.-H. Kang, J.-H. Ryu, J.-H. Kim, S.-J. Seo, Y.-D. Yoo, P. S. Sai Prasad, H.-J. Lim, C.-D. Byun, *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, *28*, 2282–2286.

[61] A. H. Zamani, R. Ali, W. Abu Bakar, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 238–248.

[62] S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkani, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 1346–1352.

[63] D. Hu, J. Gao, Y. Ping, L. Jia, P. Gunawan, Z. Zhong, G. Xu, F. Gu, F. Su, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 4875–4886.

[64] M.-T. Fan, K.-P. Miao, J.-D. Lin, H.-B. Zhang, D.-W. Liao, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 682–688.

[65] G. Garbarino, C. Wang, T. Cavattoni, E. Finocchio, P. Riani, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. Busca, *Appl. Catal. B* **2019**, *248*, 286–297.

[66] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, W. Ding, *J. Nat. Gas Chem.* **2012**, *21*, 703–707.

[67] S. He, Z. An, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5912–5920.

[68] M. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, S. M. Sidik, *Appl. Catal. A* **2014**, *486*, 115–122.

[69] W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Ma, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1728–1731.

[70] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, S. H. Chan, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4048–4058.

[71] S. Eckle, H.-G Anfang, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1361–1367.

[72] P. A. Ussa Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A. C. Roger, *Catal. Today* **2013**, *215*, 201–207.

[73] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, *Catal. Commun.* **2014**, *45*, 74–78.

[74] S. Abelló, C. Berrueco, F. Gispert-Guirado, D. Montané, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2305–2317.

[75] Y.-X. Pan, C.-J. Liu, Q. Ge, *J. Catal.* **2010**, *272*, 227–234.

[76] S. Akamaru, T. Shimazaki, M. Kubo, T. Abe, *Appl. Catal. A* **2014**, *470*, 405–411.

[77] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, A.-C. Roger, *Appl. Catal. A* **2011**, *392*, 36–44.

[78] D. Rivero-Mendoza, J. Stanley, J. Scott, K.-F. Aguey-Zinsou, *Catalysts* **2016**, *6*, 170.

[79] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Appl. Catal. B* **2016**, *181*, 504–516.

[80] A. Vaccari, *Catal. Today* **1998**, *41*, 53–71.

[81] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527–8534.

[82] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, J. A. Moulijn, *Vib. Spectrosc.* **2001**, *27*, 75–88.

[83] D. G. Evans, R. C. T. Slade, „Structural Aspects of Layered Double Hydroxides“ in *Layered Double Hydroxides*, (Hrsg.: X. Duan, D. G. Evans), Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, S. 1–87.

[84] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. G. Evans, X. Duan, „Preparation of Layered Double Hydroxides“ in *Layered Double Hydroxides*, (Hrsg.: X. Duan, D. G. Evans), Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, S. 89–119.

[85] F. Li, X. Duan, „Applications of Layered Double Hydroxides“ in *Layered Double Hydroxides*, (Hrsg.: X. Duan, D. G. Evans), Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, S. 193–223.

[86] G. Centi, S. Perathoner, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *107*, 3–15.

[87] C. H. Bartholomew, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **1982**, *24*, 67–112.

[88] S. Abelló, C. Berrueco, D. Montané, *Fuel* **2013**, *113*, 598–609.

[89] S. Ewald, M. Kolbeck, T. Kratky, M. Wolf, O. Hinrichsen, *Appl. Catal. A* **2019**, *570*, 376–386.

[90] M. Gabrovska, R. M. Edreva-Kardjieva, D. Crişan, P. Tzvetkov, M. Shopska, I. Shtereva, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2012**, *105*, 79–99.

[91] L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang, *J. Energy Chem.* **2014**, *23*, 587–592.

[92] S. Abate, K. Barbera, E. Giglio, F. Deorsola, S. Bensaid, S. Perathoner, R. Pirone, G. Centi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 8299–8308.

[93] Q. Pan, J. Peng, S. Wang, S. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 502–509.

[94] D. Wierzbicki, R. Baran, R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Gálvez, P. Da Costa, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 23548–23555.

[95] M. Nizio, R. Benrabbah, M. Krzak, R. Dębek, M. Motak, M. E. Gálvez Cavadias, P. Da Costa, *Catal. Commun.* **2016**, *83*, 14–17.

[96] K. Mette, S. Kühl, H. Düdder, K. Kähler, A. Tarasov, M. Muhler, M. Behrens, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 100–104.

[97] P. Völs, Bachelorarbeit, TU Bergakademie Freiberg, **2015**.

[98] M. Descostes, F. Mercier, N. Thromat, C. Beaucaire, M. Gautier-Soyer, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *165*, 288–302.

[99] N. Fairley, CasaXPS, Teignmouth (United Kingdom), **1999-2011**.

[100] M. C. Biesinger, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages, **2015**, `www.xpsfitting.com` (besucht am 05. 04. 2017).

[101] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1, **2012**, `http://srdata.nist.gov/xps/` (besucht am 05. 04. 2017).

[102] P. Swift, *Surf. Interface Anal.* **1982**, *4*, 47–51.

[103] S. Kohiki, K. Oki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1984**, *33*, 375–380.

[104] R. S. Zhou, R. L. Snyder, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*, 617–630.

[105] A. Tarasov, H. Düdder, K. Mette, S. Kühl, K. Kähler, R. Schlögl, M. Muhler, M. Behrens, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 1916–1924.

[106] J. A. Rotole, P. M. A. Sherwood, *Surf. Sci. Spectra* **1998**, *5*, 18–24.

[107] R. B. Shalvoy, B. H. Davis, P. J. Reucroft, *Surf. Interface Anal.* **1980**, *2*, 11–16.

[108] I. Czekaj, F. Loviat, F. Raimondi, J. Wambach, S. Biollaz, A. Wokaun, *Appl. Catal. A* **2007**, *329*, 68–78.

[109] B. E. Warren, *Phys. Rev.* **1941**, *59*, 693–698.

[110] J. C. A. A. Roelofs, J. A. van Bokhoven, A. J. van Dillen, J. W. Geus, K. P. de Jong, *Chem. - Eur. J.* **2002**, *8*, 5571–5579.

[111] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, *Thermochim. Acta* **2006**, *444*, 75–82.

[112] W. C. Hahn, A. Muan, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *19*, 338–348.

[113] K. T. Jacob, C. B. Alcock, *J. Solid State Chem.* **1977**, *20*, 79–88.

[114] W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, *J. Catal.* **1986**, *101*, 352–359.

[115] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, L. Plyasova, A. N. Shmakov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 469–471.

[116] D. Matteuzzi, F. Trifirò, A. Vaccari, M. Gazzano, O. Clause, *Mater. Sci. Forum* **1994**, *152-153*, 391–394.

[117] B. Rebours, J.-B. d'Espinose de la Caillerie, O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1707–1717.

[118] M. Gazzano, W. Kagunya, D. Matteuzzi, A. Vaccari, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4514–4519.

[119] N. N. Leont'eva, S. V. Cherepanova, V. A. Drozdov, *J. Struct. Chem.* **2014**, *55*, 1326–1341.

[120] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takéuchi, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **1979**, *55*, 43–48.

[121] T. Yamanaka, Y. Takéuchi, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1983**, *165*.

[122] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Adv.* **1976**, *32*, 751–767.

[123] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8535–8542.

[124] S. V. Cherepanova, N. N. Leont'eva, A. B. Arbuzov, V. A. Drozdov, O. B. Belskaya, N. V. Antonicheva, *J. Solid State Chem.* **2015**, *225*, 417–426.

[125] R. E. Johnsen, P. Norby, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19061–19066.

[126] K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi, D. Shoro, M. Honda, K. Takaki, *J. Catal.* **2005**, *231*, 92–104.

[127] F. Millange, R. I. Walton, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1713–1720.

[128] D. C. Puxley, I. J. Kitchener, C. Komodromos, N. D. Parkyns, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1983**, *16*, 237–271.

[129] F. Rey, V. Fornés, J. M. Rojo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2233–2238.

[130] A. L. McKenzie, C. T. Fishel, R. J. Davis, *J. Catal.* **1992**, *138*, 547–561.

[131] S. Abelló, D. Verboekend, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2008**, *259*, 85–95.

[132] O. Clause, M. G. Coelho, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifirò, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* **1993**, *8*, 169–186.

[133] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, N. S. McIntyre, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1771–1779.

[134] A. N. Mansour, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 231–238.

[135] J. C. Vedrine, G. Hollinger, T. M. Duc, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1515–1520.

[136] A. F. Lucrédio, G. Jerkiewickz, E. M. Assaf, *Appl. Catal. A* **2007**, *333*, 90–95.

[137] A. F. Lucrédio, Bellido, J. D. A., E. M. Assaf, *Appl. Catal. A* **2010**, *388*, 77–85.

[138] N. S. McIntyre, M. G. Cook, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2208–2213.

[139] A. N. Mansour, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 221–230.

[140] L. J. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3700–3707.

[141] V. V. Kaichev, A. Gladky, I. P. Prosvirin, A. A. Saraev, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, V. I. Bukhtiyarov, *Surf. Sci.* **2013**, *609*, 113–118.

[142] A. N. Mansour, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 239–246.

[143] F. Khairallah, A. Glisenti, *Surf. Sci. Spectra* **2006**, *13*, 58–71.

[144] B. R. Strohmeier, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 121–127.

[145] R. P. Vasquez, *Surf. Sci. Spectra* **1993**, *2*, 13–19.

[146] J. A. Rotole, P. M. A. Sherwood, *Surf. Sci. Spectra* **1998**, *5*, 11–17.

[147] F. Arena, A. Licciardello, A. Parmaliana, *Catal. Lett.* **1990**, *6*, 139–149.

[148] A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, N. Giordano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2663–2669.

[149] L. F. Lundegaard, R. R. Tiruvalam, C. Tyrsted, A. Carlsson, F. Morales-Cano, C. V. Ovesen, *Catal. Today* **2016**, *272*, 25–31.

[150] Y. H. Hu, *Catal. Today* **2009**, *148*, 206–211.

[151] H. Düdder, K. Kähler, B. Krause, K. Mette, S. Kühl, M. Behrens, V. Scherer, M. Muhler, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3317–3328.

[152] J. B. Peri, R. B. Hannan, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1526–1530.

[153] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, N. Giordano, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1990**, *42*, 121–126.

[154] F. Arena, B. A. Horrell, D. L. Cocke, A. Parmaliana, N. Giordano, *J. Catal.* **1991**, *132*, 58–67.

[155] M. Fadoni, L. Lucarelli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *120*, 177–225.

[156] R. Dębek, M. Motak, D. Duraczyska, F. Launay, M. E. Gálvez, T. Grzybek, P. Da Costa, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6705–6715.

[157] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* **1998**, *178*, 499–510.

[158] W. Taifan, J.-F. Boily, J. Baltrusaitis, *Surf. Sci. Rep.* **2016**, *71*, 595–671.

[159] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, C. Ferretti, C. R. Apesteguía, *Catalysis* **2014**, *26*, 1–28.

[160] H. Kwon, D. G. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2567–2573.

[161] R. S. C. Smart, T. L. Slager, L. H. Little, R. G. Greenler, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1019–1023.

[162] D. Cornu, H. Guesmi, J.-M. Krafft, H. Lauron-Pernot, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6645–6654.

[163] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition, CRC Press, Milton, **2016**.

[164] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, „Laboratory Catalytic Reactors: Aspects of Catalyst Testing“ in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[165] J. Haber, J. H. Block, B. Delmon, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1257–1306.

[166] T. van Herwijnen, H. van Doesburg, de Jong, W. A., *J. Catal.* **1973**, *28*, 391–402.

[167] G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, *J. Catal.* **1982**, *77*, 460–472.

[168] D. E. Peebles, D. W. Goodman, J. M. White, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4378–4387.

[169] M.-M. Millet, A. V. Tarasov, F. Girgsdies, G. Algara-Siller, R. Schlögl, E. Frei, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8534–8546.

[170] M. R. Prairie, A. Renken, R. G. Highfield, K. Ravindranathan Thampi, M. Grätzel, *J. Catal.* **1991**, *129*, 130–144.

[171] D. C. Upham, A. R. Derk, S. Sharma, H. Metiu, E. W. McFarland, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1783–1791.

[172] TAPP: Thermochemical and physical properties, Hamilton, Ohio (USA), **1998**.

[173] A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 210–218.

[174] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.

[175] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2004**, *109*, 1–25.

[176] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 972–977.

[177] T. Panczyk, W. Gac, M. Panczyk, A. Dominko, T. Borowiecki, W. Rudzinski, *Langmuir* **2005**, *21*, 7311–7320.

Abbildungsverzeichnis

1.1 (a) Entwicklung der CO_2-Emissionen weltweit und in Deutschland in den Jahren von 1960 bis 2017. (b) Stromverbrauch in Deutschland im Zeitraum von 1990 bis 2018. 1

2.1 Berechnete freie Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R G^{\ominus}$ der Umsetzung von CO_2 und H_2 zu verschiedenen Produkten in Abhängigkeit von der Temperatur. . 6
2.2 Berechnete Methanausbeuten in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis H_2:CO_2 bei verschiedenen Temperaturen. 7
2.3 Berechnete Produktverteilungen der Reaktion von CO_2 und H_2 in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis H_2:CO_2 bei verschiedenen Temperaturen. 8
2.4 Berechnete Temperaturabhängigkeit der gebildeten Kohlenstoffmenge bei einem Eduktverhältnis H_2:CO_2 von 1:1. 9
2.5 Berechnete Temperaturabhängigkeit des CO_2-Umsatzes bei bei verschiedenen Drücken. 9
2.6 Mögliche Reaktionsmechanismen der Methanisierung von CO_2. 12
2.7 Schematische Darstellung der Kristallstruktur einer Hydrotalcit-artigen Verbindung. 13

3.1 Manuelle Cofällung. 18
3.2 Automatisierte Cofällung. 19
3.3 Pulverdiffraktogramme der calcinierten HTL-Precursoren mit 20 mol% Ni aus der manuellen und automatisierten Cofällung. 20
3.4 Verschiedene Probenpräparationsmethoden für die XPS-Messungen. 23
3.5 XPS-Transferzelle. 25
3.6 Mg2p-Detailspektren der calcinierten Proben nach der Kalibrierung des C1s-Signals auf eine Bindungsenergie von 284,8 eV. 26
3.7 Detailspektren der Al2s-, Ni3s-, Mg2s-, Al2p- und Ni3p-Regionen der calcinierten Hydrotalcite mit 50 mol% Ni (50Ni17Mg33Al) und ohne Nickel (67Mg33Al) im Vergleich zu $Ni(OH)_2$. 27
3.8 Pulverdiffraktogramm des Precursors der Probe 50Ni17Mg33Al mit Angabe ausgewählter Reflexindizes. 33
3.9 Thermogramm der thermischen Zersetzung des Precursors der Probe 50Ni17Mg33Al. 34
3.10 GIBBS'sches Phasendreieck des ternären Systems NiO-MgO-Al_2O_3. 35
3.11 REM-Aufnahmen der Probe 50Ni17Mg33Al. 36
3.12 Pulverdiffraktogramme der bei 600 °C calcinierten Proben. 38

3.13 Darstellung der Kristallstrukturen von Periclas und Spinell. 39
3.14 Schematische Darstellung der Kristallstruktur von MgO. 40
3.15 Schematische Darstellung eines möglichen Mikrostrukturmodells für die bei der Calcinierung der (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite erhaltenen Mischoxide. 41
3.16 $Ni2p_{3/2}$- und Mg2p-Detailspektren der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide mit unterschiedlichen Nickelgehalten. 44
3.17 Mg2s-, Al2p-, Ni3p-, Al2s- und Ni3s-Detailspektren der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide mit unterschiedlichen Nickelgehalten. 45
3.18 Schematische Darstellung der Wechselwirkung des d_{z^2}-Orbitals eines Ni^{2+}-Ions mit dem Valenzorbital des Metallions im benachbarten Koordinationspolyeder über eine diamagnetische Oxidbrücke. 46
3.19 O1s- und C1s-Detailspektren der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide mit unterschiedlichen Nickelgehalten. 49
3.20 Molare Anteile von Nickel, Magnesium und Aluminium an der Oberfläche der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide aus der quantitativen Auswertung der $Ni2p_{3/2}$-, Mg2p- und Al2s-Detailspektren im Vergleich mit den Metallgehalten aus den XRF-Messungen. 50
3.21 Zusammenhang der Verteilung von Nickel, Magnesium und Aluminium zwischen Oberfläche und Bulk der (Ni,Mg,Al)-Mischoxide mit der Nickelbeladung. 51
3.22 Temperatur-programmierte Reduktion der calcinierten Proben. 53
3.23 Vergleich der Pulverdiffraktogramme der reduzierten Katalysatoren mit denen der calcinierten Proben. 55
3.24 Schematische Darstellung der verschiedenen Kristalldomänen in den Proben mit 50 mol% Ni, 20 mol% Ni und 5 mol% Ni im Mischoxid und nach beginnender Reduktion. 56
3.25 Domänengrößen der Nickelpartikel in den reduzierten Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Nickelbeladung. 57
3.26 TEM- und STEM/EDX-Aufnahmen sowie Größenverteilung der Nickelpartikel des Katalysators mit 50 mol% Ni. 59
3.27 $Ni2p_{3/2}$-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten und Vergleich der reduzierten und calcinierten Probe 50Ni17Mg33Al. 61
3.28 Al2s- und Ni3s-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten und Vergleich der reduzierten und calcinierten Probe 50Ni17Mg33Al. 63
3.29 Mg2p- und O1s-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten. 64

3.30 Molare Anteile von Nickel, Magnesium und Aluminium an der Oberfläche der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren aus der quantitativen Auswertung der Ni2p$_{3/2}$-, Mg2p- und Al2s-Detailspektren im Vergleich mit den Metallgehalten aus den XRF-Messungen. 65
3.31 Zusammenhang der Verteilung von Nickel, Magnesium und Aluminium zwischen Oberfläche und Bulk der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit der Nickelbeladung. 66
3.32 Freigesetzte CO_2-Mengen aus den CO_2-TPD-Untersuchungen an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren. 68
3.33 DRIFT-Spektren der bei 900 °C reduzierten Katalysatoren. 71

4.1 Schematische Darstellung des Katalysatorteststands. 75
4.2 Verschiedene Kernmaterialien für den klappbaren Ofen. 77
4.3 Temperaturverlauf entlang des Quarzglasreaktors im klappbaren Ofen. . . . 77
4.4 Schematische Darstellung des Quarzglasreaktors im Hochtemperaturofen mit einem isolierenden und gleichzeitig gut wärmeleitenden Kern. 79
4.5 Temperaturverlauf entlang des Quarzglasreaktors im Hochtemperaturofen. 80
4.6 Kalibrierung der Masseflussregler. 81
4.7 Ausschnitt aus dem Chromatogramm einer Gasmischung aus 19 mol% H_2, 5 mol% CO_2, 7 mol% CH_4, 5 mol% Ar und 64 mol% N_2. 82
4.8 Kalibrierung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors des Gaschromatographen. . 82
4.9 Überprüfung der externen Diffusionslimitierung. 84
4.10 Überprüfung der internen Diffusionslimitierung. 85
4.11 Calcinierte Probe 50Ni17Mg33Al verdünnt mit dem calcinierten Trägermaterial 67Mg33Al. 88
4.12 Einfluss der Raumgeschwindigkeit (WHSV) auf die katalytische Aktivität des Katalysators 50Ni17Mg33Al bei 250 °C und 350 °C. 89
4.13 H_2-Umsätze der CO_2-Methanisierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur der *in situ* reduzierten Katalysatoren. 91
4.14 ARRHENIUS-Plots zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien aus den katalytischen Messungen im Umsatzbereich zwischen 5 % und 15 %. . . 92
4.15 Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung der Methanisierungsexperimente 94
4.16 Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Katalysatoren nach den Methanisierungsexperimenten mit denen der reduzierten Proben. 97
4.17 Thermogramme der TG/DSC-MS-Analysen des Katalysators 50Ni17Mg33Al nach Methanisierungsexperimenten zwischen 210 °C und 400 °C. 98

4.18 TEM- und STEM/EDX-Aufnahmen sowie Größenverteilung der Nickelpartikel des Katalysators mit 5 mol% Ni nach den Methanisierungsexperimenten zwischen 210 °C und 400 °C. 100
4.19 Anteile von CO_2, H_2 und CH_4 im Produktgas in Abhängigkeit von der Standzeit der Katalysatoren 50Ni17Mg33Al bei 255 °C und 20Ni47Mg33Al bei 310 °C.101
4.20 TEM- und STEM/EDX-Aufnahmen sowie Größenverteilung der Nickelpartikel des Katalysators mit 50 mol% Ni nach 50 h unter Methanisierungsbedingungen bei 255 °C. 102

A.1 Binäre Phasendiagramme im System NiO-MgO-Al_2O_3. 108
A.2 Vergleich der Mg2p-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit denen der calcinierten Proben. 109
A.3 Vergleich der Ni2$p_{3/2}$-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit denen der calcinierten Proben. 110
A.4 Mg2s-, Al2p- und Ni3p-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit unterschiedlichen Nickelgehalten. 111
A.5 Vergleich der Mg2s-, Al2p- und Ni3p-Detailspektren der Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren mit denen der calcinierten Proben. 112
A.6 Freigesetzte H_2-Mengen aus den HTPD-Untersuchungen an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren. 113
A.7 H_2-Umsätze bei 250 °C während der Vorbehandlung und der eigentlichen Messung. 114

D.1 CO_2- und H_2-Umsätze der katalytischen Experimente am Katalysator 50Ni17Mg33Al mit den nach Gl. D.7 berechneten Größtfehlern. 123

Tabellenverzeichnis

2.1 Berechnete thermodynamische Daten der Methanisierung. 4
2.2 Mögliche (Neben)Reaktionen bei der Umsetzung von CO_2 und H_2. 5

3.1 Über XRF ermittelte Ni-, Mg- und Al-Gehalte der calcinierten HTL-Precursoren mit 20 mol% Ni aus der manuellen und automatisierten Cofällung. 20
3.2 Gemessene Detailspektren der untersuchten Regionen und Anzahl der Messzyklen pro Region. 21
3.3 Vergleich der Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) der Ni3s-, Ni3p-, Al2s- und Al2p-Elektronen. 28
3.4 Details zu den REM-Messungen am Precursor und der calcinierten Probe 50Ni17Mg33Al. 30
3.5 Ni-, Mg- und Al-Gehalte und spezifische Oberflächen der calcinierten HTL-Precursoren aus der manuellen Cofällung. 37
3.6 Referenzdaten für die Bindungsenergien verschiedener Spezies in den untersuchten XPS-Regionen. 47
3.7 Freigesetzte Menge Wasser bei der Temperatur-programmierten Reduktion der (Ni,Mg,Al)-haltigen Mischoxide im Vergleich mit den Wassermengen, die bei der vollständigen Reduktion der Ni^{2+}-Spezies in den Proben gebildet werden. 54
3.8 Aktive Nickeloberflächen aus den HTPD-Untersuchungen an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren. 67
3.9 Basische Sorptionszentren für CO_2 an der Oberfläche oxidischer Materialien und daraus resultie- rende Adsorbatgeometrien. 69
3.10 Literaturübersicht experimentell bestimmter IR-Banden verschiedener CO_2-Adsorbate an der Oberfläche von MgO bzw. MgO-dotiertem Al_2O_3 (MgO/Al_2O_3). 73

4.1 Reinheit der verwendeten Gase und Durchflussbereiche der verwendeten MFC. 76
4.2 Vergleich verschiedener Materialien für den isolierenden Kern hinsichtlich Wärmeleitfähigkeit, spezifischer Wärmekapazität und Temperaturbeständigkeit. 78
4.3 Scheinbare Aktivierungsenergien der CO_2-Methanisierung an den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren, die aus den Anstiegen der ARRHENIUS-Plots ermittelt wurden, im Vergleich mit Literaturdaten. 93

4.4 Aktivierungsenergien aus der formalkinetischen Auswertung der Methanisierungsexperimente unter der Annahme, dass es sich bei der CO_2-Methanisierung um eine reversible Reaktion 1. Ordnung handelt. 95
4.5 Durchmesser der Nickelpartikel in den reduzierten Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren und den Katalysatoren nach den Methanisierungsexperimenten. 98

B.1 BET-Oberflächen der reduzierten Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren. 115
B.2 H_2-Umsätze der CO_2-Methanisierung an den (Ni,Mg,Al)-HTL-basierten Katalysatoren. 115
B.3 Daten der ARRHENIUS-Plots der H_2-Umsätze. 116
B.4 Regressionsgeraden aus den ARRHENIUS-Plots der H_2-Umsätze und resultierende scheinbare Aktivierungsenergien. 117
B.5 Pseudogeschwindigkeitskonstanten k', die aus den Ergebnissen der Methanisierungsexperimente berechnet wurden. 117
B.6 Daten der ARRHENIUS-Plots der Pseudogeschwindigkeitskonstante k'. 118
B.7 Regressionsgeraden aus den ARRHENIUS-Plots der Pseudogeschwindigkeitskonstante k' und resultierende Aktivierungsenergien. 118

C.1 Kristallitgrößen der Nickelpartikel in den Ni/(Mg,Al)O_x-Katalysatoren nach den Methanisierungsexperimenten. 120

D.1 Angenomme systematische Größtfehler der Parameter $x_{i,\mathrm{out}}$ und $\dot{V}_{i,\mathrm{in}}$, die durch die GC-Kalibrierung sowie die MFCs hervorgerufen werden. 123