

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department Chemie

Lehrstuhl I für Technische Chemie

# Kontinuierliche Darstellung von $Cu/ZnO/Al_2O_3$ - Katalysatorsystemen in Mikroreaktoren

Georg Simson

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. M. Tromp

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen

2. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Die Dissertation wurde am 27.01.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 21.02.2011 angenommen.





# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2007 bis Januar 2011 unter Anleitung von Herrn Professor Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen am Lehrstuhl I für Technische Chemie der Technischen Universität München.

Garching, den 4. März 2011

Georg Simson



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle Herrn Professor Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Klaus Köhler, der die Aufgabe der Zweitkorrektur dieser Arbeit übernommen hat.

Ein großes Dankeschön gilt all den Mitarbeitern des Lehrstuhls, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben: Annemarie Frey und Ursula Herrmann für die Physisorptionsuntersuchungen, Nikolas Jacobsen für die Röntgendiffraktogramme und die Aufnahmen am Elektronenmikroskop und Maximilian Peter für die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte.

Ebenso danke ich Dr. Volker Hagen für die Anleitung und Begleitung beim Anlagenaufbau und die stete Bereitschaft mir als Berater in technischen Fragen zur Seite zu stehen. Herrn Richard Schröter danke ich für die Unterstützung bei allen elektronischen Fragestellungen. Der Mechanikwerkstatt sei für die stets unkomplizierte und schnelle Hilfe bei kleineren und größeren Problemen gedankt. Ulrike Ammari, Petra Ankenbauer und Maria Weindl danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Dr. Patrick Kurr und Herrn Manuel Bruns danke ich für die schnelle und unkomplizierte Durchführung der katalytischen Messungen meiner Katalysatorproben in der HTU-Anlage der Süd-Chemie AG in Heufeld.

Des Weiteren danke ich ganz herzlich allen Studenten, die während meiner Promotion mit ihren Studienarbeiten sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein persönlicher Dank gilt: Steffi, Conny, Max, Nik, Flo, Andi, ... sie wissen wofür.

Ein riesiges Dankeschön möchte ich meiner lieben Steffi aussprechen, die auch in der nicht ganz einfachen Zeit immer für mich da war und mir Kraft gegeben hat.

An dieser Stelle möchte ich ganz besonders meiner Familie danken, vor allem meinen Eltern, die mich während des ganzen Studiums und der Promotion immer unterstützt und begleitet haben.



„Die Technik von heute ist das Brot von morgen - die Wissenschaft von heute ist die Technik von morgen.“

*Richard von Weizsäcker*



... für meine Familie.





# Kurzzusammenfassung

Die katalytische Synthese von Methanol, einem wichtigen C1-Baustein der chemischen Industrie, aus Synthesegas findet an ternären  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsystemen statt. Im Zuge dieser Arbeit wurden die Mischoxidkatalysatoren mit innovativen Syntheserouten in mikroverfahrenstechnischen Syntheseanlagen unter variierenden Parametern aus den Metallnitratlösungen dargestellt. Die Fällung in den Mikroreaktoren (Schlitzplattenmischer und Ventilmischer) ermöglicht eine kontinuierliche Synthese von nanostrukturierten Partikeln unter exakt definierten und über die gesamte Reaktionsdauer konstanten Reaktionsbedingungen, sowie aufgrund des verbesserten Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses genaue Temperaturkontrolle und effiziente Durchmischung der Reaktanden. Als basische Fällungsreagenzien kamen Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid zum Einsatz. Zur Bewertung des Potentials der neuartigen Syntheserouten wurden Vergleichsproben in einem konventionellen Batch-Reaktor nach dem klassischen Cofällungsverfahren synthetisiert.

Die Katalysatoren werden mit einem molaren  $Cu:Zn:Al$ -Verhältnis von 60:30:10 nach der „constant pH method“ unter exakter Einhaltung der Syntheseparameter dargestellt. Die Synthesen erfolgen bei einer Temperatur von 65°C und variierenden pH-Werten im Bereich von 6-7. Die Fällungssuspension wird jeweils für 0, 1 oder 2 Stunden in der Mutterlauge gealtert. Das Präzipitat wird dem konventionellen Post-Processing aus Waschen, Filtration, Trocknung und Kalzinieren unterzogen.

Die Charakterisierung der Katalysatorproben erfolgt mit folgenden Methoden: Analyse der Oberfläche mittels Stickstoffadsorption (Physisorption); Bestimmung der Metallzusammensetzung durch Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) sowie Elementaranalysen zur Bestimmung von Eduktrückständen; Zusammensetzung der Kristallphasen durch Pulverröntgendiffraktometrie (XRD); Morphologie und Partikelgrößenverteilung mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM); thermisches Zersetzungsverhalten in thermogravimetrischen Experimenten (TG-MS); Bestimmung der spezifischen Kupferoberfläche durch Reaktive Frontalchromatographie mit Distickstoffmonoxid und Messung der katalytischen Aktivität in der Methanolsynthese in der katalytischen Schnelltestanlage FAST; Bestimmung der Methanolsyntheseaktivität in der High-Throughput-Anlage der Süd-Chemie AG in Heufeld.

Aus der Charakterisierung der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren wird deutlich, dass in der Fällung der Katalysatoren mit den Carbonat-Spezies Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat in der Reaktion ein völlig anderes chemisches System als in der Fällung mit Natriumhydroxid vorliegt. In der Synthese mit Natriumhydroxid werden lediglich die Hydroxide von Kupfer, Zink und Aluminium und keine Hydroxycarbonatverbindungen, Mischverbindungen der Metalle mit Hydroxid- und Carbonat-Ionen, erhalten. Die Metallzusammensetzung der Katalysatoren wird nur in geringem Maße von der Syntheseroute und der Alterungsphase beeinflusst. Die Wahl des Fällungsmittels und des pH-Wertes dagegen haben einen großen Einfluss auf die Reorganisation des Präzipitats und den Einbau von Zink in das primäre Fällungsprodukt. Ein neutraler pH-Wert und die Anwesenheit von Carbonat-Ionen im Reaktionsmedium begünstigen die Zinkfällung und damit das Erreichen des eingesetzten Metallverhältnisses. Die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme aus der Fällung mit Carbonat-Spezies weisen BET-Oberflächen im Bereich von  $60 - 90 \text{ m}^2/\text{g}$  und keinen Einfluss der Syntheserouten auf. Die Synthesen mit Natriumhydroxid ergeben Oberflächen von  $20 - 40 \text{ m}^2/\text{g}$ , wobei der Einsatz von Mikromischern bei den  $NaOH$ -Proben zu einer Steigerung der Oberflächen um den Faktor 2 führt. Allgemein kann beobachtet werden, dass die Alterungsphase von zwei Stunden die BET-Oberfläche der Mischoxide um bis zu 40 % steigert.

Die XRD-Profile der unkalzinierten Hydroxycarbonatprecursor der Synthesen im Schlitzplattenmischer und im Ventilmischer, insbesondere mit Ammoniumcarbonat, zeigen Proben hoher Kristallinität mit scharf ausgeprägten Reflexen der Kristallphasen Malachit und Rosasit, welchen eine hohe Aktivität im späteren Methanolsynthesekatalysator zugeschrieben wird. Das konventionelle Batch-Verfahren liefert Proben geringerer Kristallinität und mit höheren Anteilen der unerwünschten Kristallphase Aurichalcit. In den Katalysatoren aus der Synthesereihe mit Natriumhydroxid werden Reflexe der Kristallphasen Gerhardtit  $Cu_2NO_3(OH)_3$  sowie der Hydroxidverbindungen von Kupfer, Zink und Aluminium gefunden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide zeigen für die Synthesen mit Carbonat-Spezies runde und ovale Partikel mit einem mittleren Durchmesser von  $7,1 - 7,6 \text{ nm}$ , wobei die Partikel aus den Mikroreaktoren nur marginal kleiner als die Partikel aus dem Batch-Verfahren sind. Die Fällung mit Natriumhydroxid ergibt mittlere Partikelgrößen im Bereich von  $42 - 54 \text{ nm}$  und deutlich breitere Partikelgrößenverteilungen.

In der Reaktiven Frontalchromatographie werden für die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren aus der Synthese in den kontinuierlich betriebenen Mikromischern im Allgemeinen höhere spezifische Kupferoberflächen als im klassischen Batch-Verfahren erzielt. Desweiteren weisen die Katalysatoren aus Schlitzplattenmischer und Ventilmischer einen geringeren Rückgang der Kupferoberfläche während der Methanolsynthese und damit eine höhere Stabilität der Kupferoberfläche auf. Die Synthese mit Natrium- und Ammoniumcarbonat ergibt Katalysatoren mit hohen Kupferoberflächen um die  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dagegen bringen die Synthesen mit Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid Katalysatoren mit geringer Kupferoberfläche und hoher Abnahme der Kupferoberfläche in der Methanolsynthese hervor.

In der katalytischen Methanolsynthese in der Schnelltestanlage FAST wird für alle dargestellten Katalysatoren unabhängig vom eingesetzten Fällungsreagenz das Maximum der Aktivität bei Katalysatorproben aus Synthesen in den neuartigen, mikroverfahrenstechnischen Anlagen erhalten. Dagegen stammen die Proben mit einem Minimum in der Methanolproduktion zu 75 % aus dem klassischen Batch-Verfahren. Vor allem Katalysatoren aus der Fällungsreaktion mit dem alternativen Reagenz Ammoniumcarbonat zeigen hohe Aktivitäten und reichen bis zu 89 % an den industriellen Referenzkatalysator heran. Die Aktivitätsmessungen in der HTU zeigen für die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren aus der Fällung mit Carbonat-Spezies unabhängig von der Syntheseroute hohe Aktivitäten. Der ternäre Katalysator aus der Fällung im Schlitzplattenmischer mit Natriumcarbonat erreicht 96 % der katalytischen Leistung des industriellen Referenzmaterials.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ternäre  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme in neuartigen, kontinuierlich betriebenen mikroverfahrenstechnischen Syntheseanlagen mit Mikromischern als zentralen Bausteinen unter Verwendung von Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid als Fällungsmittel dargestellt. In der Fällungsreaktion in Schlitzplattenmischer und Ventilmischer wurden Katalysatoren mit gleichwertigen oder bevorzugten physiko-chemischen Eigenschaften wie im klassischen Batch-Verfahren hergestellt. Besonders in der Zusammensetzung der Kristallphasen, der spezifischen Kupferoberfläche und der katalytischen Aktivität zeigen die Katalysatoren aus den Mikroreaktoren industriell interessante Eigenschaften. Die innovativen Syntheserouten zur Darstellung von Methanolsynthesekatalysatoren besitzen das Potential, die konventionellen Verfahren im Batch-Prozess durch kontinuierlich betriebene Synthesen zu ersetzen.



# Abstract

Methanol is one of the most important C1 components in chemical production. In chemical industry the catalytic synthesis of methanol with ternary  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  catalysts from synthesis gas is performed according to the ICI low-pressure methanol process. The main objective of this thesis was the synthesis of  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  catalysts in innovative synthesis routes in microstructured synthesis setups with micromixers. The precipitation in slit plate mixer and valve assisted mixer was continuously operated under exact control of pH, temperature, concentration and ageing time. Reaction conditions were kept constant over the complete reaction time. Due to the enhanced surface to volume ratios in microstructured reactors a precise temperature control and efficient mixing of the reactants are enabled. The catalyst systems were prepared by co-precipitation of aqueous metal nitrate solutions of copper, zinc and aluminum with aqueous alkaline solutions under varying reaction parameters. The precipitation was performed with sodium, ammonium and potassium carbonate as well as sodium hydroxide. For the evaluation of the potential of the novel synthesis routes, reference samples in a conventional batch process were prepared.

The catalysts were prepared according to the „constant pH method“ with a molar ratio of 60:30:10 for the metals copper, zinc and aluminum. Syntheses were conducted at a temperature of 65°C and varying pH-values in the range of 6 to 7. The precipitation suspension was subsequently aged for 0, 1 or 2 hours in the mother liquor. Then the precipitate was submitted to the conventional post processing of washing, filtration, drying, and calcination.

The characterization of precursors and calcined materials was realized by the following methods: analysis of surface area with adsorption of nitrogen; determination of the metal contents with optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP-OES) and also elementary analysis to determine reagent residues; X-ray powder diffraction to analyse structure and crystallinity of the precursors (XRD); Electron microscopy was used to investigate the morphology of nanoparticles and their size distribution (TEM); thermogravimetric analysis to determine the thermal decomposition of precursors and mixed oxides (TG-MS); examination of copper surface areas with reactive frontal chromatography (RFC) with dinitrogen monoxide and testing of the catalytic performance in methanol synthesis in a single-pass fixed-bed reactor (FAST); testing of catalytic performance in methanol synthesis in a high throughput unit at Süd-Chemie AG in Heufeld.

The characterization of the  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  catalysts illustrates that in the precipitation reaction with the carbonate species sodium, ammonium and potassium carbonate a completely different chemical system exists than in the precipitation with sodium hydroxide. In the synthesis with sodium hydroxide only the hydroxides of copper, zinc and aluminum are obtained. In the reaction with carbonate species hydroxycarbonateprecursors, compounds of hydroxide and carbonate ions are additionally obtained. The metal contents of the catalysts are barely affected by the applied synthesis route and the length of the ageing time. The choice of the precipitating agent and pH value in contrast exhibits a big influence on the reorganisation of the precipitate and the incorporation of zinc in the primary precipitation product. A neutral pH value and the presence of carbonate ions in the suspension promote the precipitation of zinc and hence to reach the applied metal ratios. The ternary catalysts from the synthesis with carbonate species display a BET surface area in the range of 60 - 90  $m^2/g$  independent from the synthesis route applied. Using sodium hydroxide, surface areas of 20 - 40  $m^2/g$  are obtained. The operation of the precipitation in micromixers amplifies the surface area of the  $NaOH$  samples with a factor of 2. In general it can be observed that the ageing period of 2 hours enlarges the surface area of the  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  catalysts up to 40 %.

The XRD diffractograms of the uncalcined hydroxycarbonate precursors from the synthesis in the slit plate mixer and the valve assisted mixer, especially with ammonium carbonate, show high crystallinity and sharp reflexes of malachite and roasite. These crystal phases are thought to be responsible for catalysts with high catalytic activity in methanol synthesis. The conventional batch process delivers samples with lower crystallinity and higher intensity of the undesirable phase aurichalcite. In catalysts from the synthesis with sodium hydroxide, reflexes of the crystal phases gerhardtite  $Cu_2NO_3(OH)_3$ , as well as hydroxide compounds of copper, zinc and aluminum are obtained. Electron microscopy results of  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  mixed oxides from synthesis with carbonate species display round and oval particles with a mean particle size of 7,1 - 7,6  $nm$ . The precipitation with sodium hydroxide results in particles with 42 - 54  $nm$  of size and a large particle size distribution.

The results of the reactive frontal chromatography for  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  catalysts prepared in continuously operated micromixers in general show higher specific copper surface areas than for catalysts prepared in conventional batch processes. Furthermore, the samples from the slit plate mixer and the valve assisted mixer exhibit a less pronounced decrease of copper surface area during methanol synthesis and therefore present a higher stability of the achieved copper surface area. Synthesis with sodium and ammonium carbonate results in catalysts with high copper surface areas of about 20  $m^2/g$ . By contrast, catalyst precipitation with potassium and sodium hydroxide provides samples with low copper surface area and a high decrease of copper surface area during methanol synthesis.

The catalytic activity in methanol synthesis was tested in the catalytic test rig FAST. Separate from the precipitating agent the maximum in activity for all synthesised  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  catalysts is observed with samples prepared in the novel, continuously operated microstructured synthesis setups. Compared to that the minimum of catalytic activity in methanol synthesis is achieved up to 75 % in samples prepared in the classical batch process. In particular catalysts based on the ammonium carbonate route display high catalytic activity and achieve 89 % of the catalytic performance of an industrial reference catalyst. The catalytic activity of catalysts prepared at pH 7 was tested in a high throughput unit. All catalysts prepared with carbonate species show high activity in methanol synthesis sovereign from the synthesis route applied. The ternary catalyst precipitated with sodium carbonate in the slit plate mixer displays 96 % of the catalytic activity of the industrial reference sample.

Within the scope of this thesis, ternary  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  catalysts were prepared in novel, continuously operated micro process engineering setups with micromixers applying sodium, ammonium and potassium carbonate as well as sodium hydroxide as precipitation agents. With the precipitation in slit plate mixer and valve assisted mixer catalysts with equivalent or even preferred physicochemical properties compared to the conventional batch process were obtained. Especially the composition of crystal phases, the specific copper surface area and the catalytic activity in methanol synthesis of the catalysts prepared in micromixers displayed industrially important capabilities. The novel synthesis routes for the precipitation of catalysts for methanol synthesis possess the potential to replace the conventional synthesis in batch reactors by continuously operated precipitation.





# Akronyme und Abkürzungen

A	Aurichalcit
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
Batch	Batch-Verfahren
BET	Brunauer, Emmett und Teller
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
d.h.	das heißt
diff.	differentiell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DMT	Dimethylterephthalat
DTA	Differential thermal analysis
DTG	Differentielle Thermogravimetrie
EGA	Evolved gas analysis
et al.	et alii (Maskulinum), et aliae (Femininum), lateinisch: und andere
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
Fa.	Firma
ggf.	gegebenenfalls
GLT	glaslined tube, engl.: glasbeschichtetes Rohr
H	Hydrozinkit
HPLC	High pressure liquid chromatography
HTU	High throughput unit
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-OES	Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry
IMFC	Indirect Methanol Fuel Cell
Konz.	Konzentration

M	Malachit
MM	Mikromischer
MMA	Methacrylsäuremethylester
MTA	Methanol-to-Aromatics
MTBE	Methyl-tertiär-butylether
MTO	Methanol-to-Olefins
MTP	Methanol-to-Propylen
NWG	Nachweisgrenze
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFC	Reaktive Frontalchromatographie
RT	Raumtemperatur
SEM	Scanning Electron Microscopy
SPM	Schlitzzplattenmischer
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG-MS	Thermogravimetrie-Massenspektrometrie
TMA	Thermomechanical analysis
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
T-Rate	Temperaturrate beim Kalzinieren
UPW	Ultra pure water
vgl.	vergleiche
VM	Ventilmischer
WGSR	Wassergasshift-Reaktion
WTY	Weight time yield
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction (Pulverröntgendiffraktometrie)
z.B.	zum Beispiel

# Symbole und Formelzeichen

$\lambda$	Wellenlänge	$nm$
$\text{\AA}$	Angström	
$Al$	Aluminium	
$Al(NO_3)_3$	Aluminiumnitrat	
$Al_2O_3$	Aluminiumoxid	
$Ar$	Argon	
$C$	Kohlenstoff	
$c$	Konzentration	$mol/l$
$cm$	Zentimeter	
$cm^2$	Quadratzenimeter	
$cm^3$	Kubikzenimeter	
$CO$	Kohlenmonoxid	
$CO_2$	Kohlendioxid	
$Cu$	Kupfer	
$Cu(NO_3)_2$	Kupfernitrar	
$CuO$	Kupferoxid	
$d$	Netzebenenabstand	$\text{\AA}$
$d_i$	Reaktordurchmesser Innen	$mm$
$g$	Gramm	
$h$	Stunde	
$h, k, l$	Millersche Indizes	
$HCl$	Salzsäure	
$He$	Helium	
$h_l$	Höhe der Katalysatorschüttung	$mm$
$HNO_3$	Salpetersäure	
$H_2$	Wasserstoff	

jato	Jahrestonne	$t/a$
$K$	Kalium	
$KCO_3$	Kaliumcarbonat	
$l$	Liter	
m	Masse	$g, kg, t$
$\mu l$	Mikroliter	
$\mu m$	Mikrometer	
$MeOH$	Methanol	
Mio.	Million	
$mol$	Mol	
$mol\%$	Molprozent	
$m_s$	Masse der Katalysatorschüttung	$mg$
$Mt$	Megatonne	
$m^2$	Quadratmeter	
$m^3$	Kubikmeter	
$mg$	Milligramm	
$min$	Minuten	
$ml$	Milliliter	
$mm$	Millimeter	
$Na$	Natrium	
$NaCO_3$	Natriumcarbonat	
$NaOH$	Natriumhydroxid	
$(NH_4)_2CO_3$	Ammoniumcarbonat	
$NH_4OH$	Ammoniumhydroxid	
$Nml$	Normmilliliter	
$N_2$	Stickstoff	
$N_2O$	Distickstoffmonoxid	
$ppm$	parts per million	
p	Druck	bar

pH	pondus hydrogenii, lateinisch: Gewicht des Wasserstoffs	
T	Temperatur	°C, K
t	Zeit	<i>min, h</i>
tato	Tagestonne	t/tag
V	Volumen	<i>ml, l</i>
$V_M$	Volumen einer Monolage	$m^3$
Vol.-%	Volumenprozent	
%	Prozent	
w.E.	willkürliche Einheit	
wt.-%	Gewichtsprozent	
$Zn$	Zink	
$Zn(NO_3)_2$	Zinknitrat	
$ZnO$	Zinkoxid	



# Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Danksagung	III
Kurzzusammenfassung	IX
Abstract	XIII
Akronyme und Abkürzungen	XVII
Symbole und Formelzeichen	XIX
Inhaltsverzeichnis	i
 I Schriftliche Abfassung	 1
1 Einleitung	3
1.1 Einführung . . . . .	3
1.2 Zielsetzung . . . . .	5
2 Stand des Wissens	7
2.1 Katalytische Methanolsynthese . . . . .	7
2.1.1 Industrielle Methanolsynthese . . . . .	7
2.1.2 Mechanistische Aspekte der Methanolsynthese . . . . .	9
2.2 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme . . . . .	15
2.2.1 Darstellung der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren . . . . .	15
2.2.2 Kristallstrukturen der Precursor . . . . .	22
2.3 Mikroverfahrenstechnik . . . . .	27
2.3.1 Grundlagen der Mikroverfahrenstechnik . . . . .	27
2.3.2 Synthese in Mikroreaktoren . . . . .	30
3 Methoden	35
3.1 Klassische Katalysatorpräparation . . . . .	35
3.2 Katalysatorpräparation in Mikroreaktoren . . . . .	38
3.2.1 Einsatz eines Schlitzplattenmischers . . . . .	39

---

3.2.2	Einsatz eines Ventilmischers . . . . .	40
3.3	Synthese der Precursor . . . . .	42
3.3.1	Synthese im Batchverfahren . . . . .	42
3.3.2	Synthese im Schlitzplattenmischer . . . . .	43
3.3.3	Synthese im Ventilmischer . . . . .	43
3.4	Charakterisierung . . . . .	44
3.4.1	Physisorption . . . . .	44
3.4.2	Elektronenmikroskopie . . . . .	46
3.4.3	Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	46
3.4.4	Optische Emissionsspektrometrie . . . . .	48
3.4.5	Elementaranalyse . . . . .	50
3.4.6	Thermogravimetrie . . . . .	50
3.5	FAST - Katalytische Schnelltestanlage . . . . .	51
3.5.1	Aufbau der Anlage . . . . .	51
3.5.2	Reaktive Frontalchromatographie . . . . .	54
3.5.3	Methanol-Synthese . . . . .	57
4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	59
4.1	Precursordarstellung im Batch-Verfahren . . . . .	60
4.1.1	Synthese im Batch-Verfahren - pH 6 . . . . .	60
4.1.2	Synthese im Batch-Verfahren - pH 7 . . . . .	70
4.2	Precursordarstellung im Schlitzplattenmischer . . . . .	77
4.2.1	Synthese im Schlitzplattenmischer - pH 6 . . . . .	77
4.2.2	Synthese im Schlitzplattenmischer - pH 7 . . . . .	84
4.3	Precursordarstellung im Ventilmischer . . . . .	91
4.3.1	Synthese im Ventilmischer - pH 6 . . . . .	91
4.3.2	Synthese im Ventilmischer - pH 7 . . . . .	99
4.4	Vergleich der Syntheserouten . . . . .	106
4.5	Einfluss des Fällungsreagenzes . . . . .	119
4.6	Einfluss des pH-Wertes . . . . .	132
4.7	Charakterisierung der $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide . . . . .	140
4.8	Charakterisierung im katalytischen Teststand . . . . .	147
4.8.1	Bestimmung der spezifischen Kupferoberfläche . . . . .	147
4.8.2	Aktivität in der Methanolsynthese . . . . .	156
4.8.3	Aktivitätsmessung in der High-Throughput-Anlage . . . . .	167
4.9	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	172
5	Zusammenfassung . . . . .	181
6	Ausblick . . . . .	187



II	Anhang	189
7	Chemikalien und Geräte	191
7.1	Chemikalien . . . . .	191
7.2	Gase . . . . .	192
7.3	Geräte . . . . .	193
8	Katalysatoren	195
9	Tabellenverzeichnis	197
10	Abbildungsverzeichnis	201
11	Literaturverzeichnis	207
12	Publikationen und Posterbeiträge	225
13	Lebenslauf	227
14	Abschließende Erklärung	229



Teil I

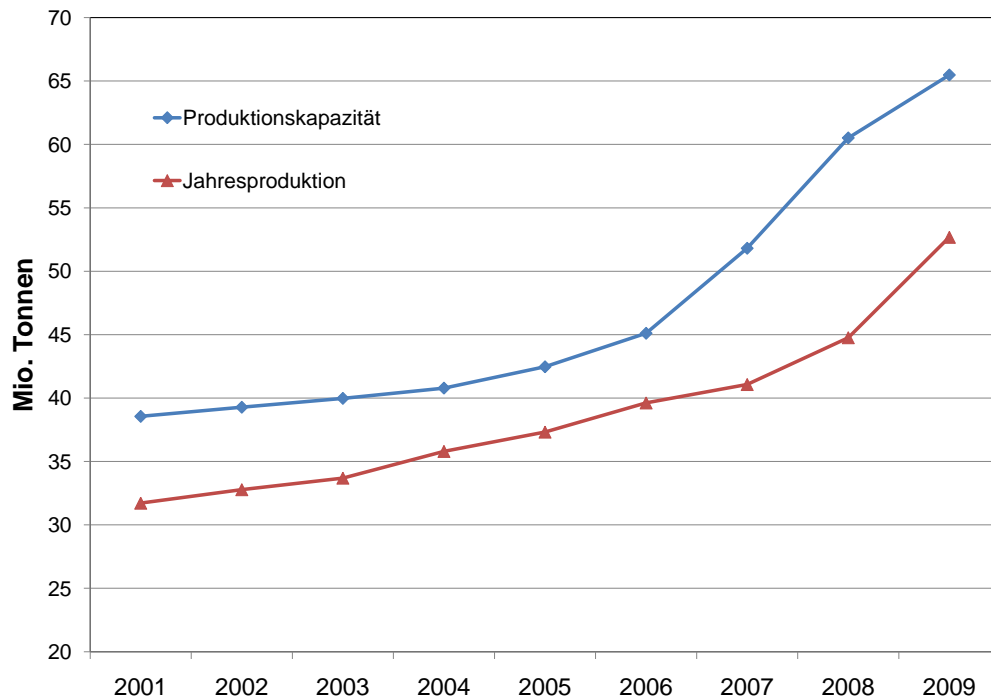
Schriftliche Abfassung



# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

Methanol ist einer der wichtigsten C1-Bausteine der chemischen Industrie und Grundstoff für viele Chemikalien wie Formaldehyd, Essigsäure, Methyl-tert.-butylether (MTBE), Methacrylsäuremethylester (MMA), Dimethylterephthalat (DMT) und viele weitere organische Verbindungen [41]. Mit einer Weltjahresproduktion von 52 Millionen Tonnen in 2009 stellt Methanol hinter Ammoniak und Schwefelsäure die dritthäufigst heterogen katalytisch hergestellte Basischemikalie dar [63, 79]. Abbildung 1.1 zeigt die Entwicklung der Produktionskapazitäten und des Verbrauchs von Methanol seit 2001.



**Abbildung 1.1:** Methanol - Produktionskapazität und Verbrauch von 2001 bis 2009 [79]

In den neuartigen Prozessen Methanol-to-Olefins (MTO), Methanol-to-Propylen (MTP) und Methanol-to-Aromatics (MTS) wird Methanol als Basis für die Produktion von Alkenen und Aromaten eingesetzt [6, 107, 168].

Aufgrund seines hohen Wasserstoff-zu-Kohlenstoffverhältnisses von 4/1 gilt Methanol als effizienter Energieträger und Wasserstoffspeicher. Im Energie- und Verkehrssektor wird mit hohen Wachstumspotentialen für Methanol gerechnet, da es sich als Flüssigtreibstoff wie Benzin verhält und sicher handhaben lässt. Somit ist Methanol prädestiniert, als Wasserstoffträger in der Brennstoffzellentechnik eingesetzt zu werden [1]. Der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) oder der Indirekt-Methanol-Brennstoffzelle (IMFC), mit Methanol als Treibstoff, wird das Potential zugesprochen wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien zu ersetzen [37, 127]. Bereits heute werden 15% der weltweiten Methanolproduktion als Treibstoff oder Energieträger eingesetzt. Langfristig lässt sich eine weiter steigende Bedeutung von Methanol als Basischemikalie und Energieträger und damit ein weiterer Ausbau und die Optimierung der Methanolsynthese erwarten.

Gegenwärtig erfolgt die Methanolsynthese nahezu ausschließlich aus Synthesegas, einer Mischung aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Das Synthesegas wird durch Steam Reforming an Nickelkatalysatoren aus Erdgas oder anderen Kohlenwasserstoffen gewonnen. Der Großteil der industriellen Syntheseanlagen produziert Methanol nach dem ICI-Niederdruck-Verfahren mit  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren [16, 160].

Die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme werden großtechnisch durch wässrige Cofällung der Metallnitratlösungen mit Natriumcarbonat im Batch-Verfahren synthetisiert. Eine große Anzahl von Untersuchungen hat gezeigt, dass die Syntheseparameter wie pH-Wert, Temperatur und Alterungszeit wesentlich die physiko-chemischen Eigenschaften der Katalysatorvorstufen und somit auch die katalytische Aktivität des späteren Katalysators beeinflussen [8, 14, 90, 144, 183]. Obwohl das Katalysatorsystem bereits als intensiv studiert gilt und trotz einer schnell wachsenden Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen über Methanolsynthese an  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren, werden Aspekte wie die Rolle des ZnO und anderer Bestandteile des Katalysators, die Natur des aktiven Zentrums und der Reaktionsmechanismus weiter kontrovers diskutiert [41, 58, 99, 149, 156]. Detaillierte Kinetikstudien, der Einsatz physiko-chemischer Charakterisierungsmethoden und innovative Ansätze der präparativen Anorganischen Chemie eröffnen große Möglichkeiten für weitere Verbesserungen und Optimierung der Syntheseprozesse zur Darstellung neuer, aktiver Katalysatorsysteme.

Trotz bemerkenswerter Fortschritte im Bereich von Effizienz und Sicherheit bei Batch-Reaktoren, sind Temperaturkontrolle und effiziente Durchmischung der Reaktanden weiterhin große Herausforderungen bei der Synthese nanostrukturierter Materialien und ermöglichen keine exakte Einhaltung der Prozessparameter [145]. Die Mikroreaktionstechnik hat in den letzten Jahren in der chemischen Verfahrenstechnik deutlich an Bedeutung gewonnen und

bietet mit dem Einsatz von Mikroreaktoren vollkommen neue Wege zur Synthese von Katalysatorpartikeln [82]. Aufgrund eines um den Faktor 500 größeren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis wird eine bessere Temperaturkontrolle ermöglicht. Die sehr kurzen Diffusionsstrecken innerhalb der Mikrostrukturen ergeben eine effiziente Vermischung und vermeiden Konzentrationsgradienten. Die Steuerung der Prozessparameter ist deutlich verbessert und gleichmäßiger.

Die Mikroverfahrenstechnik eröffnet für die Synthese nanostrukturierter Katalysatoren neue, innovative Syntheserouten unter Einhaltung exakt definierter und über die gesamte Reaktionsdauer konstanter Syntheseparameter. Durch diese können Partikel mit einheitlichen Eigenschaften wie Größe, Form und Struktur erhalten werden.

## 1.2 Zielsetzung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, verschiedene  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren mit kontinuierlicher Prozessführung in Mikroreaktoren in Abhängigkeit der Prozessparameter darzustellen, zu charakterisieren und in einer Testanlage für die Methanolsynthese zu untersuchen.

Im ersten Teil der Arbeit werden  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme in neuen, innovativen Syntheserouten kontinuierlich mit verschiedenen Mikroreaktoren gefällt. Dabei erfolgt eine Variation der Syntheseparameter pH-Wert, Alterungszeit und des Fällungsreagenz. Als interne Referenzprobe wird jeweils ein Katalysator nach dem klassischen Batch-Verfahren dargestellt. Die Charakterisierung der erhaltenen Materialien erfolgt durch Physisorption, ICP-Messungen, Thermogravimetrie, XRD-Messungen und TEM-Aufnahmen. Dabei wird der Einfluss der Prozessparameter auf die Eigenschaften der Materialien untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die erhaltenen Katalysatoren in einem Teststand für die Methanolsynthese auf ihre Aktivität und spezifische Kupferoberfläche hin untersucht und mit einem industriellen  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Referenzkatalysator verglichen.

Aus den Ergebnissen beider Teile soll ein tiefergehendes Verständnis des Systems zur Darstellung ternärer  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in Mikroreaktoren mit kontinuierlicher Prozessführung und Hinweise auf die Optimierung der Herstellungsprozesse für Methanolsynthesekatalysatoren erhalten werden.





## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Katalytische Methanolsynthese

#### 2.1.1 Industrielle Methanolsynthese

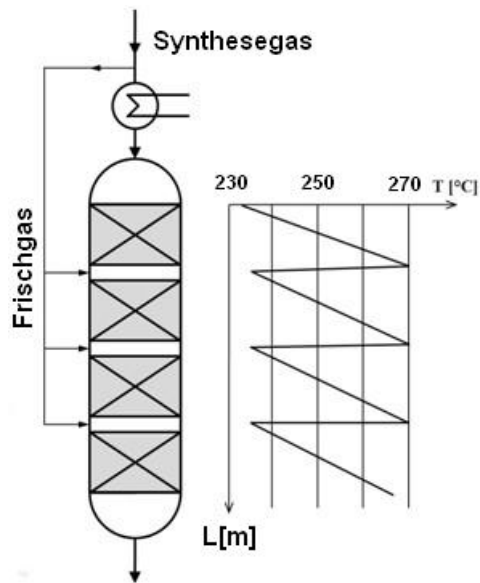
Methanol wurde erstmals 1661 von Sir Robert Boyle (1627 - 1691) durch trockene Destillation von Holz hergestellt. Unabhängig voneinander bestimmten Justus von Liebig (1803 - 1873) und J.B.A. Dumas (1800 - 1884) die chemische Zusammensetzung von Methanol. Aufgrund dieser Arbeiten fand der Ausdruck „Methyl“ Einzug in die Chemie. Weitere frühere Bezeichnungen für Methanol waren: Holzgeist, Holzin oder Carbinol. Im Zeitraum von 1830 - 1923 war „Holz-Alkohol“ die einzige Quelle für Methanol [167].

1923 entwickelte die BASF das Hochdruckverfahren für die Methanolherstellung unter Verwendung von  $ZnO/Cr_2O_3$ -Katalysatoren bei Temperaturen von 300 - 400°C und Drücken von 150 - 300 bar [32]. Die eingesetzten  $ZnO/Cr_2O_3$ -Katalysatoren waren thermisch sehr stabil und gegenüber den üblichen Kontaktgiften sehr viel weniger anfällig als die aktiveren Kupfersysteme.

Die Gewinnung von wesentlich reinerem Synthesegas aus Erdgas in den 1960er Jahren ermöglichte den Einsatz der hochselektiven  $Cu/ZnO$ -Systeme, die sehr anfällig für Katalysatorgifte wie Schwefel und Halogene sind. Aufgrund der deutlich höheren Aktivität der Kupfer-basierten Katalysatorsysteme konnten die Reaktionsparameter auf Temperaturen von 250 - 300°C und Drücke von 50 - 100 bar gesenkt werden [173, 181]. Diese Verbesserungen führten zu einer starken Reduzierung des Aufwandes für die Kompression der Gase und der Kapazitäten der Wärmetauscher im Rückführungskreislauf und damit zu einer deutlichen Effizienzsteigerung des Methanolsyntheseprozesses mit Verringerung der Kosten. Die Verringerung der Reaktionstemperatur erhöhte zudem die Selektivität der Reaktion, da die Bildung von Nebenprodukten wie leichten Kohlenwasserstoffen unterdrückt wird [102].

1966 wurde von Imperial Chemical Industries (ICI) die industrielle Synthese von Methanol aus Synthesegas mit  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren eingeführt. Bis heute wird Methanol großtechnisch durch das Niederdruckverfahren nach ICI dargestellt [16, 134].

Das Niederdruckverfahren wird in Hordenreaktoren durchgeführt, die aus mehreren übereinander angeordneten Horden bestehen, in denen der Katalysator in Form eines adiabatisch betriebenen Festbettes vorliegt. Zur Vermeidung einer Überhitzung des Reaktors durch die bei der Methanolsynthese freiwerdende Wärme, kann das Reaktionsgemisch durch innen- und/oder außenliegende Wärmetauscher oder direkt mit kaltem Frisch- oder Kreislaufgas gekühlt (Quenchen) werden. Das kalte Synthesegas zur Temperaturregelung wird durch spezielle, von ICI entwickelte „Rauten“-Verteiler direkt in das Katalysatorbett geführt. Abbildung 2.1 zeigt das typische, sägezahnartige Temperaturprofil entlang der Reaktorachse, das durch die Kaltgaseinspeißung entsteht [60].



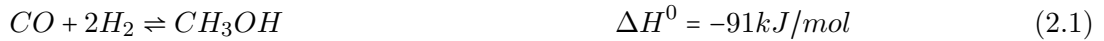
**Abbildung 2.1:** Aufbau eines Hordenreaktors mit Temperaturprofil [6]

Auf Reaktionsdruck komprimiert, wird das Synthesegas mit Kreislaufgas in den Reaktor geführt. Im Startheizer wird ein Teil des Gases auf Reaktionstemperatur gebracht. Das restliche Gas wird seitlich als Kaltgas in den Reaktor gespeißt. Am Reaktorausgang werden im Abscheider Rohmethanol und nicht umgesetztes Synthesegas getrennt. In einem Reaktordurchlauf werden bis zu 25% Methanol erhalten. In mehreren Destillationsstufen wird das Rohmethanol von Verunreinigungen befreit und mit einer Reinheit von 99,99% erhalten [87].

Neben dem ICI-Verfahren werden das Lurgi MegaMethanol-Verfahren, das Verfahren nach Linde mit einem Isothermalreaktor und Verfahren der Firmen Haldor-Topsøe, Halliburton und Mitsubishi Gas Chemical zur großtechnischen Methanolsynthese eingesetzt. Die  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorsysteme für die Methanolsysteme werden hauptsächlich von folgenden Herstellern geliefert: Süd-Chemie, ICI-Synetix, Haldor-Topsøe und Mitsubishi Gas Chemical.

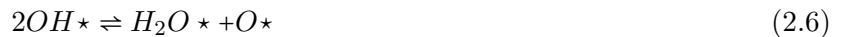
### 2.1.2 Mechanistische Aspekte der Methanolsynthese

Die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol wird stark von thermodynamischen Faktoren bestimmt. Die Gleichgewichtszusammensetzung des Gasgemisches wird durch drei Reaktionen definiert: die Hydrierung von Kohlenmonoxid (2.1), die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid (2.2) und die Wassergasshiftreaktion (2.3).



Die Methanolsynthese ist ein exothermer Prozess ( $\Delta H^0 < 0$ ), aber aufgrund der Entropieabnahme eine endergonische Reaktion ( $\Delta G^0 > 0$ ), die nach dem Prinzip von Le Chatelier bei geringen Reaktionstemperaturen und hohen Drücken bevorzugt abläuft [166].

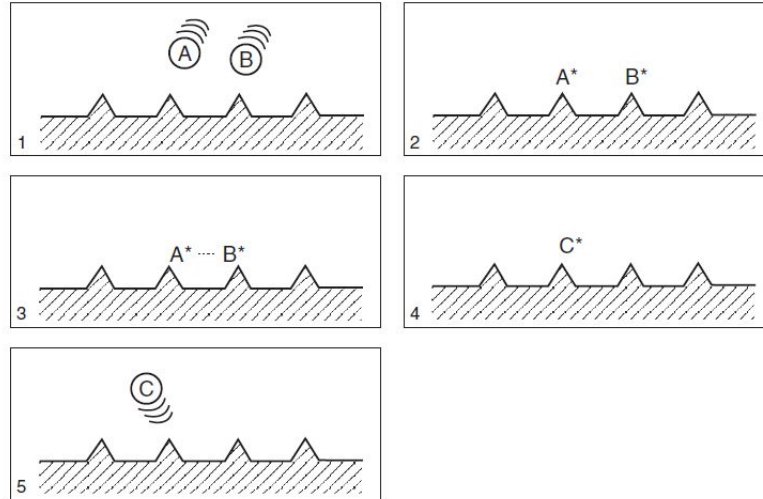
Der exakte Reaktionsmechanismus sowie die Kinetik sind weiterhin Gegenstand intensiver Diskussionen. Lange Zeit war in der Wissenschaft akzeptiert, dass Methanol aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff synthetisiert wird, mit Kohlendioxid als wichtiger Komponente, die der Desaktivierung des Katalysators vorbeugt. Zahlreiche neuere Arbeiten zeigten jedoch, dass die Methanolsynthese über die Hydrierung von Kohlendioxid abläuft [28, 105, 117]. *Askgaard et al.* bestätigten diese Untersuchungsergebnisse und schlugen einen Reaktionsmechnismus für die Methanolsynthese mit 16 Elementarschritten vor [4].





Die ersten acht Elementarschritte zeigen den Ablauf der Wassergasshiftreaktion (WGSR) [119]. Die Schritte 2.12 - 2.16 stehen für die Bildung von Methanol. Die Bildung des Nebenprodukts Formaldehyd wird in den Gleichungen 2.17 - 2.19 dargestellt.

Der Reaktionsablauf auf der Oberfläche der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren erfolgt nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, der sich in Adsorption, Oberflächendiffusion, Oberflächenreaktion und Desorption gliedert [96].



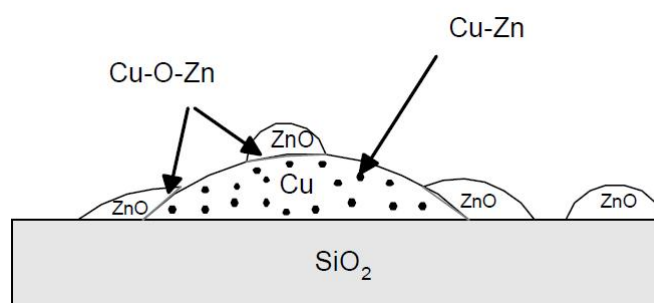
**Abbildung 2.2:** Reaktionsmechanismus nach Langmuir-Hinshelwood [61]

Die Edukte A und B werden aus der Gasphase auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiert. Die adsorbierten Spezies diffundieren auf der Oberfläche und reagieren mit benachbarten Adsorbaten zum Produkt C. Das gasförmige Produkt C desorbiert im letzten Schritt in die Gasphase.

In der Diskussion um das aktive Zentrum der Methanolsynthesekatalysatoren ist allgemein anerkannt, dass Kupfer für die katalytische Aktivität des Katalysators verantwortlich ist [136]. Zink- und Aluminiumoxid verbessern die Zugänglichkeit des Kupfers im Katalysator und unterbinden Sintervorgänge der Kupferpartikel unter reduktiven Bedingungen [11, 83, 97, 111]. Da die Aktivität der Kupferkatalysatoren direkt mit der spezifischen Kupferoberfläche korreliert, wird Kupfer oftmals als einzige aktive Komponente angesehen. Katalysatoren jedoch, die nur aus Kupfer oder Zinkoxid bestehen sind weniger aktiv [67, 86] und der Zustand des Kupfers im aktiven Katalysator ist nicht zweifelsfrei geklärt.

Eine Theorie geht von aktiven  $Cu^+$ -Ionen aus, die in die Zwischenräume einer Zinkoxidmatrix eingelagert sind, die diese aktiven Zentren strukturiert und stabilisiert [93]. Untersuchungen, die eine lineare Korrelation der Katalysatoraktivität mit der  $Cu^+$ -Ionenkonzentration belegen [150], bestätigen diese Theorie. EXAFS- und XPS-Messungen konnten unter Synthesbedingungen allerdings nur metallisches Kupfer und Zinkoxid ermitteln und die Existenz von  $Cu^+$ -Ionen nicht bestätigen [49]. ZnO dient dabei als Reservoir für atomaren Wasserstoff, welcher mit der an  $CuO$  adsorbierten Formiat-Spezies (Gl. 2.13) reagiert [21].

Aus In-situ-IR-Untersuchungen an reinem  $Cu$  und an einem  $Cu/Al_2O_3$ -Katalysator mit der Bildung von Methanol aus Synthesegas mit  $H_2$  und  $CO_2$  wurde ein Reaktionsmechanismus auf der Basis einer Langmuir-Adsorption von  $H_2$  und  $CO_2$  und damit die alleinige Methanolbildung aus  $CO_2$  gefolgert [164]. Katalytische Messungen mit Variation des  $CO$ - und  $CO_2$ -Anteils im Synthesegas an einem  $Cu/ZnO$ -Katalysator zeigten, dass sowohl  $CO$  als auch  $CO_2$  die Aktivität der Kupferkatalysatoren beeinflussen [94].

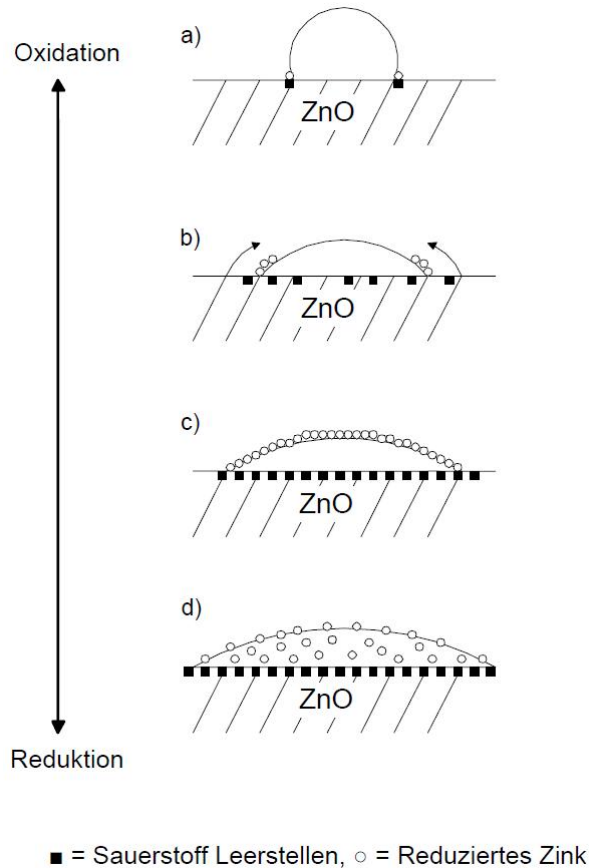


**Abbildung 2.3:** Modell der aktiven Zentren nach *Nakamura et al.* für die Hydrierung von  $CO$  und  $CO_2$  [31]

Mit Oxidations- und Reduktionsexperimenten an  $Cu/SiO_2$ -,  $ZnO/SiO_2$ -Materialien und Zink-haltigen  $Cu/SiO_2$ -Materialien sollten die Unterschiede in Bezug auf die aktive Spezies bei der Hydrierungsreaktion von Kohlenmonoxid (Gl. 2.1) bzw. Kohlendioxid (Gl. 2.2) untersucht werden [31, 120]. Die Ergebnisse zeigten, dass die verschiedenen Reaktionen in der Methanolsynthese an verschiedenen aktiven Zentren ablaufen (Abbildung 2.3). Unter reduzierenden Bedingungen wandern Zn- oder  $ZnO_x$ -Spezies auf die metallische Kupferoberfläche

und es bildet sich eine  $Cu-Zn$ -Oberflächenlegierung aus, die teilweise mit  $ZnO$  belegt ist. Die Hydrierung von Kohlenmonoxid findet an einer  $Cu-O-Zn$ -Spezies statt, die sich an der Grenzfläche zwischen  $ZnO$ -Spezies und Kupferpartikeln bildet. Das aktive Zentrum für die Hydrierung von Kohlendioxid ist eine  $Cu-Zn$ -Oberflächenlegierung.

Weitere Untersuchungen bestätigen das dynamische Verhalten der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme in Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung [58]. Oxidierende Bedingungen führen zu stärker sphärisch ausgeprägten Partikeln mit einer höheren Koordinationszahl der  $Cu-Cu$ -Bindung. Reduzierende Bedingungen führen zur Bildung von Sauerstofffehlstellen an der Grenzfläche zwischen Kupfer und Zinkoxid, woraus sich eine verstärkte Metall-Träger-Wechselwirkung und damit die Bildung von flacheren Kupferpartikeln mit höherer Oberfläche ergibt. Unter diesen Bedingungen können teilweise reduzierte  $ZnO_x$ -Spezies von der  $Cu/ZnO$ -Grenzfläche auf die Kupferoberfläche wandern und hoch aktive Zentren für die Methanolsynthese bilden [64, 130].



**Abbildung 2.4:** Modell für das dynamische Verhalten von metallischen  $Cu$ -Partikeln nach Grunwaldt et al. [58]

Unter stark reduzierenden Bedingungen wird ein weiteres Abflachen der Kupferpartikel beobachtet. Dies indiziert die Bildung einer Messinglegierung im Katalysator und damit die Abnahme der katalytischen Aktivität [189].

Abbildung 2.4 zeigt das dynamische Verhalten von metallischen Kupferpartikeln auf einem ZnO-Träger in Abhängigkeit des Synthesegasgemisches:

- Unter stark oxidierenden Bedingungen (a) sind alle Sauerstofffehlstellen ausgeglichen und es bilden sich sphärische  $Cu^0$ -Partikel mit geringer Metall-Träger-Wechselwirkung
- Abnehmende oxidierende Bedingungen im Gasgemisches (b) führen zur Ausbildung von Sauerstofffehlstellen, stärkeren Metall-Träger-Wechselwirkungen und Abflachen der Kupferpartikel
- Leicht reduzierende Bedingungen (c) mit oberflächlicher Bildung von Legierungen;  $ZnO_x$ -Spezies wandern auf Kupferoberfläche
- Bei stark reduzierender Gasphasenzusammensetzung (d) Messingbildung und Abnahme der katalytischen Aktivität, starke Benetzung des Trägers mit Kupfer

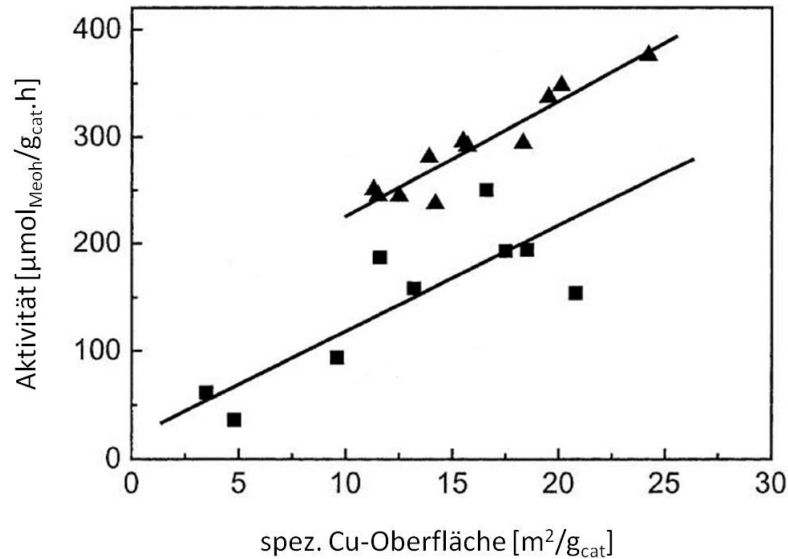
Die induzierte, mikrostrukturelle Belastung der Katalysatoren während der Methanolsynthese beeinflusst die katalytische Aktivität und die mikrostrukturellen Charakteristika der Katalysatoren können bis zur Zusammensetzung der kristallinen Phasen der Precursormaterialien zurück verfolgt werden [55].

Die Funktion des Trägermaterials Zinkoxid in den  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsystemen kann in den folgenden beiden Hauptaspekten zusammengefasst werden [123, 172, 185]:

**Struktureller Promotor**  $ZnO$  ist ein struktureller Promotor und dient als Platzhalter zwischen den Kupferpartikeln;  $ZnO$  erhält die hohe Dispersion der Kupferkristalle und verhindert das Sintern der Kupferpartikel

**Elektronischer Promotor**  $ZnO$  wirkt in Form der  $ZnO_x$ -Spezies als elektronischer Promotor, welcher unter reduzierenden Bedingungen von der  $Cu/ZnO$ -Grenzfläche auf die Kupferoberfläche wandert

Von großer Bedeutung ist ebenfalls die Erkenntnis, dass ternäre  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren wesentlich aktiver als die binären  $Cu/ZnO$ -Katalysatoren sind [98].



**Abbildung 2.5:** Aktivität von binären  $Cu/ZnO$  (■) und ternären  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren (▲) in der Methanolsynthese [98]

Es wird diskutiert, dass  $Al^{3+}$ -Ionen während der Cofällung in der Kristallphase Aurichalcit teilweise  $Cu^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  ersetzen. Durch die höhere Ladung und die stärkere Säurenatur der wässrigen  $Al^{3+}$ -Ionen im Vergleich zu den  $Cu^{2+}$ - und  $Zn^{2+}$ -Ionen, wird die Struktur der Kristallphasen im Katalysator verzerrt und es entstehen Abstandshalter zwischen den Kupferkristallen [149]. Andere Arbeiten berichten sogar von einer höheren Kupferdispersion in  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systemen, die von einer Anreicherung der  $Al^{3+}$ -Ionen an der Katalysatoroberfläche verursacht wird [48].

Das Aluminium im Katalysator stabilisiert das Katalysatorsystem, verzögert die Desaktivierung des Katalysators und beschleunigt die Adsorptionsrate von  $CO$  [7, 100]. Die saure Natur von  $Al^{3+}$ -Ionen könnte zur Bildung von Nebenprodukten wie Dimethylether führen. Es wird jedoch angenommen, dass Zinkoxid mit dem Aluminium im Katalysator reagiert und die Oberflächenacidität des Aluminiums neutralisiert und so Nebenreaktionen unterdrückt [30].

Da die ternären, kupferbasierten Katalysatoren mit Zinkoxid und Aluminiumoxid als Träger und Promotoren die besten katalytischen Aktivitäten in der Methnolsynthese und die geringste Desaktivierung erwarten lassen, wird dieses Konzept in dieser Arbeit übernommen.



## 2.2 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsysteme

### 2.2.1 Darstellung der Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Die Synthese der in der Industrie eingesetzten Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren für die Methanolsynthese ist ein mehrstufiger Prozess: Fällung der Precursor, Kalzinierung, Formgebung und Aktivierung. Die Precursor der verwendeten Katalysatoren sind Hydroxycarbonate, die industriell durch Cofällung der Metallnitratlösungen mit basischen Fällungsreagenzien im Batch-Verfahren dargestellt werden. Das Cofällungsverfahren ist zur Zeit das weit verbreitetste Verfahren zur Darstellung von Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen [109, 152, 157]. Die katalytische Aktivität der Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren hängt entscheidend von der Struktur der Precursor ab, man spricht vom „chemischen Gedächtnis“ des Systems [52, 157].

Obwohl das Katalysatorsystem lange bekannt ist, ist die chemische und strukturelle Identität dieser Precursor weiterhin Gegenstand aktueller Forschungen [8, 14]. Die Wahl der Prozessparameter bei der Synthese der Precursor charakterisiert deren Identität.

**Tabelle 2.1:** Syntheseparameter bei der Fällung der Precursor für Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren

Prozessschritt	Parameter	Einflüsse
Fällung	Zusammensetzung	Stöchiometrisches Verhältnis der Metalle
	Fällungsmittel	Carbonat, Hydroxid
		Gegenion: Natrium, Ammonium
	Fällungsart	Increasing, Decreasing, Konstant
		Batch, Kontinuierlich
	Temperatur	Gradient, Konstant
	pH-Wert	pH-Kontrolle während der Fällung
		pH-Kontrolle während der Alterung
	Alterung	Dauer
	Atmosphäre	Inertgas, Luft
		Offen, Geschlossen
	Waschen, Filtration	Reproduzierbarkeit
	Trocknung	Temperatur, Dauer

Tabelle 2.1 fasst die wichtigsten Parameter bei der Synthese der Precursor zusammen.

Die Wahl der Synthesetemperatur beeinflusst die thermische Stabilität des Fällungsproduktes. In differentiellen thermischen Analysen (DTA) und temperatur-programmierten Oxidations-Experimenten (TPO) wurde gezeigt, dass mit steigenden Temperaturen bei der Synthese die Zersetzungstemperatur der erhaltenen Precursor steigt [101]. Zu hohe Temperaturen wirken sich jedoch negativ auf die BET-Oberflächen und damit auf die aktive Oberfläche des Katalysators aus. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme, die bei Synthesetemperaturen von 60-70°C dargestellt wurden zeigen die höchsten Aktivitäten bezüglich der Methanolsynthese [103].

Die Parameter pH-Wert, Fällungsart und Alterung haben entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Kristallphasen im Precursor. Die Struktur der Hydroxycarbonat-precursor wiederum bestimmt die Aktivität der Katalysatoren in der Methanolsynthese [18, 51, 162, 187]. Für die Übertragung der Eigenschaften der Precursor auf die späteren Katalysatoren, das sogenannte „chemische Gedächtnis“, werden verschiedene Effekte diskutiert. Hydroxycarbonat-Rückstände in den kalzinierten Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren bilden temperaturstabile Hochtemperatur-Carbonate (HT-CO<sub>3</sub>), welche in der Katalyse hochaktive Zentren darstellen [14]. Anionische CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Gruppen bilden und stabilisieren Kupfersuboxide, die die Aktivität des Katalysators erhöhen [89]. Eine Erhöhung der katalytischen Aktivität wird ebenso durch Strukturverzerrungen in den Kupferpartikeln der Katalysatoren erreicht, die bereits in den Kristallphasen der Hydroxycarbonatprecursor vorliegen [144].

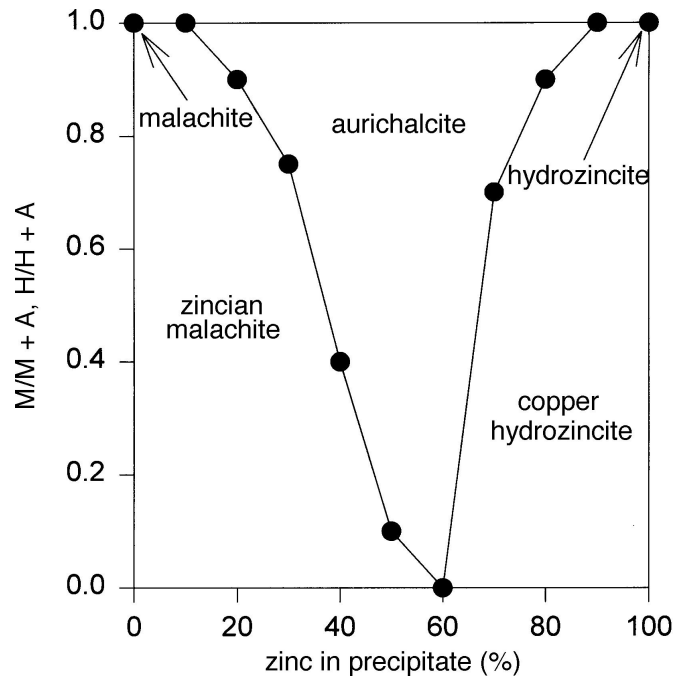
Es wird vor allem der Einfluss folgender Kristallphasen diskutiert:

- Aurichalcit ((Cu,Zn)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>)
- Malachit (Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>)
- Rosasit ((Cu,Zn)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>)

Frühere Aktivitätstests in der Methanolsynthese in Abhängigkeit der Katalysatorstruktur ergaben, dass aus der Aurichalcit-Phase die aktivsten und selektivsten Katalysatoren entstehen [52, 151]. Jedoch geht heute die Mehrheit der Arbeiten davon aus, dass besonders Katalysatoren, deren Precursor überwiegend aus den Kristallphasen Malachit, Zinkmalachit und Rosasit bestehen, die höchste Aktivität in der Methanolsynthese aufweisen [9, 27, 40, 75, 157].

Der pH-Wert während der Synthese nimmt entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Kristallphasen im Precursor und damit die spätere Aktivität der Katalysatoren [103, 156]. Bei saurem pH bildet sich hauptsächlich Kupferhydroxynitrat/Gerhardtite Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> und nur Spuren von Zinkmalachit (Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Mit steigendem pH-Wert nimmt der Anteil der Malachit- bzw. Zinkmalachitphase zu und es entstehen aktivere Katalysatoren. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsysteme, die bei pH-Werten im Bereich von 6-7 gefällt wurden, haben sich als besonders aktiv für die Methanolsynthese erwiesen [11, 22, 131].

Als stöchiometrische Zusammensetzung der industriellen Methanolsynthesekatalysatoren hat sich ein Cu/Zn/Al-Verhältnis von 60:30:10 bewährt [34, 35, 53, 140]. Die Kristallstruktur der Hydroxycarbonatprecursor wird unmittelbar vom eingesetzten Verhältnis von Kupfer und Zink in den Ausgangslösungen beeinflusst. In verschiedenen Arbeiten wurden Precursor mit Cu/Zn-Verhältnissen von 100/0 bis 0/100 in 10%-Schritten dargestellt und charakterisiert [13, 114]. Abbildung 2.6 stellt dar, wie sich die Phasenzusammensetzung der Precursor mit Variation des Metallverhältnisses ändert.

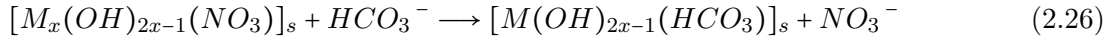
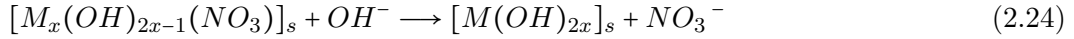
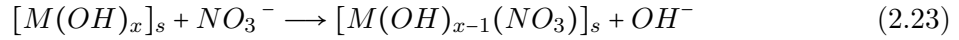
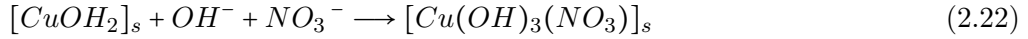
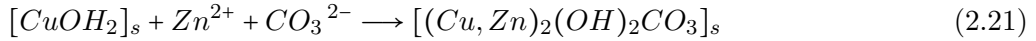


**Abbildung 2.6:** Phasenzusammensetzung der Precursor bei variierenden Metallverhältnissen [114]

Auf der Ordinate ist der Anteil der Kristallphasen Malachit (M) bzw. Hydrozinkit (H) am gesamten Fällungsprodukt bestehend aus Malachit, Hydrozinkit und Aurichalcit (A) aufgetragen. Sinkt der Zinkanteil im Präzipitat unter 60%, so nimmt der Anteil der Malachit- und Zinkmalachit-Phasen im Precursor stetig zu. Bei einem Zinkanteil von 30 mol-% in der Katalysatorvorstufe ist annähernd ein Optimum zwischen der Wirkung als Promotor und der Bildung der erwünschten Kristallphasen erreicht [13, 114].

Aluminium wird bis zu einem Anteil von 10 mol-% in den Katalysatorsystemen eingesetzt. Wird der Aluminiumgehalt von 10 mol-% am Gesamtmetallgehalt überschritten, so wirkt er sich inhibierend auf die Methanolsynthese aus. Das Aluminium reduziert zum einen die Aktivität des Kupfers und zum anderen die spezifische Kupferoberfläche durch Einlagerung der Al<sup>3+</sup>-Ionen in die Kristallstrukturen [59].

Neben den bisher genannten Prozessschritten und Synthesebedingungen ist die Alterung entscheidend für die katalytischen Eigenschaften des Präzipitats. In diesem Schritt wird die Kristallinität der Precursor erhöht [183]. Während der Alterung durchläuft das Präzipitat einen Restrukturierungsprozess, der zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung und der Phasenstruktur im Precursor führt [77, 157]. Die Umwandlung des ursprünglichen Fällungsproduktes geschieht durch teilweise Wiederauflösung, Wiederausfällung, Hydrolyse, Anionen- oder Kationenaustausch [14]:



Die Restrukturierung der gefällten Precursor führt zur Bildung von Kristallen der Phasen Malachit, Zinkmalachit und Aurichalcit aus den Hydroxid-reichen Phasen zu Beginn der Fällungsreaktion [47]. Typischerweise werden 27-45 % Zink in einer Hydrozinkitstruktur durch Kupfer ersetzt und es bildet sich Aurichalcit. Dagegen wird in der Malachitphase Zink 30-45 % des Kupfers substituieren und Zinkmalachit bzw. Rosasit bilden sich [8, 27, 63].

Die Alterungsphase ist weiterhin von besonderer Bedeutung für die Aktivität des späteren Katalysators, da die Entwicklung der Aurichalcit- und der Zinkmalachitphase während der Alterungsprozesse unterschiedlich verläuft. Aurichalcit, das weniger stabil ist als Zinkmalachit, löst sich bis zu einem gewissen Grad auf. Der Anteil des stabileren Zinkmalachits, welches im späteren Katalysator die aktivere Phase darstellt, nimmt in der Menge leicht zu [173].

Die Kristallphasen, die in den Hydroxycarbonatvorstufen der Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsysteme vorkommen und in Pulverdiffraktogrammen erscheinen, sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst:

**Tabelle 2.2:** Kristallphasen im Präzipitat [42, 63]

Chemische Summenformel	Mineral
$Cu_2(OH)_2CO_3$	Malachit
$Cu_2(OH)_3NO_3$	Gerhardtit
$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	Hydrozinkit
$Zn_4(OH)_6CO_3 \cdot H_2O$	Zinkhydroxycarbonat
$Al(OH)_3$	Aluminiumhydroxid
$12Al(OH)_3 \cdot Al_2(CO_3)_3$	Scarbroit
$(Cu_xZn_{1-x})_5(OH)_6(CO_3)_2$	Kupferhydrozinkit ( $x < 0,1$ )
$(Cu_xZn_{1-x})_5(OH)_6(CO_3)_2$	Aurichalcit ( $0,27 < x < 0,45$ )
$(Cu_{1-x}Zn_x)_2(OH)_2CO_3$	Zinkmalachit ( $x < 0,3$ )
$(Cu_{1-x}Zn_x)_2(OH)_2CO_3$	Rosasit ( $0,33 < x < 0,5$ )
$(Cu_xZn_{1-x})_{16}Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$	(Cu, Zn, Al)-Hydroxycarbonat
$(Cu_xZn_{1-x})_{16}Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$	Roderit

Nach Abschluss der Alterungsphase wird das Präzipitat gewaschen und filtriert, um überschüssige Edukte und Rückstände zu entfernen. Insbesondere Natrium muss aus dem Precursor entfernt werden, da es in der Methanolsynthese als Katalysatorgift wirkt. Natrium verringert die Wechselwirkung der Kupferphase mit dem ZnO- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger und verstärkt so die Sintervorgänge der Kupferpartikel [85, 186]. Desweiteren verursachen Rückstände von Natrium im Precursor im weiteren Post-Processing ein erhöhtes Wachstum der ZnO-Kristalle, wodurch die Dispersion der Kupferpartikel und damit die spezifische Kupferoberfläche sowie die katalytische Aktivität abnimmt [15].

Um einen angestrebten Natriumgehalt von  $\leq 0,15$  wt.-% zu erreichen wird vorgeschlagen, das Präzipitat in 4-6 Wiederholungen mit ca. 150-200 ml dest. Wasser [8, 14] zu waschen oder generell ein Waschprogramm von 4x50 ml pro Gramm Filterkuchen einzuhalten [162].

Die Trocknung des gewaschenen und filtrierten Präzipitats zur Entfernung des Wassers erfolgt bei 100-120°C für 20 Stunden bzw. über Nacht [8, 14, 50].

Die Wahl und Einhaltung der richtigen Syntheseparameter ist entscheidend für die Darstellung von Hydroxycarbonaten mit der richtigen Kristallphasenzusammensetzung, um später aktive Methanolsynthesekatalysatoren zu erhalten. Von Bedeutung für die katalytische Aktivität der Katalysatorsysteme sind neben den Parametern bei der Fällung auch die Parameter beim Post-Processing der Precursor nach der Fällungsreaktion.

**Tabelle 2.3:** Parameter beim Post-Processing der Precursor für  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren

Prozessschritt	Parameter	Einflüsse
Kalzinierung	Verfahren	über-, durchströmte stationäre Schüttung Drehrohr
	Atmosphäre	Gasfluss, stehend Gaszusammensetzung
	Temperatur	Temperaturrampe Maximaltemperatur
	Dauer	Haltezeitdauer der Temperaturniveaus
Formgebung	Mahlen	Teilchengrößenverteilung
	Pressen	Druck
Aktivierung	Atmosphäre	Wasserstoffgehalt Zeitlicher Gradient
	Temperatur	Temperaturrampe Maximaltemperatur
	Druck	Druckrampe Zeitlicher Gradient

Die Kalzinierung der Hydroxycarbonatprecursor zu den  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxiden ist ein wichtiger Schritt in der Darstellung der Katalysatoren. Hinsichtlich einer hohen katalytischen Aktivität der Materialien haben sich optimale Kalzinierungstemperaturen im Bereich von 300-400°C [26, 27, 54, 139] und Heizrampen zwischen 1-10 K/Min etabliert [50, 51], um ein Sintern der Kupferpartikel zu minimieren. Man geht davon aus, dass  $CuO$  und  $ZnO$  bei der Kalzinierung unter diesen milden Bedingungen durch verbleibende  $OH^-$ - und  $CO_3^{2-}$ -Gruppen verändert werden [190]. Diese beigemischten Gruppen dienen als Wachstumsinhibitoren der feinen Kupferpartikel, die für die hohe katalytische Aktivität in der Methanolsynthese verantwortlich sind [88].

Der Kalzinierungsvorgang wird üblicherweise unter oxidierenden Bedingungen mit Luft oder Inertgas/Sauerstoffgemischen durchgeführt [50, 108]. Anwendung finden auch reine Inertgasatmosphären oder Vakuum [108]. Andere Untersuchungen ergaben, dass eine Kalzinierung unter Kohlendioxidatmosphäre bzw. Anwesenheit von Kohlendioxid im Kalziniergas die Aktivität der Kupferkatalysatoren in der Synthese erhöht. Man geht davon aus, dass durch die Anwesenheit von  $CO_2$  in der Gasatmosphäre mehr  $CO_3^{2-}$ -Gruppen im Katalysator verbleiben und so die Sintervorgänge der Kupferpartikel stärker unterbunden werden, was zu einer höheren katalytischen Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren führt [24].

Die zu Formkörpern verarbeiteten  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren werden nach dem Kalzinieren einer milden Reduktion unterzogen, um optimal aktivierte  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme zu erhalten. Die Reduktion erfolgt mit einem in Inertgas verdünnten Reduziergas [63]. Der Anteil der Reduktionsgase im Gemisch liegt bei maximal 2-4 Vol.-% ( $H_2/He$  oder  $CO/He$ ), um den adiabatischen Temperaturanstieg durch den Reduktionsprozess gering zu halten. Die Reduktion mit verdünnten Reduziergasen findet bei 175-220°C statt [50, 51].

Zur vollständigen Tiefenreduktion der Kupferpartikel wird reiner Wasserstoff mit einer Temperaturerhöhung auf 240-300°C eingesetzt [122, 184]. Durch die milden Reduktionsbedingungen wird nur  $CuO$  zu metallischem Kupfer reduziert. Die Trägermaterialien  $ZnO$ - und  $Al_2O_3$  bleiben in oxidischer Form erhalten [63, 72].

### 2.2.2 Kristallstrukturen der Precursor

In Abhängigkeit der Syntheseparameter kristallisieren die Hydroxycarbonate in unterschiedlichen Strukturen. Reines Kupferhydroxycarbonat  $Cu_2CO_3(OH)_2$  kristallisiert in der Malachitstruktur. Gemische aus Kupfer-/Zinkhydroxycarbonaten mit hohem Kupferanteil bilden eine dem Malachit ähnliche Struktur, das Rosasit  $(Cu, Zn)_2CO_3(OH)_2$ .

Reines Zinkhydroxycarbonat  $Zn_5(CO_3)_5(OH)_6$  liegt in einer Hydrozinkitstruktur vor. In zinkreichen Kupfer-/Zinkhydroxycarbonat-Gemischen bildet es eine zu Hydrozinkit isomorphe Aurichalcitstruktur  $(Cu, Zn)_5(CO_3)_5(OH)_6$  aus [13].

Die Malachitstruktur  $Cu_2CO_3(OH)_2$  bildet ein monoklines Kristallgitter (Abbildung 2.7). Jeweils 6 Sauerstoffatome koordinieren zwei kristallographisch unabhängige Kupferatome in oktaedrischer Form. Die Oktaeder sind Jahn-Teller verzerrt, wobei die Verzerrung des  $Cu(1)$ -Oktaeders größer ist, als die Verzerrung des  $Cu(2)$ -Oktaeders. Die Verzerrung der Oktaeder beruht auf der Wechselwirkung der Sauerstoffliganden mit den d-Orbitalen des Kupferatoms. Die Verknüpfung der  $Cu(1)$ - und  $Cu(2)$ -Oktaeder erfolgt durch jeweils ein Sauerstoffatom der Carbonatgruppe und eines der Hydroxygruppe. Durch die Verknüpfung der Oktaeder entstehen Ketten, die gewellte Lagen in der (101)-Ebene bilden [12].

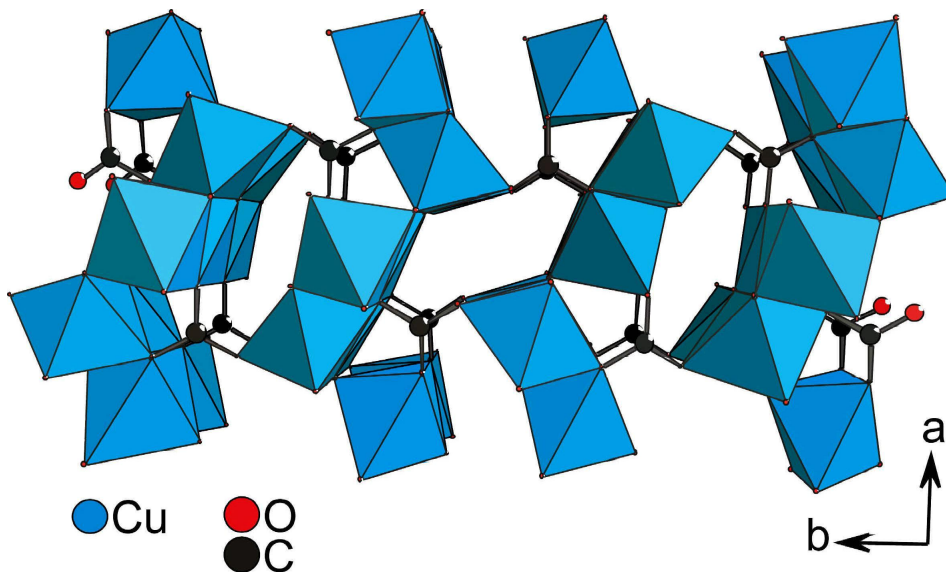
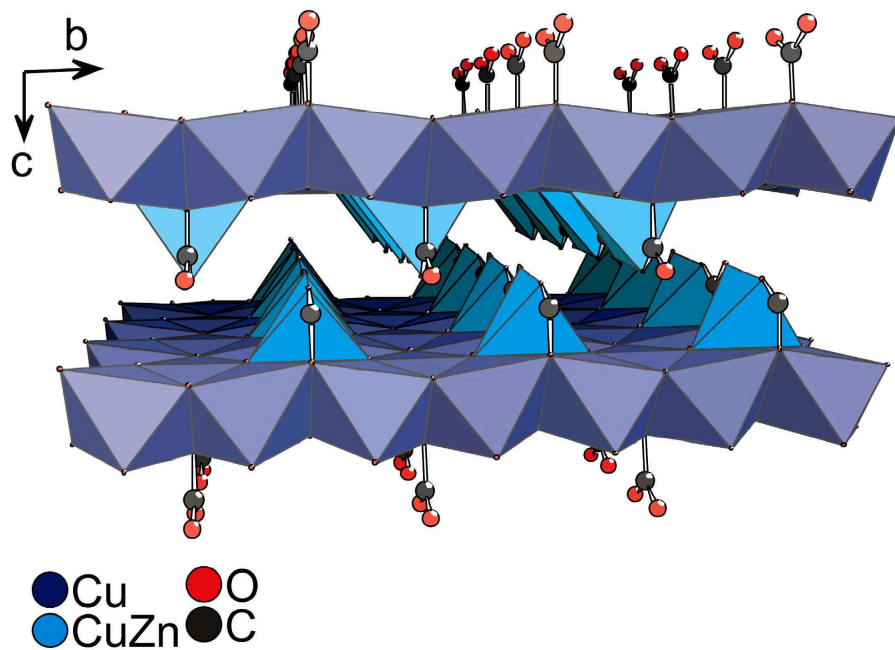


Abbildung 2.7: Kristallstruktur von Malachit in der (001)-Richtung [13]



Aurichalcit  $(Cu, Zn)_5(CO_3)_5(OH)_6$  bildet ebenfalls eine monokline Kristallstruktur (Abbildung 2.8). In dieser Kristallstruktur ist Zink das stöchiometrisch dominierende Metallion. Da Kupfer und Zink sehr ähnliche Atomformfaktoren besitzen, ist es nicht möglich, die genaue Besetzung der Positionen im Kristallgitter zu unterscheiden. Kristallographisch kann man allerdings vier verschiedene Metallzentren M1-M4 unterscheiden. Dabei kann M für Kupfer oder Zink stehen. Die Metallzentren M1 und M2 sind jeweils von 6 Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert und M2 weist eine Jahn-Teller-Verzerrung auf. Vier Sauerstoffatome koordinieren das Metallzentrum M3 tetraedisch. M4 wird trigonalbipyramidal von 6 Sauerstoffatomen koordiniert [12].



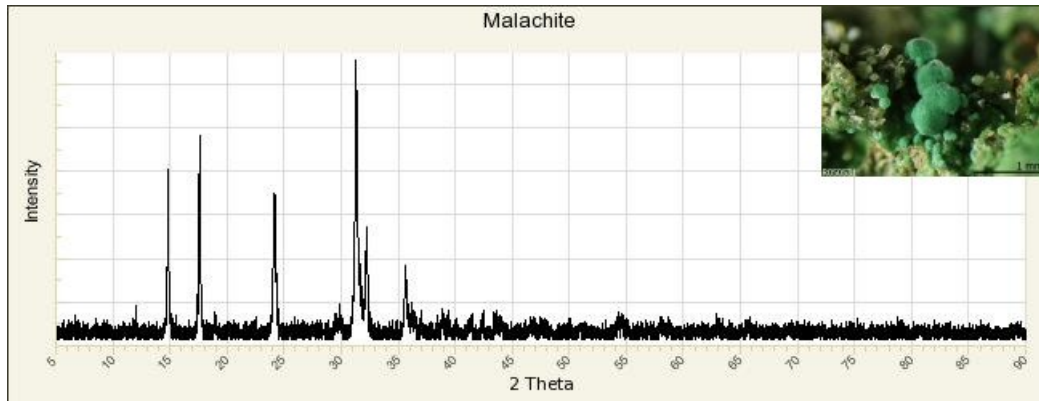
**Abbildung 2.8:** Kristallstruktur von Aurichalcit in der (001)-Ebene [13]

Die Oktaeder der Metallzentren M1 und M2 sind über gemeinsame Kanten verknüpft und bilden parallele Schichten zur (011)-Ebene. Innerhalb der Schichten fehlt etwa an jeder vierten Position ein Oktaeder, der durch einen Baustein der Zentren M3 oder M4 ersetzt wird. Das Metallzentrum M3 verbindet über ein Carbonatanion zwei aus Oktaedern aufgebaute Schichten [12]. In Abbildung 2.8 werden die M3- und M4-Einheiten als hellblaue Pyramiden dargestellt.

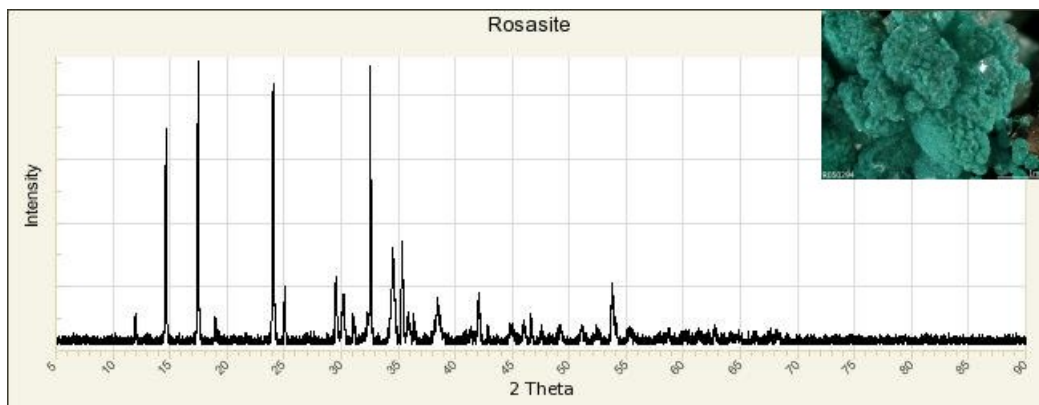
Ebenso in monokliner Kristallstruktur liegt Rosasit  $(Cu, Zn)_2CO_3(OH)_2$  vor. Ersetzt man in der Malachitstruktur die  $Cu(2)$ -Atome durch Zink, so entsteht Rosasit. Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigen, dass sich die Strukturen von Malachit und Rosasit sehr stark gleichen. Da Rosasit sehr kleine Kristalle bildet, konnte bisher keine eindeutige Einkristallstruktur nachgewiesen werden. Die Unterschiede in der Kristallstruktur von Malachit

und Rosasit entstehen nur durch unterschiedliche Ausrichtung der Symmetrieelemente im Raum [12, 132].

Die Identifizierung der Kristallphasen in den Precursor der  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren erfolgt über Pulverröntgenkristallographie. In Abbildung 2.9 bis 2.12 sind die Pulverdiffraktogramme der Strukturen der reinen Kristallphasen von Malachit, Rosasit, Aurichalcit und Hydrozinkit dargestellt.



**Abbildung 2.9:** Pulverröntgendiffraktogramm von Malachit [42]



**Abbildung 2.10:** Pulverröntgendiffraktogramm von Rosasit [42]

Die Unterscheidung von Malachit und Rosasit in den Pulverdiffraktogrammen ist sehr schwer, da der Aufbau der Strukturen bis auf den Austausch von Kupferatomen gegen Zink sehr ähnlich ist. Zur Analyse wird vor allem die Region um den Bereich  $2\Theta = 34^\circ$  herangezogen. Bei kleineren Winkeln überlagern die Reflexe zu stark. Die Rosasitstruktur wird durch die charakteristischen Reflexe bei  $2\Theta = 34,5^\circ$  und  $2\Theta = 35,9^\circ$  identifiziert [66, 148]. Die Region unterhalb von  $2\Theta = 34^\circ$  charakterisiert Malachit [12, 116, 134].

Die Charakterisierung von Aurichalcit erfolgt über die Reflexe bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $2\Theta = 24^\circ$ . Das Verhältnis der Metalle Zink zu Kupfer im Mineral liegt bei ca. fünf zu zwei [71].

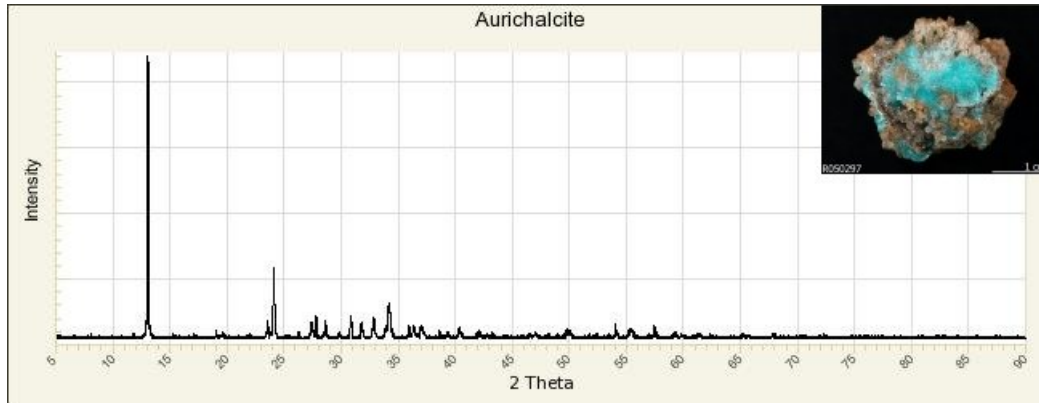


Abbildung 2.11: Pulverröntgendiffraktogramm von Aurichalcit [42]

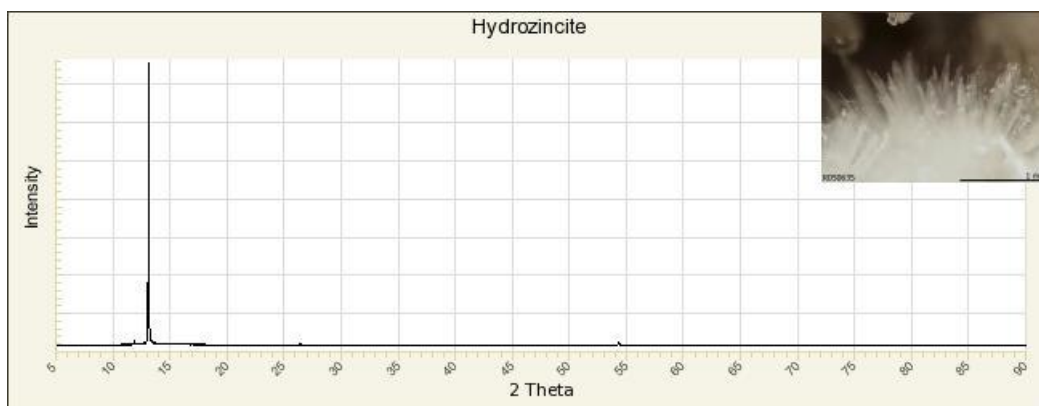


Abbildung 2.12: Pulverröntgendiffraktogramm von Hydrozinkit [42]

Hydrozinkit  $Zn_5(CO_3)_5(OH)_6$  ist das dem Malachit  $Cu_2CO_3(OH)_2$  entsprechende reine Zink-Mineral, dass bei hohen Zinkanteilen entsteht [12, 114]. Die Isomorphie zur Aurichalcitstruktur zeigt sich in der großen Ähnlichkeit der Pulverdiffraktogramme der beiden Kristallphasen.

Eine weitere mögliche Kristallphase stellt das Gerhardtit  $Cu_2NO_3(OH)_3$  dar. Es kristallisiert orthorhombisch und entsteht ausschließlich in saurem Milieu. Die Nitratverbindung wird für Sintervorgänge der Kupferpartikel im Katalysator verantwortlich gemacht [84, 129].

Die Pulverdiffraktogramme der reinen Kristallphasen werden verwendet, um die Phasenstruktur in den aufgenommenen XRD-Profilen der Precursor zu analysieren. Aus den Kristallstrukturen der Precursor lassen sich Rückschlüsse auf die spätere Aktivität der Materialien in der Methanolsynthese und den Einfluss der Syntheseparameter auf diese Eigenschaften ziehen. Tabelle 2.4 fasst die charakteristischen Reflexe der wichtigsten Kristallphasen in den erhaltenen Precursor zusammen [42, 129].

**Tabelle 2.4:** Charakteristische XRD-Reflexe zur Bestimmung der Kristallphasen bei  $2\Theta$

Aurichalcit	Malachit	Rosasit	Hydrozinkit	Gerhardtit
13,0	14,5	14,5	13,5	12,8
	17,5	17,5		
24,0	24,5	24,0		25,0
	31,5	32,5		34,1
	35,5	34,5		38,9
		54,0		58,4

In den Pulverdiffraktogrammen werden keine Reflexe der Mineralien mit Aluminium diskutiert, da diese in den  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systemen keine eigenen Reflexe ergeben [158], beziehungsweise die Intensitäten der Reflexe der Hydroxidmineralien Gibbsit und Bayerit des Aluminiums so gering sind [42], dass sie in den Diffraktogrammen nicht zu erkennen sind. Andere Untersuchungen gehen davon aus, dass Aluminiummineralien in den Katalysatorvorstufen keine eigenen Kristallphasen bilden, sondern  $Al^{3+}$ -Ionen in die Aurichalcitphase eingebaut werden und für eine Verbreiterung der Reflexe dieser Phase verantwortlich sind [149]. *Baltes et al.* gehen davon aus, dass Aluminiumoxid als amorphes Material in die anderen Phasen eingebaut wird [8].

## 2.3 Mikroverfahrenstechnik

### 2.3.1 Grundlagen der Mikroverfahrenstechnik

Die Mikroverfahrenstechnik beruht auf dem Prinzip der Miniaturisierung bestehender Prozesse und Systeme in den Mikrometerbereich und unterteilt sich in Mikrostrukturierungs- und Mikrosystemtechnik [39].

Unter dem Begriff Mikrostrukturierungstechnik versteht man die Entwicklung mikrostrukturierter Komponenten und der Fertigungsverfahren zu ihrer Herstellung. Die Fertigungsverfahren und Komponenten müssen an die Ansprüche und Anforderungen kleinster Abmessungen und höchster Präzision angepasst und weiterentwickelt werden.

In der Mikrosystemtechnik erfolgt die Verknüpfung der mikrostrukturierten Komponenten zu Mikroreaktionssystemen, sogenannten Mini- oder Mikroplants. Alle Funktionen eines chemischen Produktionsprozesses inklusive Steuer- und Regelungstechnik können im Mikromaßstab mit viel geringerem Platzbedarf aufgebaut werden. Dabei wird ein hoher Grad an Automatisierung erreicht [69, 176].

In der Mikroverfahrenstechnik werden die Komponenten der Mikrostrukturierung nach der Mikrosystemtechnik zu chemischen Produktionsanlagen verknüpft [39]. Abbildung 2.13 zeigt die typischen Längenskalen in der Verfahrenstechnik und den Skalenbereich der Mikroverfahrenstechnik.

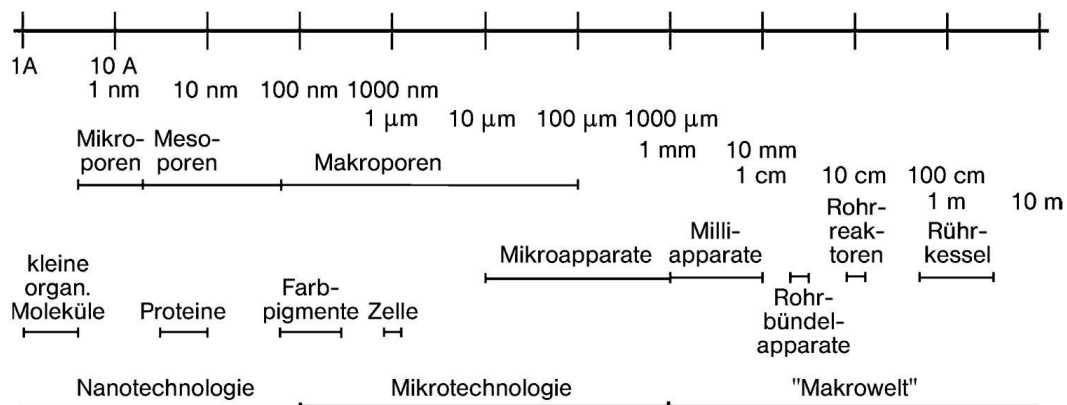


Abbildung 2.13: Längenskalierung in der Verfahrenstechnik [39]

Die mikrostrukturierten Komponenten und Mikroreaktoren besitzen dreidimensionale Strukturen, deren charakteristische, innere Abmessungen im Bereich von 0,1 - 1.000  $\mu\text{m}$  liegen [82]. Die Skalierungseffekte, die aus der Miniaturisierung der Reaktorsysteme folgen, führen zu einem massiven Anstieg der spezifischen Oberfläche der Mikroreaktoren im Vergleich zu

konventionellen Chemiereaktoren [110]. Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis in Mikroreaktoren liegt bei Werten von 10.000 bis 50.000  $m^2/m^3$  im Gegensatz zu 100-1.000  $m^2/m^3$  bei Standardreaktoren [82, 91]. Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis in Verbindung mit den kleinen Kanaldurchmessern in den Mikroreaktoren führt zu deutlichen Vorteilen bei der Durchführung chemischer Reaktionen:

- Schneller Wärmetransport
- Verstärkter Stofftransport
- Enge Verweilzeitverteilung
- Verbesserte Reaktorsicherheit
- Prozessintensivierung
- Kontinuierliche Prozessführung
- Einfacher Scale-Up

Durch die hohen spezifischen Oberflächen in den Mikroreaktoren werden hohe Wärmeübertragereleistungen und Wärmeübergangskoeffizienten erzielt. In Mikrostruktureaktoren herrschen im Regelfall laminare Strömungsbedingungen [56], wodurch sich der Wärmeübergangskoeffizient indirekt proportional zu den Kanaldurchmessern verhält. Die Werte bis zu 25  $kW/m^2 \cdot K$  für Flüssigkeiten liegen um den Faktor 1.000 über konventionellen Plattenwärmetauschern bzw. um den Faktor 6.000 über Rohrbündelwärmetauschern. Der schnelle Wärmetransport ermöglicht eine exakte Kontrolle der Reaktionstemperatur und das Reaktionsgemisch wird effizient geheizt bzw. die Reaktionswärme aus dem System entfernt. So können in Mikroreaktoren Hot Spots unterdrückt und stark exotherme Reaktionen unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden. Die präzise Temperaturkontrolle minimiert unerwünschte Neben- und Folgereaktionen, steigert so Ausbeute und Selektivität einer Reaktion und verbessert die Qualität des Produktes [137, 143, 170].

Stofftransport und Mischvorgänge beschränken sich durch die laminare Strömung in Mikroreaktoren und die kleinen Abmessungen auf Diffusion und sekundäre Strömungen [82]. Von Rührern verursachte wirbelinduzierte Mischvorgänge werden im Allgemeinen in Mikroreaktoren ebenso wenig beobachtet [165] wie die typische Sequenz von Makro- und Mikrovermischung [82]. In mikrostrukturierten Reaktoren und Mischern findet fast ausschließlich Mikrovermischung statt, die mit regelmäßigen und steilen Gradienten für sehr kurze Mischzeiten im Bereich von Mikrosekunden sorgt [68].

Das Reaktorvolumen von Mikrostruktureaktoren liegt im Bereich von wenigen bis einigen Mikrolitern [82], woraus sich sehr kurze Verweilzeiten und Verweilzeitverteilungen für kontinuierlich betriebene Reaktionen ergeben [65]. Infolge der kurzen Verweilzeiten werden nur wenige Neben- und Folgeprodukte gebildet. Die kinetische Kontrolle der Reaktion ermöglicht bei Reaktionsführung in mikrostrukturierten Reaktoren eine hohe Selektivität zum gewünschten Produkt [95].

Ein weiterer wichtiger Vorteil von Mikroreaktoren in der chemischen Produktion ist ihre inhärente Sicherheit, die mit den geringen Reaktorvolumina einhergeht. Die Systeme können so konstruiert werden, dass sie selbst „worst-case“-Szenarien standhalten oder im Falle eines Berstens die umliegenden Anlagen oder Betriebspersonal nicht schädigen [115]. Die geringen Volumina machen daneben nur einen geringen Einsatz von Chemikalien notwendig und erleichtern den Umgang mit Gefahr- und Giftstoffen sowie teuren Edukten [159]. Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis ermöglicht es stark exotherme Reaktionen oder explosive Gemische in Mikroreaktoren handzuhaben und durch die verbesserte Kontrolle der Prozessparameter zu steuern [78]. Der geringe Raumbedarf mikrostrukturierter Anlagen erlaubt es zudem, direkt am Ort der Verwendung (point of use bzw. point of care) und aufgrund der hohen Flexibilität nach Bedarf (on demand) zu produzieren.

Die wesentlichen Ziele der Prozessintensivierung durch Mikrostruktureaktoren sind die Reduktion von Investitions-, Betriebs- und Wartungskosten chemischer Produktionsanlagen bei gleichbleibender Produktionsrate. Durch die bessere Kontrolle der Prozessparameter und den verbesserten Stoff- und Wärmetransport werden Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeuten der Reaktionen erhöht und der Einsatz von Material verringert [45].

Die Mikroverfahrenstechnik bietet die Möglichkeit Prozesse und Synthesen, die bisher in diskontinuierlichen Verfahren durchgeführt wurden, mit kontinuierlicher Prozessführung in Labor- oder Pilotmaßstab durchzuführen. Durch die kontinuierliche Fahrweise in mikrostrukturierten Apparaten können die Reaktionen intensiviert und effizienter gestaltet werden [33]. Die Charakteristika der Mikroverfahrenstechnik erlauben eine bessere Prozesskontrolle, verbesserte Sicherheit, Steigerung der Produktivität, Reduzierung von Lösemittelverbrauch und Abfall, verbesserte Ausbeute und Qualität in der Synthese [3].

Die Maßstabsvergrößerung (Scale-Up) von Synthesen aus dem Labor in die industrielle Produktion ist bei mikrostrukturierten Anlagen im Wesentlichen ein numbering-up. Die Erhöhung der Produktionskapazitäten erfolgt durch eine parallele Verwendung einer großen Anzahl identischer mikroverfahrenstechnischer Komponenten [192]. Damit kann der Bau einer Technikumsanlage, eine klassische Stufe der Maßstabsvergrößerung, übersprungen und die Produktion schneller aufgenommen werden [92].

### 2.3.2 Synthese in Mikroreaktoren

Die Mikroverfahrenstechnik hat sich durch ihre vielen vorteilhaften Charakteristika in den letzten Jahren zu einer „State-of-the-art“-Technologie mit einem breiten Anwendungsspektrum entwickelt. Schnell haben sich durch gute Isothermie, definierte Strömungsprofile, schnelle Diffusion, kurze Verweilzeit und kleine Volumina in den mikrostrukturierten Systemen zahlreiche Einsatzgebiete in Pharmazie, Biotechnologie und chemischer Industrie gefunden [153]. Die Anwendungen reichen von der Synthese von Feinchemikalien über medizinische Diagnostik, Kristallisation, kombinatorische Chemie, schnelle chemische Analyse bis hin zu Katalyse und High-Throughput-Screening [82, 178, 182].

Die exakte Kontrolle der Prozessparameter Temperatur, Konzentration und Reaktionszeit in Mikroreaktoren ermöglicht die Optimierung einer Grignard-Reaktion mit Steigerung der Ausbeute von 49 % auf 78 % und Verbesserung des Regioisomeren-Verhältnis von 65:35 auf 95:5 [163]. Durch den schnellen Wärmetransport können stark exotherme Reaktionen wie Nitrierungen unter isothermen Bedingungen gefahren werden. So wird bei der Nitrierung von Toluol mit konzentrierter Salpetersäure ohne Schwefelsäure dieselbe Isomerenverteilung gefunden wie bei klassischen Nitrierungen mit Nitriersäure [62].

In Mikrostrukturreaktoren kann im kontinuierlichen Fluss bei der Synthese von achiralen  $\beta$ -Peptiden innerhalb von 20 Minuten eine quantitative Reaktion der Edukte erzielt werden [180]. Bei der Synthese im klassischen Batchverfahren werden lediglich 40 - 50 % Umsatz erreicht. Auf dieselbe Weise können mehrstufige Peptidsynthesen in Mikroreaktoren durchgeführt werden [179].

Kritische Reaktionen wie die stark exotherme Fluorierung von organischen Verbindungen mit elementarem Fluor, die in konventionellen Reaktoren nur schwer kontrolliert werden können, werden in Mikroreaktoren erfolgreich durchgeführt. Die Gas-/Flüssigphasen-Reaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Stoffübergang an der Phasengrenzfläche liegt, wird von der hohen spezifischen Phasengrenzfläche der dünnen Flüssigkeitsschichten auf den Mikrostrukturen intensiviert. Der hohe Wärmetransport unterdrückt die Bildung von Hot Spots und die Selektivität der Reaktion wird verbessert. Bei der Fluorierung von Acetonitril oder Methanol liegt die Selektivität bei vergleichbarem Umsatz dadurch deutlich höher [81].

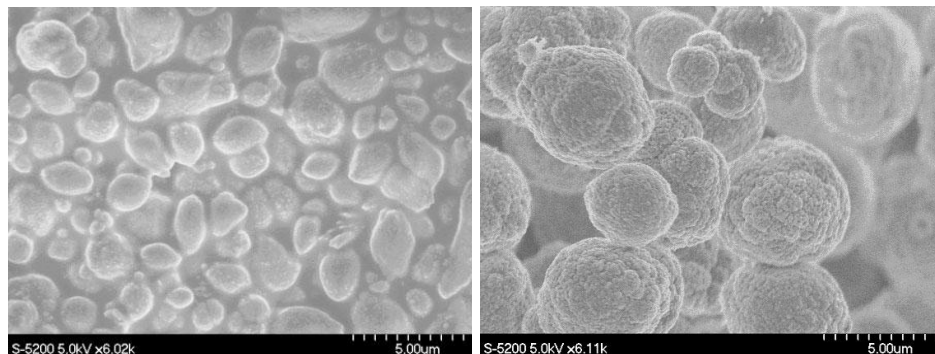
Ebenso können homogen oder heterogen katalysierte Gas-/Flüssigphasen-Reaktionen in Mikrosystemen durchgeführt werden. Die homogenkatalysierte Suzuki-Kupplung mit einem löslichen Palladiumkatalysator erfolgt in einer Mischer-Verteiler-Kombination mit einer stark erhöhten Ausbeute von 90 % [147]. Die Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin an einem heterogenen Palladiumkatalysator läuft bei 60°C und 1 - 4 bar Wasserstoffdruck in einem Mikrofallfilmreaktor ab [188].



Neben den bisher genannten und unzähligen weiteren Synthesebeispielen wurden die mikrostrukturierten Systeme in den letzten Jahren in die Richtung der Darstellung von Feststoffpartikeln in Mikroreaktoren weiterentwickelt [76]. Tendenziell war der Einsatz von Mikrosystemen in Fällungsprozessen ungeeignet, da die unmittelbar beim Aufeinandertreffen der Eduktfluide entstehenden Partikel häufig zu einer Blockade der Mikrostrukturen geführt haben [44]. Die offensichtlichen Vorteile der Prozesse in Mikrostrukturen wie schnelle Vermischung der Edukte, schnelle Keimbildung und homogenes Wachstum der Partikel versprachen jedoch optimale Voraussetzungen für schmale Partikelgrößenverteilungen und definierte Partikelgrößen. In der Folge wurde die Entwicklung geeigneter mikroverfahrenstechnischer Anlagen vorangetrieben und die Synthese von Feststoffen, Katalysatoren und Nanopartikeln in Mikroreaktoren erfolgreich durchgeführt [76, 161].

In einem Reaktor mit mikrostrukturierten Kanälen wurden an der Phasengrenzfläche zweier nicht mischbarer Lösungsmittel  $TiO_2$ -Partikel im Nanobereich synthetisiert. Die exakte Kontrolle der Temperatur und der Reaktionszeit ermöglichte die Darstellung von Partikeln mit einer Größe kleiner als 10 nm [174].

Bei der kontinuierlichen Synthese von  $CdSe$ -Nanokristallen in Mikroreaktoren wurde der Einfluss der Prozessparameter auf die optischen Eigenschaften und die Partikelgrößenverteilung untersucht. Die Größe der Partikel von 2-4,5 nm korrespondierte direkt mit Reaktionstemperatur und -zeit. Je höher beide waren, desto größere Partikel entstanden. Die hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird der erhöhten Genauigkeit der Kontrolle der Reaktionszeit und Temperatur während der Synthese zugeschrieben [118].



**Abbildung 2.14:**  $CaCO_3$  dargestellt in Mikromischer (links) und Batch-Verfahren (rechts) [154]

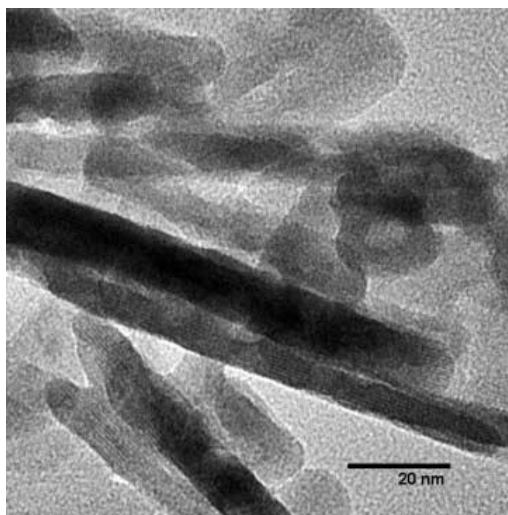
Die kontinuierliche Fällung von  $CaCO_3$  aus  $CaCl_2$ -Lösung mit  $Na_2CO_3$  in Mikroreaktoren produzierte Nanopartikel mit einer Größenordnung von 1,3-3,0 µm. Vergleichssynthesen in Batch-Reaktoren lieferten deutlich größere Partikel im Bereich von 5-7 µm. Abbildung 2.14 zeigt SEM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel [154]. Die wässrige Phase mit den Edukten wird zu einer nicht mischbaren organischen Phase in den Reaktor dosiert. Es bilden sich kleine Tröpfchen der wässrigen Phase in denen Keimbildung und Kristallwachstum ablaufen.

Da die organische Phase die Wand benetzt, haben die Reagenzien kaum Wandkontakt und so zeigten sich nach über neun Stunden Betrieb keine Ablagerungen oder Fouling im Inneren der Mikrostrukturen.

Die Synthese von  $BaSO_4$ -Partikeln aus  $BaCl_2$  und  $(NH_4)_2SO_4$  in einem Mikromischersystem und dem klassischen Batch-Verfahren ergaben Partikel mit identischen Eigenschaften und Größen im Bereich von 70 nm [161]. Die Darstellung in den mikrostrukturierten Apparaten hatte zwar keine entscheidenden Verbesserungen bei den Eigenschaften des entstehenden Feststoffes gebracht, jedoch konnte die Reaktion kontinuierlich betrieben und eine gleichmäßigere und besser kontrollierbare Leistung erzielt werden.

Neben der Darstellung von Feststoffen durch anorganische Fällungsreaktionen werden in Mikroreaktoren auch kolloidale Metallpartikel für katalytische und analytische Anwendungen synthetisiert [171]. Bei der Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Ascorbinsäure wurden Gold-Nanopartikel in der Größenordnung von 12 - 24 nm in Abhängigkeit des Volumenflusses der Reaktanden im mikrostrukturierten Reaktionssystem erhalten. Nach Koppelung der Goldpartikel an funktionale Moleküle sollen diese in medizinischen Markierungsexperimenten eingesetzt werden.

Erste Forschungsarbeiten beschäftigen sich auch mit der Fällung von Vollkatalysatoren in Mikroreaktoren für den Einsatz in der Methanolsynthese. In einem kommerziellen Mikroreaktor wurde die Machbarkeit einer kontinuierlichen Cofällung von nanostrukturierten  $Cu/ZnO$ -Hydroxycarbonatvorstufen untersucht [144].



**Abbildung 2.15:** TEM-Aufnahmen im Mikroreaktor gefällter Hydroxycarbonatprecursor [144]

Das Basisexperiment sollte belegen, dass dieser kontinuierliche Herstellungsprozess sich stark von diskontinuierlichen Fällungsverfahren in großen Rührreaktoren unterscheidet und dass

ein kontinuierliches, paralleles Fällungsverfahren möglich ist und mindestens gleichwertige Katalysatoren hervorbringt.

Die Charakterisierung der Precursor zeigte, dass sie überwiegend aus der erwünschten Kristallphase Rosasit und nur zum geringen Teil aus Aurichalcit bestehen. Die fertigen Katalysatoren hatten im Vergleich zu den nach dem klassischen Batch-Verfahren dargestellten Katalysatoren deutlich höhere spezifische Kupferoberflächen und zeigten auch eine höhere Methanolproduktion pro Masseneinheit Katalysator. Das neuartige Fällungsverfahren kann also offensichtlich sehr gute Katalysatoren hervorbringen.

Die Anwendung mikrostrukturierter Systeme eröffnet in der Partikelsynthese die Möglichkeit nahezu an den Idealfall der homogenen Cofällung heranzureichen. Die bessere Kontrolle der Prozessparameter bzw. der Wegfall nichtkontrollierbarer Reaktionsschritte liefert Katalysatoren mit verbesserter Qualität [144]. Durch den Einsatz neuartiger Mikrosysteme in der aktuellen Forschung konnte gezeigt werden, dass die konventionelle Chemie bei lange bekannten Systemen wie den binären  $Cu/ZnO$ - oder den ternären  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systemen noch nicht am Ende ihrer Möglichkeiten ist [23, 108, 133]. Die Synthese von Nanopartikeln und Vollkatalysatoren in Mikroreaktoren kann nicht nur als analytische Technik zur Verfahrensentwicklung eingesetzt werden, sondern bietet darüber hinaus interessante und attraktive Syntheserouten zur Darstellung von Feststoffen unter kinetischer Kontrolle und ist Gegenstand aktueller Arbeiten [174].



## 3 Methoden

### 3.1 Klassische Katalysatorpräparation

Die Darstellung von  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren kann nach verschiedenen Methoden wie Imprägnierung [83, 112], Cofällung [8, 135, 183], Sol-Gel-Verfahren [38, 74, 191] oder Chemical Vapor Deposition (CVD) [10, 98] erfolgen.

Bei der Imprägnierung wird die Vorstufe der aktiven Phase in einem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert. In dieses Reaktionsgemisch wird das separat hergestellte Trägermaterial eingebracht, auf dem die Vorstufe gebunden wird. Industrielle Träger sind häufig Extrudate oder Pellets mit definierter Form und Größe auf welchen eine gleichmäßige Verteilung der aktiven Phase möglich ist. Zur Entfernung des Lösungsmittels und anderer Moleküle wird das imprägnierte System getrocknet und kalziniert.

Sol-Gel-Prozesse sind durch die Bildung klarer und stabiler Kolloid-Lösungen gefolgt von anisotropischer Kondensation der Kolloidpartikel zu Polymerketten mit Einschlüssen von Lösungsmittel und Kondensationsprodukten gekennzeichnet. Dies führt zur Bildung eines Lio- bzw. Hydrogels oder zu eines Monoliths, falls kein Lösungsmittel verwendet wurde. Nach dem Auswaschen der Nebenprodukte und dem Entfernen des Lösungsmittels entstehen poröse Feststoffe. Abhängig von der Trocknungsmethode behalten sie dabei die Struktur und Textur der Primärpartikel. Sol-Gel-Prozesse ermöglichen eine bessere Kontrolle der Textur, Zusammensetzung, Homogenität und strukturellen Eigenschaften der Feststoffe, als dies mit der weit verbreiteten Methode der Cofällung der Fall ist [112].

Industriell werden  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme größtenteils über halbkontinuierliche Cofällung hergestellt. Die Cofällung stellt eine einfache und doch vielseitige Methode dar, die relativ einheitliche Katalysatorpellets mit hoher Metallbeladung und Dispersion liefert. Die Hauptnachteile der Methode beinhalten eine schwierige pH- und Temperaturkontrolle sowie eine beträchtliche Menge an Neben- und Abfallprodukten.

In der halbkontinuierlichen Cofällung können drei grundsätzliche Vorgehensweisen unterschieden werden:

- decreasing pH method:  
Das Fällungsreagenz wird vorgelegt und die Metallsalzlösung zutitriert; der pH-Wert der Fällungssuspension sinkt stetig ab
- increasing pH method:  
Die Metallsalzlösung wird vorgelegt und das Fällungsreagenz zugegeben; der pH-Wert der Suspension steigt kontinuierlich an
- constant pH method:  
Beide Lösungen werden in einem stöchiometrischen Verhältnis gleichzeitig zugegeben, so dass der pH-Wert konstant gehalten wird

Die Synthese der  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Systeme erfolgt fast ausschließlich nach der constant pH-Methode, da bei den instationären Methoden (decreasing, increasing) zu keinem Zeitpunkt der Synthese konstante Reaktionsbedingungen bei den Parametern pH und Konzentration herrschen und somit kaum Rückschlüsse auf die Korrelation zwischen Syntheseparametern und Struktur bzw. Phasenzusammensetzung der Precursor gezogen werden können.

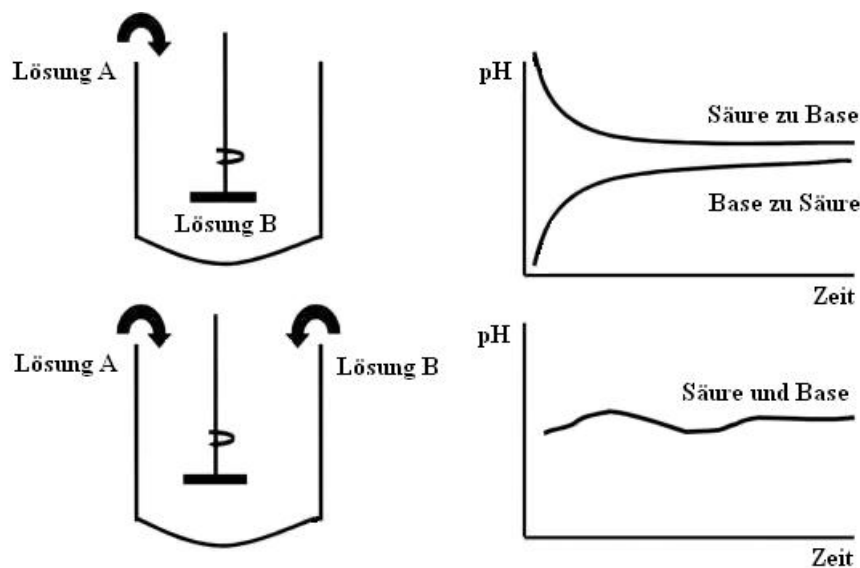
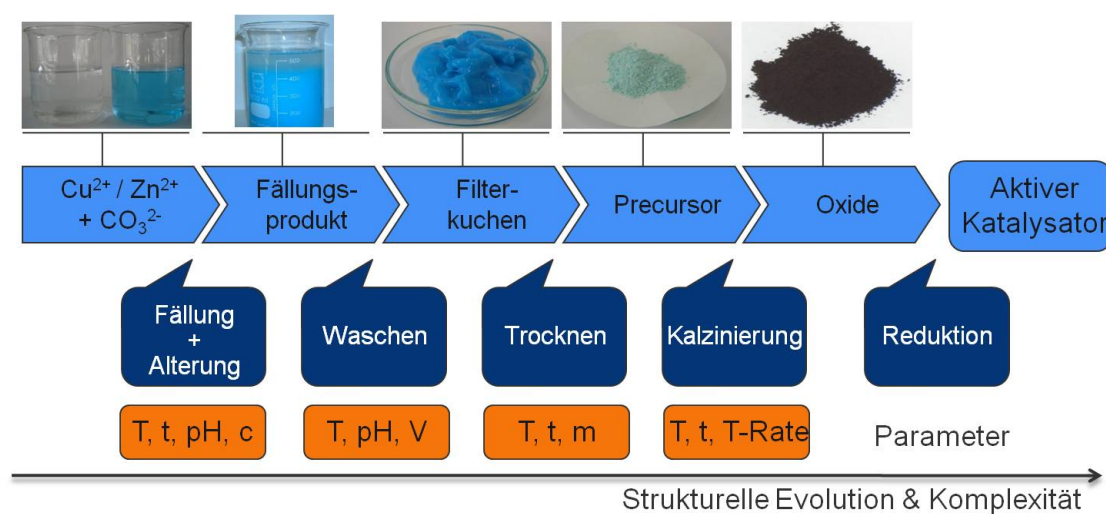


Abbildung 3.1: pH-Werte bei halbkontinuierlicher Cofällung [106]

Abhängig von der angewendeten Synthesemethode können unerwünschte bzw. inhomogene Fällungsprodukte erhalten werden. Die decreasing und increasing pH-Methode führen zu Produktmischungen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen sowie abweichenden strukturellen und textuellen Eigenschaften. Die constant pH-Methode, bei der beide

Reaktanden gleichzeitig in den Reaktor gegeben werden bietet gleichmäßige Reaktionsbedingungen und verbesserte Produkteigenschaften (Abbildung 3.1). Durch das zunehmende Flüssigkeitsvolumen im Batchreaktor während der Synthese sind Konzentrationsgradienten sowie hydrodynamische Veränderungen jedoch nicht zu vermeiden. Weitere Verbesserungen der Produkteigenschaften können durch eine Umstellung des Syntheseverfahrens von Batchbetrieb auf kontinuierliche betriebene Synthesen erreicht werden.

Die Darstellung von  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen nach der Cofällungsmethode beinhaltet neben der Fällungsreaktion weitere Prozessschritte: Alterung der Fällungssuspension, Filtration und Waschen, Trocknen, Kalzinierung und Aktivierung (Abbildung 3.2).



**Abbildung 3.2:** Syntheseablauf bei der Cofällung [13, 14]

Die Fällungs- und Alterungsschritte beinhalten das Vermischen der Metallsalzlösungen und des basischen Fällungsreagenzes, die Keimbildung und das Kristallwachstum zur Bildung von Primärpartikeln unter hoher Übersättigung und deren Agglomeration. Die starke Übersättigung, welche für hoch disperse Katalysatorvorstufen benötigt wird, kann durch sorgfältiges Rühren der hoch konzentrierten und gut löslichen, gemischten Metallnitratlösungen mit den basischen Reagenzien erreicht werden. Als basische Fällungsreagenzien kommen Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat sowie Natrium- und Ammoniumhydroxid zum Einsatz.

Die Wahl der Syntheseparameter wie pH-Wert, Alterungszeit, Temperatur und Vermischungsgrad während dieser Schritte ist ausschlaggebend für die Qualität der erhaltenen Precursor und somit für hohe oder geringe Aktivität der Katalysatoren in der Methanolsynthese. Während der pH-Wert die Kristallphasen der Precursor und die Modifikation der chemischen Zusammensetzung beeinflusst [11, 14, 144], bestimmt die Temperatur die Kinetik der Fällungsreaktion [106] und die durch das Rühren auftretenden Kräfte steuern den Grad der Agglomeration [177]. Eine exakte Kontrolle der Parameter ist also von entscheidender Bedeutung für Struktur und Zusammensetzung der Precursor.

## 3.2 Katalysatorpräparation in Mikroreaktoren

Bei der Durchführung von Fällungsreaktionen sind eindeutig definierte Prozessparameter wie pH-Wert, Temperatur, Verweilzeit und Rührintensität während der Fällung maßgeblich für die Größe und Struktur der hergestellten nanostrukturierten Materialien und somit für deren optische, elektronische und katalytische Eigenschaften. In Batch-Reaktoren treten aufgrund von ineffizienter Vermischung der Reaktanden Temperatur- und Konzentrationsgradienten auf, was zu uneinheitlich strukturierten Fällungsprodukten führt.

Innovative Herstellungsmethoden der Mikroverfahrenstechnik ermöglichen Synthesen nanostrukturierter Partikel unter exakt definierten und über die gesamte Reaktionsdauer konstanten Reaktionsbedingungen. Bei diesen kontinuierlichen Verfahren werden die Fällungsbedingungen örtlich und zeitlich konstant gehalten, wodurch Partikel mit einheitlichen Eigenschaften entstehen. Die Mikroreaktionstechnik ermöglicht durch das verbesserte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis genaue Temperaturkontrolle und effiziente Durchmischung der Reaktanden und somit die Herstellung von einheitlichen Fällungsprodukten mit definierter Phasenstruktur und Zusammensetzung sowie hohe Reproduzierbarkeit [175].

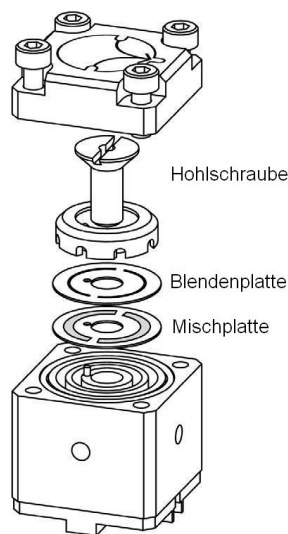
Das Mischen in Mikroreaktoren bietet neben kurzen Mischzeiten und gut definierten Mischungscharakteristika ein enges Verweilzeitverhalten. Im Allgemeinen werden zwei Arten von Mikromischern unterschieden: aktive und passive [70]. Aktive Mikromischer verwenden eine externe Energieversorgung oder Kraft um den Mischvorgang zu induzieren. Passive Mikromischer, mit ihrer speziellen Flussgeometrie, vermischen die Reaktanden durch Verringerung der Diffusionsstrecke und weisen dadurch einen sehr geringen Energieverbrauch auf. Da sie kaum bewegliche Teile besitzen, sind sie sehr wartungsarm [176, 124].

In Anbetracht dieses Potentials, wurden zwei passive Mikromischer, ein Ventilmischer und ein Schlitzplattenmischer, zur Fällung der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorvorstufen eingesetzt.



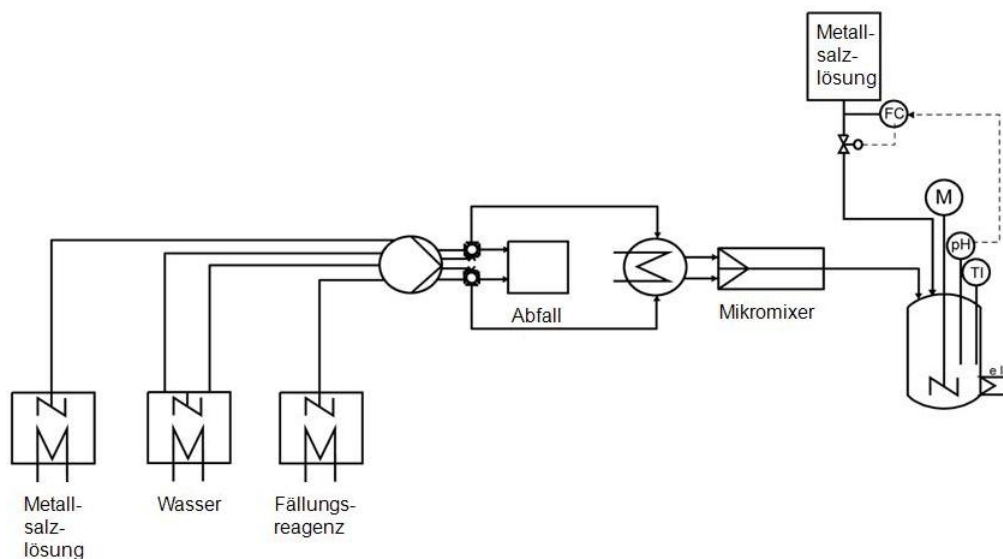
### 3.2.1 Einsatz eines Schlitzplattenmischers

Der Schlitzplattenmischer LH 25 der Fa. Ehrfeld BTS arbeitet nach dem Multilaminationsprinzip. Die einlaufenden Fluide werden in zahlreiche parallele laminare Flüsse aufgespalten, bevor sie abwechselnd in einer interdigitalen Konfiguration (A B A B A ...) rekombiniert werden. Die Mikrostrukturen werden mit zwei dünnen Metallscheiben, der Mischplatte und der Blendenplatte realisiert. Da beide Platten austauschbar und in verschiedenen Spezifikationen erhältlich sind, kann der Mischer sehr flexibel an die jeweilige Mischaufgabe angepasst werden (Abbildung 3.3).



**Abbildung 3.3:** Aufbau des Schlitzplattenmischers LH 25 [44]

Die Fluidströme werden durch die Mikroschlitze der Mischplatte in Lammellen aufgespalten und alternierend ineinander gekämmt. Durch die dünnen Fluidlamellen wird die Grenzfläche der einzelnen Fluide stark vergrößert und somit ein schneller Mischprozess mit Ausgleich der Konzentrationsgradienten erreicht. Die entstandene Fällungssuspension verlässt den Mischer über die Hohlschraube.

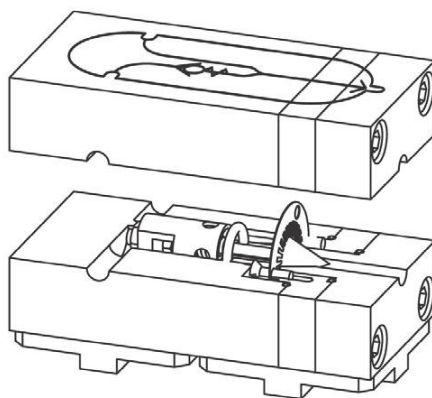


**Abbildung 3.4:** Fließbild der Syntheseanlage mit Schlitzplattenmischer

Abbildung 3.4 zeigt den Fällungsprozess mit dem Schlitzplattenmischer. Die Lösungen mit den Metallsalzen und den Fällungsreagenzien oder wahlweise Spülwasser werden vorgeheizt und in den Mikromischer gefördert. Nachdem die Fällungssuspension den Mischer verlassen hat, wird sie in einer temperierten Vorlage gesammelt. Im Auffänggefäß erfolgt die pH-Kontrolle mittels eines automatischen Titrators.

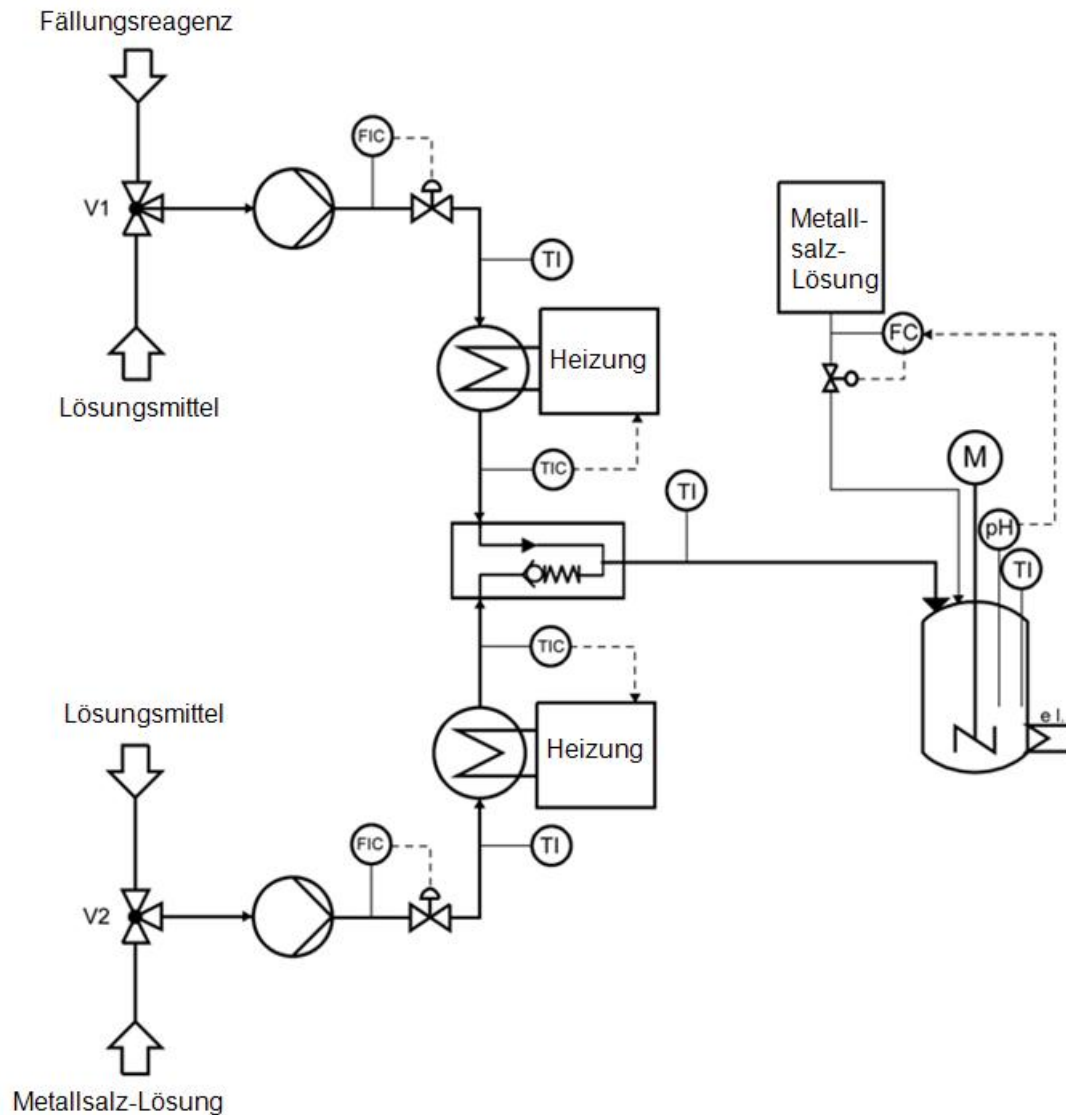
### 3.2.2 Einsatz eines Ventilmischers

Der Mikromischer mit Rückschlagventil wurde speziell für Fällungsprozesse, in denen eine große Anzahl an kleinen Feststoffpartikeln entsteht, konzipiert. Ein unmittelbar vor der Mischzone angeordnetes Rückschlagventil verhindert ein Zurückströmen des Reaktionsmediums bzw. von bereits gefällten Partikeln und somit ein Verstopfen der Mikrostrukturen.



**Abbildung 3.5:** Ventilmischer mit Rückschlagventil [44]

Bei Eduktzulauf entsteht ein leichter Überdruck gegenüber der Mischzone, wodurch das Rückschlagventil öffnet und das Fluid in die torusförmige Mischkammer eintritt. Das zweite Eduktfluid wird durch eine radiale Anordnung schmaler Kanäle in die Mischzone geleitet, wo die Fällungsreaktion stattfindet. Die Fällungssuspension verlässt die Mischzone ohne weitere Umleitungen und Totzonen, so dass eine Ablagerung von Partikeln verhindert wird [44].



**Abbildung 3.6:** Fließbild der Syntheseanlage mit Ventilmischer

Prinzipiell gleicht die Synthese im Ventilmischer der im Schlitzplattenmischer. Die temperierten Edukte werden mit HPLC-Pumpen in die Mischzone gefördert und es bildet sich die Fällungssuspension, welche die Mischzone sofort verlässt. Die Suspension wird in einer temperierten, gerührten Vorlage gesammelt. Die pH-Kontrolle erfolgt mittels Titrator.

### 3.3 Synthese der Precursor

#### 3.3.1 Synthese im Batchverfahren

Es werden 300 ml einer wässrigen Lösung von  $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$  ( $M=241,60 \text{ g/mol}$ ),  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$  ( $M=297,48 \text{ g/mol}$ ) und  $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$  ( $M=157,12 \text{ g/mol}$ ) mit einer Gesamtkonzentration an  $Me^{2+/3+}$ -Ionen von 1,0 mol/l und einem molaren Kupfer/Zink/Aluminium-Verhältnis von 60:30:10 hergestellt. Als Fällungsreagenz werden je Versuch 300 ml einer Carbonat- bzw. Hydroxidlösung (Natrium-, Kalium-, Ammoniumcarbonat bzw. Natrium- oder Ammoniumhydroxid) mit einer Konzentration von 1,2 mol/l bereitgestellt.

Die Reaktandlösungen werden auf die Reaktionstemperatur vortemperiert. Zur Vermeidung einer vorzeitigen Zersetzung der Reaktanden, werden die Lösungen von Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydroxid jedoch bei Raumtemperatur eingesetzt. Die Lösungen werden mit konstanten Volumenströmen (26,0 ml/min) in einem Becherglas mit einer Vorlage von 400 ml dest. Wasser unter Rühren zusammengeführt. Die Fällung erfolgt im kontinuierlichen Betrieb bei einer Temperatur von 65°C und einem konstanten pH-Wert. Der pH-Wert wird in verschiedenen Versuchen im Bereich von 5,0-8,0 variiert. Die Einhaltung des pH-Wertes wird durch einen vollautomatischen Titrator überwacht und unter Zugabe der jeweiligen Reaktionslösung korrigiert.

Nach Ablauf der Reaktion wird die Fällungssuspension umgehend abfiltriert oder eine Stunde bzw. zwei Stunden in der Mutterlauge unter Rühren bei konstanter Temperatur (65°C) und weiterhin konstantem pH-Wert gealtert. Das abfiltrierte Fällungsprodukt wird drei Mal mit je 400 ml destilliertem Wasser gewaschen, um überschüssige Reaktanden wie Nitrate und das Katalysatorgift Natrium zu entfernen. Das Auswaschen der Nitrate ist entscheidend für die Bildung der sog. Hochtemperatur-Carbonate (HT- $CO_3$ ), welche eine essenzielle Rolle in der Cu-ZnO-Interaktion spielen [14].

Im nächsten Prozessschritt wird das Fällungsprodukt für zwanzig Stunden bei 110°C getrocknet. Das gewonnene, fein gemörserte Hydroxycarbonat (Precursor) wird anschließend durch Kalzinieren mit einer Heizrampe von 5 K/min bei 350°C für 4 h und einem Volumenstrom von 100 ml/min synthetischer Luft unter Entfernung von Stickoxiden und Kohlenstoffoxiden in das Mischoxid  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  überführt. Das erhaltene Mischoxid (kalzinierter Precursor) ist die Vorstufe des aktiven Methanolsynthese-Katalysators.

### 3.3.2 Synthese im Schlitzplattenmischer

Für die Precursordarstellung im Schlitzplattenmischer LH 25 der Firma Ehrfeld wird die Metallsalzlösung mit dem molaren  $Cu/Zn/Al$ -Verhältnis von 60:30:10 und einer Gesamt- $Me^{2+/3+}$ -Konzentration von 0,15  $mol/l$  angesetzt. In Vorversuchen wird jeweils die einzusetzende Carbonat- bzw. Hydroxidkonzentration für das entsprechende Fällungsreagenz (Natrium-, Kalium-, Ammoniumcarbonat bzw. Natrium- oder Ammoniumhydroxid) ermittelt. Die Konzentration wird so gewählt, dass der pH-Wert der Fällungssuspension unmittelbar nach dem Reaktorausgang dem gewünschten pH-Wert der Versuchsdurchführung entspricht. Die Fällung erfolgt bei 65°C und konstantem pH-Wert.

Die Temperierung der Reaktanden und die Kontrolle des pH-Wertes erfolgt wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Lösungen werden mit einer Schlauchpumpe (Gesamt-Volumenstrom: 35  $ml/min$ ) in den Schlitzplattenmischer geführt. Die erhaltene Suspension wird in einem Becherglas, in dem 400  $ml$  deionisiertes Wasser vorgelegt sind, unter Rühren, Konstanthalten des pH-Wertes und der Reaktionstemperatur aufgefangen. Nach Ablauf der Reaktion wird die Fällungssuspension umgehend abfiltriert oder eine Stunde bzw. zwei Stunden in der Mutterlauge unter Rühren bei konstanter Temperatur (65°C) und weiterhin mittels Titrator konstant gehaltenem pH-Wert gealtert. Das weitere Postprocessing der Fällungsprodukte erfolgt wie in Kapitel 3.3.1 ausgeführt.

### 3.3.3 Synthese im Ventilmischer

Zur Synthese der Precursor im Ventilmischer werden die äquivalenten Konzentrationen wie bei der Synthese mit den entsprechenden Reaktanden im Schlitzplattenmischer verwendet. Die Lösungen werden mittels HPLC-Pumpen zugegeben, wobei ein Gesamtvolumenstrom von 25  $ml/min$  erreicht wird. Die weiteren Syntheseparameter und Prozessschritte entsprechen den Synthesen im Batchbetrieb (Kapitel 3.3.1) und im Schlitzplattenmischer (Kapitel 3.3.2).

## 3.4 Charakterisierung

### 3.4.1 Physisorption

Durch Physisorptionsmessungen können neben der Gesamtoberfläche einer Feststoffprobe auch das Porenvolumen, die Porendurchmesser und die Porenweitenverteilung ermittelt werden. Die Messungen werden unter Adsorption eines unpolaren Gases wie Stickstoff, Argon oder Krypton durchgeführt. Da das Adsorptionsmittel unspezifisch ist, beruhen die Wechselwirkung mit der Probenoberfläche meist nur auf bloßen van-der-Waals-Wechselwirkungen. Im Allgemeinen wird  $N_2$  verwendet. Im Gegensatz zur Chemisorption, die spezifisch bezüglich bestimmter Zentren wirkt, findet bei der Physisorption in den meisten Fällen Mehrschichtadsorption statt. Um aus der Physisorptionsmessung die Oberfläche der Probe bezogen auf die Einwaage zu bestimmen, wird die BET-Methode angewendet. Dieser von Brunauer, Emmett und Teller (BET) entwickelten Methode liegt das Adsorptionsmodell nach Langmuir zu Grunde, welches folgende Annahmen trifft:

- es erfolgt nur Monolagenbedeckung
- alle Adsorptionsplätze sind identisch
- alle Adsorptionsplätze sind unabhängig voneinander
- die Adsorptionsenthalpie ist für alle Plätze gleich und beträgt etwa  $20 \text{ kJ/mol}$
- es besteht keine Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen, sowohl in der Gasphase als auch auf der Oberfläche

Im Gegensatz zu Langmuir bezieht das BET-Modell die Ausbildung mehrerer Adsorptionsschichten mit ein, indem jedes adsorbierte Molekül als Adsorptionsplatz für ein weiteres Molekül fungieren kann und es somit zur Mehrschichtadsorption kommen kann. Befinden sich Gasphase und adsorbierte Moleküle im Gleichgewicht, so kann die Adsorptionsisotherme wie in Gleichung 3.1 dargestellt werden und daraus die Berechnung der Oberflächenkapazität  $V_m$  erfolgen [19, 20]:

$$\left[V\left(\frac{p_0}{p} - 1\right)\right]^{-1} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0} \quad (3.1)$$

$V$ = Gesamtvolumen,	$V_m$ = Monoschichtkapazität,
$C$ = BET-Konstante,	$p/p_0$ = relativer Druck

Die Gültigkeit der BET-Gleichung ist für Dampfdruckverhältnisse  $p/p_0$  im Bereich von 0,05 bis 0,3 gegeben, da bei zu geringen Dampfdrücken ( $p/p_0 < 0,05$ ) bzw. zu hohen Drücken ( $p/p_0 > 0,3$ ) Abweichungen von den der BET-Methode zu Grunde liegenden Annahmen auftreten.

Mit  $V_m$  in  $mol$ , der Avogadrokonstante  $N_A$  und dem Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls  $a_m$  in  $m^2$  kann die spezifische Oberfläche der Probe nach Gleichung 3.2 berechnet werden :

$$O_{sp} = V_m \times N_A \times a_m \quad (3.2)$$

Die Messung der kalzinierten Precursor mit 10-Punkt-Isothermen erfolgt mit Stickstoff bei  $-196^\circ\text{C}$  im Physisorptionsmessgerät NOVA 4000e Surface Area and Pore Size Analyzer von Quantachrome Instruments. Die Proben werden vor der Adsorptionsmessung für drei Stunden bei  $250^\circ\text{C}$  evakuiert. Um repräsentative Ergebnisse zu erhalten, müssen die Proben eine absolute Oberfläche von 10-50  $m^2$  aufweisen. Von den zu untersuchenden Mischoxiden  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  werden jeweils ca. 300  $mg$  vermessen.

### 3.4.2 Elektronenmikroskopie

Bei Elektronenmikroskopen unterscheidet man zwischen Transmissionselektronenmikroskopen (TEM) und Rasterelektronenmikroskopen (REM). Im Gegensatz zu einem Lichtmikroskop kommt anstatt eines Lichtstrahls ein Elektronenstrahl zum Einsatz. Dieser wird durch elektromagnetische Linsen fokussiert und durchdringt (TEM) bzw. rastert (REM) die Probe.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie kann sowohl die Morphologie der Partikel als auch die Partikelgrößenverteilung der kalzinierten Precursor bestimmt werden. Die Elektronen des Elektronenstrahls werden beim Durchtritt der Probe gestreut. Man spricht von elastischer Streuung, wenn die Elektronen an positiv geladenen Atomkernen abgelenkt werden. Eine Wechselwirkung der Elektronen des Strahls mit den Elektronen der Probenatome, die zu einem Energieverlust mit minimaler Richtungsänderung führt, wird als inelastische Streuung bezeichnet. Der Kontrast der Bilder ist vom Streuvermögen und damit von der Massendicke (Dichte  $\times$  Dicke) der Probe abhängig. Je höher die mittlere Ordnungszahl der Atome in der Probe, desto höher das Streuvermögen. Das Auflösungsvermögen der Transmissionselektronenmikroskopie ist durch die Wellenlänge der Elektronen begrenzt. Mit hohen Beschleunigungsspannungen können Auflösungen bis in den atomaren Bereich erzielt werden.

Die vorliegenden elektronenmikroskopischen Bilder wurden mit einem Elektronenmikroskop vom Typ JEOL JEM 100CX mit einer Wolfram-Kathode (maximale Beschleunigungsspannung 100 kV) und konventioneller Hell- und Dunkelfeldabbildung bzw. Feinbereichsbeugung angefertigt. Die Proben der kalzinierten Precursor wurden fein gemörsert und mittels Ultraschall für ca. drei Minuten in Ethanol dispergiert. Wenige  $\mu\text{l}$  dieser Dispersion werden auf einen TEM-Probenträger aufgetragen. Die Probenträger bestehen aus einem feinen Kupfernetz mit darauf geträgertem Kohlenstofffilm.

### 3.4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit der Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: X-Ray Diffraction, XRD) wird die Beugung von Röntgenstrahlung an den Netzebenen kristalliner Feststoffe betrachtet und die Kristallstruktur eines Festkörpers bestimmt. Liegt die Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung im Bereich der zwischenatomaren Abstände  $d_{hkl}$  im Kristall so tritt Beugung der Röntgenstrahlung auf. Konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlen tritt auf, wenn die Bragg-Gleichung 3.3 erfüllt ist, also bei jedem Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$ . Das hierbei erzeugte Diffraktogramm ist für jede Kristallstruktur charakteristisch. Durch Vergleich der Messdaten mit Literaturdaten oder Datenbanken (ICDD) können die einzelnen Phasen qualitativ identifiziert werden [104].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta \quad (3.3)$$



Dabei ist  $\Theta$  der Winkel unter dem die Strahlung auf die Kristallebenen trifft,  $d_{hkl}$  der Abstand zwischen zwei Ebenen,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $n$  eine ganze Zahl. Da die eingestrahlte Wellenlänge bekannt ist und der Beugungswinkel gemessen werden kann, ist die Berechnung des Netzebenenabstandes nach Gleichung 3.3 für Einkristalle möglich. Mittels Pulverdiffraktometrie können Pulver oder auch polykristalline Aggregate, deren Kristallebenen unterschiedlich orientiert sind, vermessen werden. Hierbei werden die Röntgenstrahlen unter dem charakteristischen Winkel  $\Theta$  an allen möglichen Ebenen gebeugt.

In der Praxis werden die Röntgenquelle und der Detektor kreisförmig angeordnet um die Probe bei verschiedenen Winkeln zu untersuchen. Vor dem Detektor ist ein Monochromator platziert, der Störungen, die von der Röntgenquelle oder der Probe stammen, herausfiltert. In Abbildung 3.7 ist der Aufbau eines Bragg-Brentano Röntgendiffraktometers dargestellt.

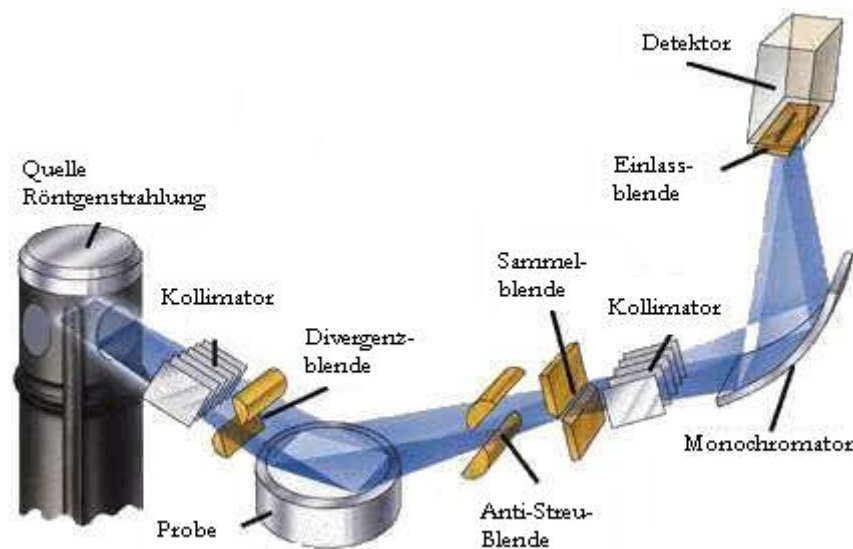


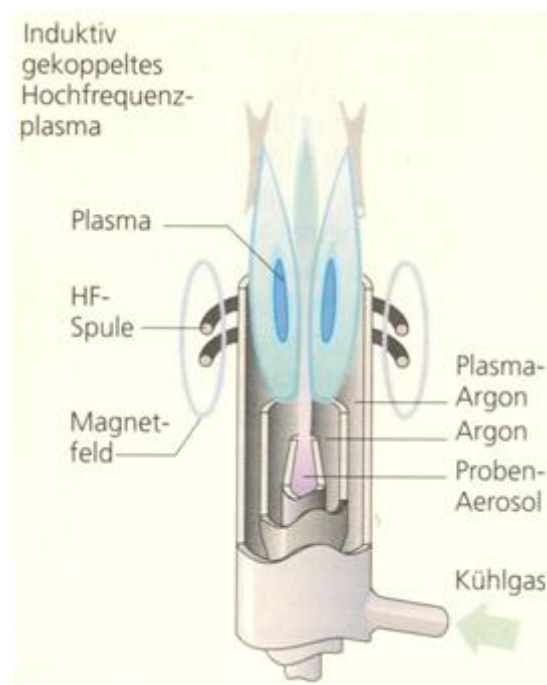
Abbildung 3.7: Bragg-Brentano Aufbau eines Röntgendiffraktometers [80]

Die Röntgendiffraktogramme werden mit einem Diffraktometer X'Pert Typ 3040/60 MPD Pro DY 1467 von Philips unter Verwendung von  $Cu - K_{\alpha}$  Strahlung (Wellenlänge  $1,54056 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Messungen erfolgen im Bereich von  $2\Theta = 5^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  mit einer Schrittweite von  $0,017^{\circ}$ . Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgt mit der Datenbank des International Centre for Diffraction Data (ICDD).

### 3.4.4 Optische Emissionsspektrometrie

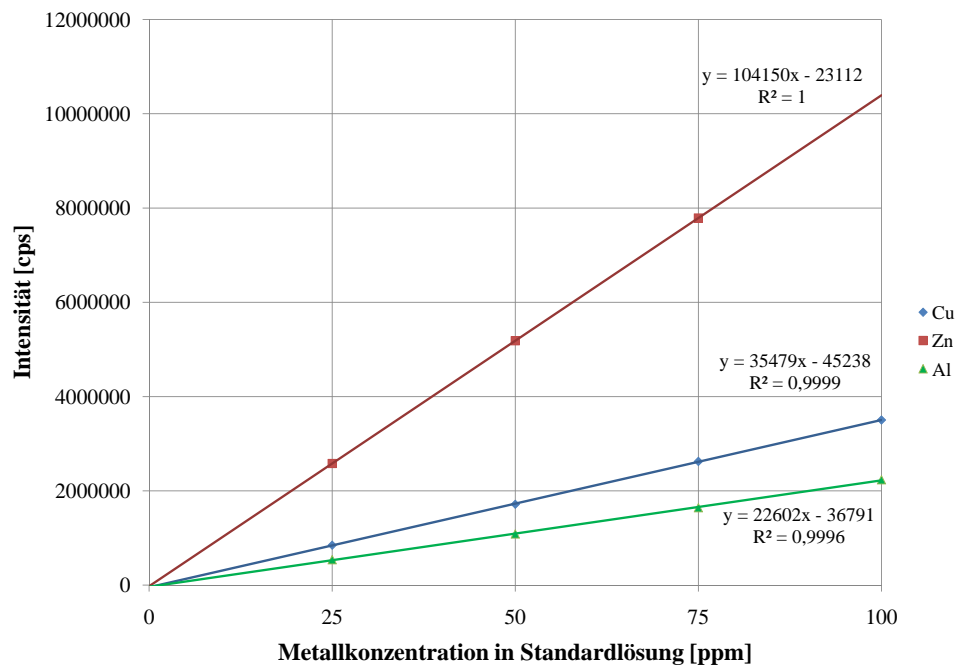
Die ICP-Emissionsspektrometrie stellt eine der wichtigsten Techniken in der instrumentellen Analytik dar. Ein ICP-Emissionsspektrometer besteht aus drei Hauptbauteilen: Zerstäubereinheit, Plasmafackel und Hochfrequenzspule mit Generator. In der Zerstäubereinheit wird die flüssige Probe mit einem Trägergas in ein Aerosol überführt und in die Plasmafackel gefördert. Eine um die Plasmafackel gewickelte Spule erzeugt ein elektrisches Hochfrequenzfeld, wodurch ein magnetisches Wechselfeld aufgebaut wird. In diesem Magnetfeld werden durch einen Zündfunken (Tesla-Funke) Elektronen des Plasmagases von den Atomrümpfen getrennt. Die verschieden geladenen Elektronen und Kationen werden im Hochfrequenzfeld gegenläufig beschleunigt. Durch die Kollisionen mit weiteren Atomen des Plasmagases entsteht eine Fackel mit ionisiertem Gas, dem Plasma mit Temperaturspitzen von über 10.000 K. Als Plasmagas hat sich Argon bewährt, da es im Vergleich zu anderen Inertgasen leicht zu ionisieren und gut verfügbar ist.

Das durch eine Schlauchpumpe zugeführte Probenaerosol wird zunächst im Plasma getrocknet, atomisiert und anschließend ionisiert. Die chemischen Bindungen innerhalb der Probe werden durch die hohen Temperaturen im Plasma aufgebrochen und die einzelnen Atome durch den hohen Energieeintrag ionisiert. In Abbildung 3.8 ist der Aufbau einer Plasmafackel mit Probeneintrag dargestellt.



**Abbildung 3.8:** Aufbau einer ICP-Plasmafackel [146]

Die entstandenen Ionen werden thermisch angeregt und emittieren elektromagnetische Strahlung, die hauptsächlich im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich liegt. Jedes Element besitzt ein charakteristisches Strahlungsmuster, wobei die Intensität der diskreten Emissionslinien mit der Konzentration des Elements in der Probe korreliert. Da der genaue Zusammenhang zwischen Intensität und Gehalt eines Elements in der Probe von vielen und zum Teil unbekannten Faktoren wie z.B. Matrixeffekten abhängt, muss vor jeder Messung eine Kalibrierung mit Standardlösungen durchgeführt werden. Aus den erhaltenen Kalibriergeraden (Abbildung 3.9) können die enthaltenen Konzentrationen bzw. Molprozent der Metalle im kalzinierten Precursor errechnet werden [125].



**Abbildung 3.9:** Kalibriergeraden einer ICP-OES-Messung

Für die Analysen wird das ICP-OES-Spektrometer SpectroFlame Typ FTMOA81A der Firma Spectro Analytical Instruments verwendet. Zur Kalibrierung werden Lösungen von 0, 25, 50, 75, 100 und 200 ppm CertiPUR®- ICP Mehrelementstandardlösung IV in 25 mL 6,5%iger Salpetersäure angesetzt. Für die Messungen der Proben wurden in dieser Arbeit jeweils ca. 18 mg des kalzinierten Precursors in 100 ml 6,5%iger Salpetersäure gelöst und im ICP vermessen.

### 3.4.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen zur Bestimmung der Restgehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Natrium oder Kalium wurden im Mikroanalytischen Labor der Fakultät Chemie der Technischen Universität München durchgeführt. Die Konzentrationen der Elemente C, H, N wurden mit dem CHNOS Elementaranalysator vario EL der Fa. Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Die Bestimmung der Gehalte an Natrium und Kalium erfolgten mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) an einem Varian AA280FS Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer. Die Spurenanalysen wurden durchgeführt, um die vollständige Entfernung von Verunreinigungen und Katalysatorgiften wie Nitraten, Natrium und Kalium im Waschschrift nach der Fällung und Alterung der Precursor zu überprüfen.

### 3.4.6 Thermogravimetrie

In der thermogravimetrischen Untersuchung der Precursor und der kalzinierten Precursor wird die Veränderung der Probenmasse im Verlauf eines definierten Temperaturprofils gemessen. Der Probentiegel, der sich auf Höhe der Mitte des Ofens befindet, wird dazu über einen langen Probenträger mit einer Analysenwaage gekoppelt. Ofen und Analysenwaage werden durch eine wassergekühlte Temperatursperre thermisch entkoppelt. In der erhaltenen TG-Kurve wird der Massenverlust in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur dargestellt. Für eine aussagekräftigere Darstellung der Massenverluste wird die TG-Kurve nach der Zeit differenziert und die DTG-Kurve erhalten, die die zeitliche Abnahme der Masse wiedergibt.

Die Messungen wurden an einer Thermowaage des Typs STA 409 C der Fa. Netzsch durchgeführt. Die Kalibrierung der Thermowaage erfolgt über einen Calciumoxalatstandard. Die Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte erfolgte an einem Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ OmniStar GSD 301 der Fa. Pfeiffer.

Zur Durchführung der Messungen wurden ca. 60 mg des Probenmaterials in einen Aluminiumoxiddtiegel eingewogen und in der Thermowaage für mehrere Stunden mit einem Argonstrom von 50 ml/min gespült, bis im Massenspektrometer eine konstante Gasatmosphäre beobachtet werden konnte. Das Material wird mit einer Heizrampe von 5 Kelvin pro Minute von Raumtemperatur auf 1000°C erhitzt, die Temperatur für eine Stunde gehalten und anschließend mit 10 K/min wieder auf RT abgekühlt. Alle Analysen werden unter Atmosphärendruck und Argonatmosphäre mit einem konstanten Volumenstrom von 50 ml/min durchgeführt. Zur Auswertung werden der Massenverlust und der differentielle Massenverlust gegen die Temperatur aufgetragen. Die entstandenen Produktgase können aus dem Massenspektrogramm erhalten werden.

### 3.5 FAST - Katalytische Schnelltestanlage

#### 3.5.1 Aufbau der Anlage

Die katalytische Untersuchung der Katalysatoren erfolgte in einer Methanol-Synthese-Versuchsanlage. In diesem Teststand wurden die reaktive Frontalchromatographie zur Bestimmung der freien Kupferoberfläche, die temperaturprogrammierte Reduktion der Katalysatoren und die Untersuchung der katalytischen Aktivität in der Methanol-Synthese durchgeführt. Der Versuchsaufbau (Abbildung 3.10) lässt sich in die drei Bereiche Gasversorgung, Reaktor und Analytik unterteilen.

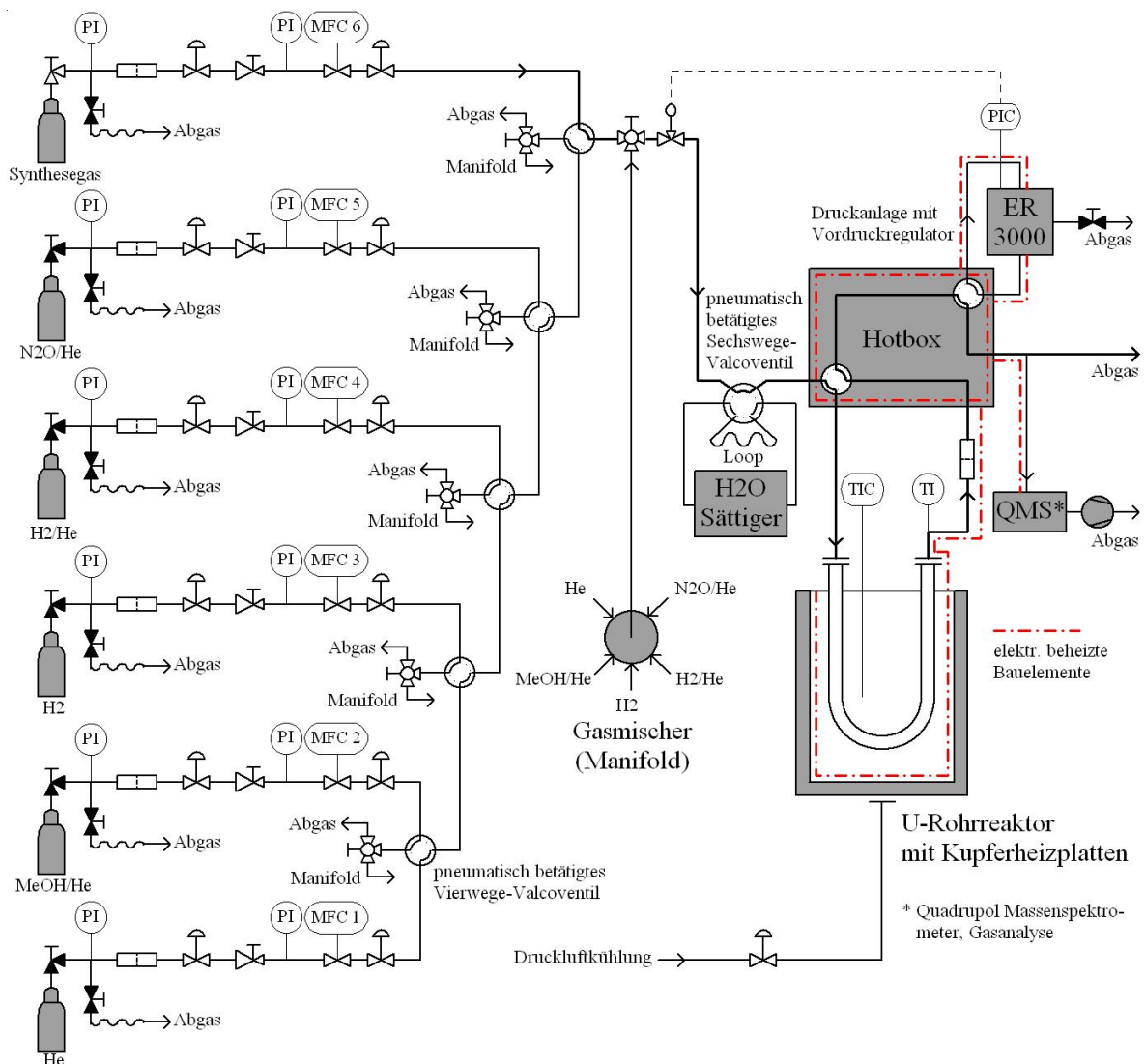
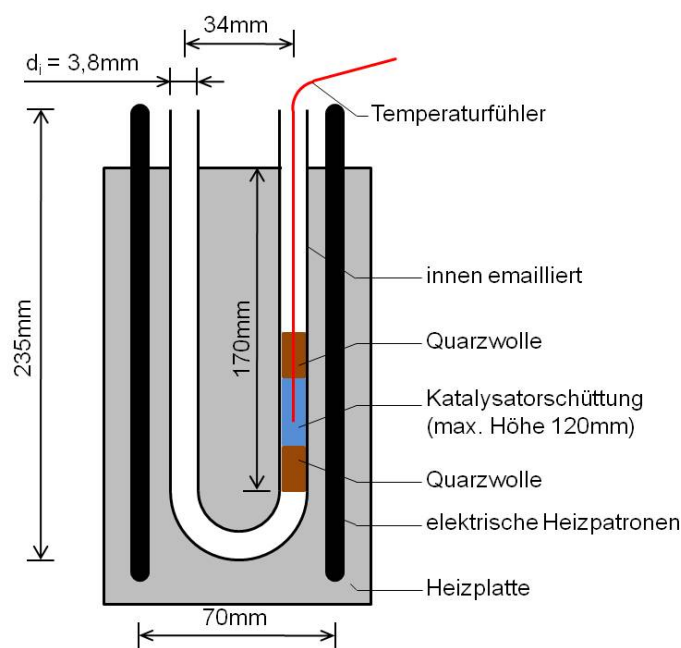


Abbildung 3.10: Fließbild katalytischer Teststand

Der Teststand verfügt über sechs Gasanschlüsse und kann je nach Experiment wahlweise mit einem von sechs angeschlossenen Reinstgasen oder industriellen Gasgemischen betrieben werden. Der Flaschendruck wird manuell über einen Flaschendruckminderer auf den benötigten Vordruck reduziert. Alle Gasentnahmestellen sind mit einer Einheit zur Druckwechselspülung ausgestattet, um bei einem Flaschenwechsel die gasführenden Leitungen zu spülen. Gesteuert wird die Anlage über einen Steuerungsrechner mit einer in LabVIEW programmierten Useroberfläche. Die Kontrolle der Volumenströme der Reaktionsgase erfolgt über Massendurchflussregler. Pneumatische Absperrventile sorgen im Falle von Störungen für eine automatische Unterbrechung der Gaszufuhr. Der Einbau eines Manifolds ermöglicht es, beliebige Gasgemische aus bis zu fünf an den Teststand angeschlossenen Gasen herzustellen.

Als Reaktor kommt ein U-Rohr-Einzelstrangreaktor aus GLT-Rohr zum Einsatz. Die Glasbeschichtung an der Innenwand des Reaktors sorgt für eine chemische Inertisierung der Reaktorwand. Der Reaktor befindet sich in einem Ofenblock aus zwei Kupferhalbschalen mit elektrischen Heizpatronen, umgeben von einer mit Schamottstein ausgekleideten Edelstahlhülle (Abbildung 3.11). Der Reaktorblock kann computergesteuert beheizt und mittels Druckluftkühlung abgekühlt werden.



**Abbildung 3.11:** U-Rohrreaktor mit Katalysatorschüttung

Der Katalysator wird vor dem Befüllen des Reaktors gepresst, gemörsert und gesiebt. Zur Vermeidung von Wärme- und Stofftransportlimitierungen findet die Kornfraktion von  $250\text{--}350\text{ }\mu\text{m}$  Verwendung [2]. Die Katalysatorschüttung wird zwischen zwei Lagen von Quarzglaswolle fixiert. Zur Kontrolle der Temperatur in der Katalysatorschüttung wird ein Temperaturfühler mittig in der Schüttung platziert. Ab dem Reaktorausgang werden alle Rohrleitung

elektrisch beheizt, um ein Auskondensieren der Reaktionsprodukte Wasser und Methanol zu verhindern.

Die Analytik des Produktgasstroms erfolgt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer der Fa. Pfeiffer. Zur quantitativen Analyse der Produktzusammensetzung wird das Massenspektrometer mit Kalibriergasen bekannter Konzentration betrieben und eine Kalibriermatrix erstellt. Es kommen industriell gefertigte Gasgemische und im Manifold gemischte Referenzgase zum Einsatz. Die Kalibrierung von Wasser erfolgt über einen temperierbaren Sättiger, der bei 0°C eine Wassersättigung von 6107 ppm liefert [57].

Der Katalysator liegt nach der Synthese in passivierter Form als  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxid vor. Zur Durchführung der reaktiven Frontalchromatographie und der Methanolsynthese wird er durch Reduktion mit Wasserstoff in die aktive Form überführt. Die Reduktion erfolgt unter milden Bedingungen, um eine möglichst große aktive Kupferoberfläche zu erhalten. Zu hohe Temperaturen führen zu Sintervorgängen der kristallinen Kupferpartikel und zu einer Abnahme der Aktivität des Katalysators [6]. Die einzelnen Schritte des Reduktionsprogramms sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

**Tabelle 3.1:** Reduktionsprogramm der kalzinierten Precursor

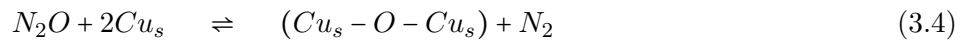
	<b>Gas</b>	<b>Volumenstrom</b> [Nml/min]	<b>Temperatur</b>	<b>Dauer</b> [min]	<b>Beschreibung</b>
1	Helium	30	RT	20	Spülen der Anlage
2	Helium	30	RT	180	Spülen des Reaktors
3	Helium/ Wasserstoff	10	Heizrate 1 K/min 175°C	900	Reduktion
4	Wasserstoff	10	Heizrate 1 K/min 240°C	100	Reduktion
5	Helium	20	240°C	30	Spülen des Reaktors
6	Helium	20	Kühlrate 1 K/min RT	240	Spülen des Reaktors Abkühlen

Nach dem Einbau des Reaktors werden Anlage und Reaktor zuerst mit Helium gespült, um Adsorbate von der Katalysatoroberfläche und den Anlagenteilen zu entfernen. Im ersten Reduktionsschritt wird der kalzinierte Precursor mit einem zweiprozentigen Wasserstoff/Helium-Gemisch bei 175°C reduziert. Die geringe Wasserstoffkonzentration sorgt für eine Minimierung der freiwerdenden Reaktionswärme während der Reduktion und somit für milde Bedingungen. Im zweiten Reduktionsschritt wird reiner Wasserstoff verwendet, um eine vollständige

Reduktion des Kupfers zu erreichen. Zink und Aluminium liegen dagegen weiterhin in ihrer oxidischen Form vor [63]. Abschließend erfolgt ein weiterer Spülschritt und die Abkühlung des Reaktorofens auf Raumtemperatur.

### 3.5.2 Reaktive Frontalchromatographie

Die Bestimmung der spezifischen Kupferoberfläche erfolgt vor und nach der Methanolsynthese durch die Reaktive Frontalchromatographie mit Distickstoffmonoxid [29, 36, 43, 46, 142]. Der reduzierte Katalysator wird mit Helium überströmt, welches zum Start des Experiments mit einem Gemisch aus 1%  $N_2O$  in Helium ersetzt wird. Das Experiment gilt als beendet, wenn die Front des Distickstoffmonoxid durchgebrochen ist und den Sollwert von 1% erreicht hat [73]. Distickstoffmonoxid reagiert mit Kupferatomen auf der Oberfläche des Katalysators und wird in Stickstoff und chemisorbierten Sauerstoff gespalten. Auf der Kupferoberfläche bildet sich eine Monolage adsorbierten Sauerstoffs mit einem  $Cu_s/O_{ads}$ -Verhältnis von 2:1 (Gleichung 3.4).



Der zeitliche Konzentrationsverlauf von Distickstoffmonoxid und Stickstoff wird im Massenspektrometer quantitativ detektiert. Tabelle 3.2 zeigt die Schritte des Programms zur Reaktiven Frontalchromatographie.

**Tabelle 3.2:** Programm Reaktive Frontalchromatographie

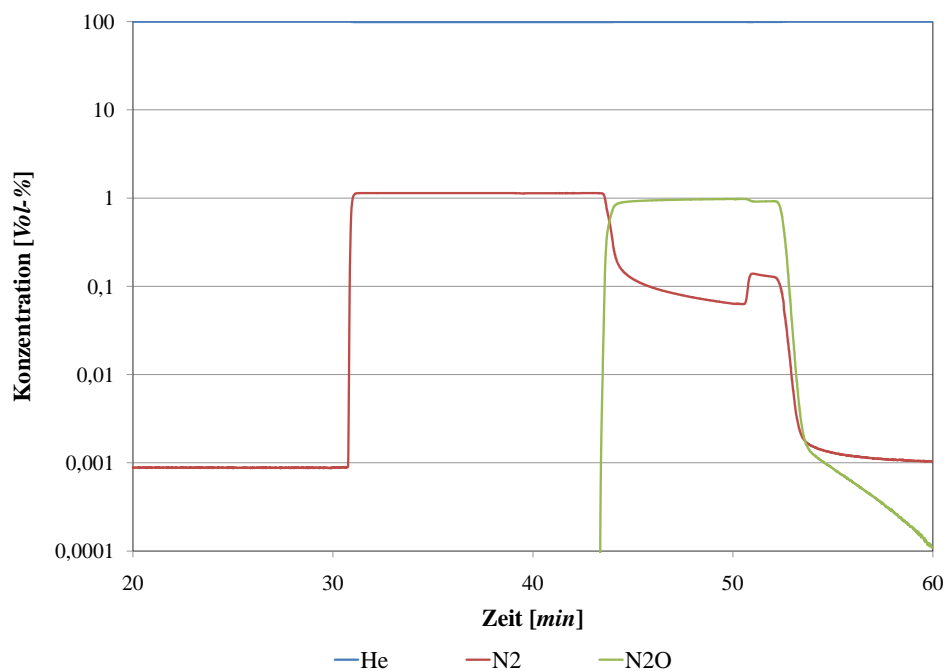
	Gas	Volumenstrom	Temperatur	Dauer	Beschreibung
		[Nml/min]		[min]	
1	Helium	20	RT	10	Spülen der Anlage
2	Helium	20	30°C	20	Spülen des Reaktors
3	Helium/ $N_2O$	5	30°C	30	Reaktive Frontalchromatographie
4	Helium	20	RT	20	Spülen des Reaktors

Die Anlage und der Reaktor werden vor Beginn der RFC mit Helium gespült, um von der Reduktion verbliebene Adsorbate zu entfernen. Anschließend wird auf das  $N_2O$ /He-Gemisch umgeschaltet. Sobald die  $N_2O$ -Front durchbricht, sind alle Kupferoberflächenatome oxidiert und mit Sauerstoff belegt.



Die Oxidation von Kupferatomen tieferliegender Schichten der Kupferpartikel kann chemisch nicht ausgeschlossen werden. Durch die Wahl der Reaktionsparameter lässt sich die Tiefenoxidation des Kupfers begrenzen. Experimente mit Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie haben gezeigt, dass bei Temperaturen  $<100^{\circ}\text{C}$  nur Kupferatome an der Oberfläche durch  $\text{N}_2\text{O}$  oxidiert werden [121]. Andere Ergebnisse deuten auf eine Vernachlässigbarkeit der Tiefenoxidation bis  $90^{\circ}\text{C}$  hin [46]. Nach den Empfehlungen von *Dell et al.* [36] und *Osinga et al.* [128] werden die RFC-Experimente bei Raumtemperatur bzw.  $30^{\circ}\text{C}$  (Tabelle 3.2) durchgeführt.

Als Endkriterium für die Oxidation der Kupferoberfläche wird der Schnittpunkt der Konzentrationsverläufe von  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  definiert. Abbildung 3.12 zeigt den Konzentrationsverlauf von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  während einer RFC-Messung.



**Abbildung 3.12:** Konzentrationsverlauf bei der RFC-Messung

Das Produkt aus dem Integral unter der aufgezeichneten Stickstofffront bis zum Schnittpunkt der beiden Konzentrationsverläufe und dem Stoffmengenstrom ergibt die Stoffmenge an entstandenem Stickstoff [73].

Die Anzahl der Kupferatome pro Flächeneinheit hängt von der betrachteten Gitterebene der Kupferpartikel ab. Unter der Annahme, dass die niedrig indizierten Oberflächen  $\text{Cu}(110)$ ,  $\text{Cu}(100)$  und  $\text{Cu}(111)$  gleich häufig auftreten, wird für die Berechnung der spezifischen Metalloberfläche ein arithmetisches Mittel von  $1,47 \cdot 10^{19}$  Kupfer-Oberflächenatomen pro Quadratmeter verwendet [36].

Die freie Kupferoberfläche  $S_{Cu}$  pro Gramm Katalysator errechnet sich nach Gleichung 3.5.

$$S_{Cu} = \frac{z \cdot N_A \cdot \dot{V}_{N_2O/He} \cdot A_{N_2}}{m_{Kat} \cdot V_m \cdot \sigma_{Cu} \cdot 100} \quad (3.5)$$

Dabei sind:

$z$	Stöchiometriefaktor
$N_A$	Avogadro-Konstante
$\dot{V}_{N_2O/He}$	Volumenstrom des $N_2O/He$ -Gemisches
$A_{N_2}$	Fläche unter der Stickstoffkurve [Vol.-%/Zeiteinheit]
$m_{Kat}$	Katalysatormasse
$V_m$	Molares Volumen
$\sigma_{Cu}$	Kupferatome pro Flächeneinheit

Nach Gleichung 3.4 ergibt sich für den Stöchiometriefaktor  $z$  der Wert 2. Auf diese Weise ermittelte spezifische Kupferoberflächen können als identisch zur katalytisch aktiven Kupferoberfläche im Katalysator angesehen werden [36].

### 3.5.3 Methanol-Synthese

Nach Durchführung der Reduktion und der RFC wird die katalytische Aktivität der Katalysatorproben in der Methanolsynthese mit dem in Tabelle 3.3 dargestellten Programm gemessen.

**Tabelle 3.3:** Programmschritte der Methanolsynthese

	<b>Gas</b>	<b>Volumenstrom</b> [Nml/min]	<b>Temperatur</b>	<b>Druck</b> [bar]	<b>Dauer</b> [min]	<b>Reaktor</b>
1	Helium	30	RT	1	60	online
2	Synthesegas	30	RT	1	60	offline
3	Synthesegas	78	RT	5	20	online
4	Synthesegas	78	Heizrate 1 K/min 210°C	5	400	online
5	Synthesegas	78	210°C	10	300	online
6	Helium	100	Kühlrate 5 K/min RT	1	60	online
7	Methanol/ Helium	30	RT	1	180	offline
8	Helium	100	RT	1	60	offline
9	Synthesegas	30	RT	1	120	offline

Die Programmschritte 3-5 umfassen dabei die eigentliche Methanolsynthese, die bei einer Temperatur von 210°C und Drücken von 5 und 10 bar durchgeführt wird. Die in den Schritten 2, 7 und 9 erhaltenen MS-Daten, dienen in der quantitativen Auswertung der Daten aus der Massenspektrometrie zur Bestimmung der Blindwerte. Bei den Schritten 1, 6 und 8 handelt es sich um Spülschritte zur Entfernung von Adsorbaten und Reaktionsprodukten.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln wird zunächst die Charakterisierung der hergestellten Katalysatorvorstufen nach den verschiedenen Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ unter Variation der Alterungszeit (keine Alterung, 1 h, 2 h) und des Fällungsreagenzes (Natriumhydroxid, Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat) bei den pH-Werten 6 und 7 dargestellt. Die Struktur der Precursor wurde mit Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Die kalzinierten Katalysatorvorstufen wurden mittels Optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES), Elementaranalysen, Physisorptionsmessungen (BET) und elektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) sowie thermogravimetrischen Experimenten (TG-MS) charakterisiert und der Einfluss der Syntheseparameter auf die erhaltenen Materialien diskutiert.

Im weiteren Verlauf werden die Einflüsse der Syntheserouten, der Fällungsreagenzien und des pH-Wertes auf die Struktur der erhaltenen Hydroxycarbonatprecursor bzw. die Eigenschaften der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme diskutiert.

Abschließend wurden die synthetisierten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren im katalytischen Teststand charakterisiert. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 4.8 dargestellt. Die erhaltenen Resultate der reaktiven Frontalchromatographie zur Bestimmung der freien Kupferoberfläche und der Aktivitätsmessung in der Methanolsynthese werden in Bezug auf die Prozessparameter bei der Darstellung der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme und ihrer Vorstufen beschrieben und diskutiert.

## 4.1 Precursordarstellung im Batch-Verfahren

### 4.1.1 Synthese im Batch-Verfahren - pH 6

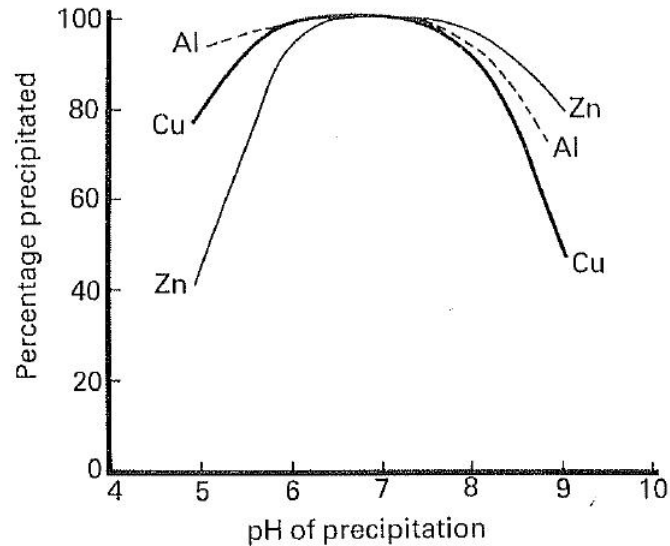
Die Metallgehalte in den Katalysatorvorstufen aus der Batch-Synthese bei pH-Wert 6 wurden mittels ICP-OES vermessen und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Dauer der Alterungsphase beeinflusst die Zusammensetzung der kalzinierten Precursor nicht, wie die vergleichbaren Werte für die verschiedenen Alterungsphasen zeigen. Bei der Fällung der Precursor mit  $NaOH$  scheint der Einbau von Kupfer leicht bevorzugt zu sein, was durch einen höheren Kupfer- und einen geringeren Aluminiumanteil im Katalysator wiedergespiegelt wird.

**Tabelle 4.1:** Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Batch/pH 6

Fällungsreagenz	Alterung [h]	Zusammensetzung [mol-%]		
		Cu	Zn	Al
$Na_2CO_3$	0	61,5	26,9	11,6
	1	61,4	27,2	11,4
	2	62,5	26,0	11,5
$(NH_4)_2CO_3$	0	62,4	25,9	11,7
	1	62,3	26,2	11,5
	2	62,0	26,0	12,0
$K_2CO_3$	0	62,0	27,6	10,4
	1	63,2	26,4	10,4
	2	63,2	26,2	10,6
$NaOH$	0	63,8	26,6	9,6
	1	64,5	26,0	9,5
	2	63,7	26,3	10,0

Das Verhältnis der Metalle Kupfer, Zink und Aluminium, welches in der Synthese (siehe Kapitel 3.3) mit 60:30:10 eingesetzt wurde, wird in den kalzinierten Precursor mit 62:27:11 wiedergefunden. Diese Werte stimmen sehr gut mit theoretisch berechneten Daten zum Fällungsverhalten dieser Metalle bei verschiedenen pH-Werten überein [155].

Abhängig vom pH-Wert während der Fällungsreaktion werden unterschiedliche Anteile der eingesetzten Metallmengen aus der Mutterlauge ausgefällt. Abbildung 4.1 zeigt den ausgefällten Anteil der Metalle Kupfer, Zink und Aluminium bei verschiedenen pH-Werten in der Mutterlauge während der Fällungsreaktion [155].



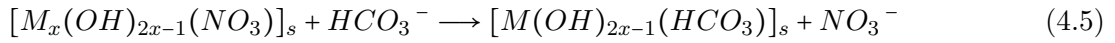
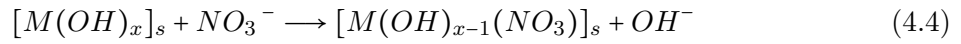
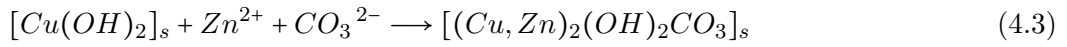
**Abbildung 4.1:** Ausgefällter Metallanteil in Abhängigkeit des pH-Wertes während der Fällungsreaktion [155]

Bei einem neutralen pH-Wert werden nahezu 100% der eingesetzten Metalle ausgefällt. Im Basischen werden die Metalle in der Reihenfolge Zink, Aluminium und Kupfer in abnehmenden Anteilen gefällt. Bei dem in der Synthese der Precursor eingesetzten pH-Wert von 6 werden nahezu 100% von Kupfer und Aluminium jedoch nur ca. 90% des Zinks im Präzipitat gebunden.

$$\begin{aligned}
 Cu : Zn : Al_{Theo.Zus.} &= \frac{100\% \cdot 60}{100\% \cdot 60 + 90\% \cdot 30 + 100\% \cdot 10} & (4.1) \\
 &: \frac{90\% \cdot 30}{100\% \cdot 60 + 90\% \cdot 30 + 100\% \cdot 10} \\
 &: \frac{100\% \cdot 10}{100\% \cdot 60 + 90\% \cdot 30 + 100\% \cdot 10} \\
 &= \frac{60}{60 + 27 + 10} : \frac{27}{60 + 27 + 10} : \frac{10}{60 + 27 + 10} \\
 &= 61,9 : 27,8 : 10,3
 \end{aligned}$$

Aus diesen Werten errechnet sich ein theoretisches Verhältnis von Kupfer zu Zink zu Aluminium im Präzipitat von 61,9:27,8:10,3 welches mit den erhaltenen Werten gut übereinstimmt.

Der verringerte Einbau des Zinks in das Präzipitat kann direkt mit dem pH-Wert korreliert werden. In früheren Arbeiten wurde der Einfluss des pH-Wertes in der Fällungsreaktion auf die Zusammensetzung der Kristallphasen und Metallgehalte der Precursor untersucht [103]. Wird bei der Synthese der Precursor eine alkalische, Carbonat-haltige Lösung zu den wässrigen Lösungen der Nitrate von Kupfer, Zink und Aluminium gegeben, so beginnt die Fällungsreaktion mit der Bildung von amorphem Kupferhydroxid. Das gebildete Kupferhydroxid reagiert dann mit Zink- und Carbonationen weiter zu gemischten, amorphen Hydroxycarbonaten (Gleichungen 4.2-4.5). Parallel dazu bildet das langsam kristallisierende Zink mit verbleibenden Kupferionen ein Hydroxid-reiches Präzipitat.



Mit abnehmendem pH-Wert in der Reaktionslösung steigt die Konzentration der Protonen in der Suspension, wodurch die Konzentration der Carbonat-Ionen in der Lösung abnimmt, da das Gleichgewicht mit Hydrogencarbonat durch die Protonen auf die Seite von  $HCO_3^-$  verschoben wird (Gleichung 4.6).



Bei einem leicht saurem pH-Wert von 6 während der Synthese ist deshalb das Carbonat-Gleichgewicht hin zu Hydrogencarbonat verschoben und die Bildung Zink-reicher Phasen erschwert. Somit wird ein verringerter Anteil von Zink im Präzipitat gefunden. Dieser verringerte Einbau von Zink wird in der Fällung mit Natriumhydroxid verstärkt, da nach der Ausfällung der Kupferhydroxide in der Reaktionslösung keine Carbonationen vorhanden sind, die zur Bildung von Hydroxycarbonaten und dem damit verbundenen Einbau von Zink führen. Ein weiterer Grund für die verringerte Ausfällung des Zinks ist die etwas höhere Löslichkeit des Zinkhydroxids im Vergleich zu den Hydroxiden von Kupfer und Aluminium bei leicht saurem pH-Wert [57]. Der Anteil des Aluminiums im Fällungsprodukt ist sehr konstant, da die Fällung als Aluminiumhydroxid unabhängig von der Konzentration der  $CO_3^{2-}$ -Ionen in der Suspension ist.

Die Reorganisation des Präzipitats nach der Fällung führt zur Bildung der Kristallphasen Aurichalcit, Malachit und Rosasit aus den anfänglich gebildeten Nitraten oder amorphen Hydroxid-reichen Niederschlägen. Die Anwesenheit der  $CO_3^{2-}$ -Ionen im Reaktionsmedium



bei höheren bzw. neutralen pH-Werten ist entscheidend für diese Reorganisation, da es die Bildung von Malachit, Rosasit und Aurichalcit ermöglicht und zu weniger amorphen Produkten führt.

In der Elementaranalyse wurden die Rückstände der Edukte und Nebenprodukte in den  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxiden bestimmt. Die Restgehalte an Natrium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den mit  $Na_2CO_3$  gefällten Precursor sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

**Tabelle 4.2:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor -  
Batch/pH 6/ $Na_2CO_3$

<b>Alterung</b>	<b>Na</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,1	1,18	0,38	< 0,1
1	< 0,1	0,56	0,37	0,13
2	< 0,1	0,44	0,39	0,25

In allen Proben, die im Batch-Verfahren mit  $Na_2CO_3$  dargestellt wurden, wurde ein Natriumgehalt von < 0,1 wt.-% gefunden. Die Ergebnisse aus Tabelle 4.2 legen nahe, dass der in Kapitel 3.3 beschriebene Waschprozess des Präzipitats auftretendes Natriumnitrat und Gerhardtit  $Cu_2NO_3(OH)_3$  ausreichend entfernt. Diese Verbindungen werden dafür verantwortlich gemacht, die Bildung der Hochtemperatur-Carbonate (HT- $CO_3$ ) zu hemmen, sowie die katalytische Aktivität der Katalysatoren zu verringern [14]. Der Anteil der HT- $CO_3$  im Mischoxid, die eine essentielle Rolle in der Metall-Träger-Wechselwirkung  $Cu - ZnO$  spielen, wird durch den Kohlenstoffgehalt dargestellt. HT- $CO_3$ , welche als Platzhalter zwischen den Metalloxiden von Kupfer und Zink im Katalysator den Sinterungsprozess verlangsamen, existieren in den Precursor neben den anderen Kristallphasen und werden bei optimalen Kalzinierungsbedingungen bis in den aktiven Katalysator übertragen [88, 190].

**Tabelle 4.3:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor -  
Batch/pH 6/ $(NH_4)_2CO_3$

<b>Alterung</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	1,6	0,5	0,3
1	0,5	0,5	0,2
2	2,4	0,7	0,2

Die Elementaranalyse der Precursor, die mit  $(NH_4)_2CO_3$  gefällt wurden, zeigt im Vergleich zu den mit  $Na_2CO_3$  dargestellten Precursor ähnliche Werte. In Abwesenheit von Natrium scheinen die Kohlenstoffgehalte leicht erhöht, was aber vor allem bei der Probe mit zwei Stunden Alterung in der Mutterlauge auch an Inhomogenitäten in der Probe oder Fehlern in der Probenvorbereitung liegen kann. Obwohl im Syntheseprozess mit  $(NH_4)_2CO_3$  mehr Stickstoff enthalten ist, liegen die Stickstoffgehalte nur geringfügig höher.

**Tabelle 4.4:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor -  
Batch/pH 6/ $K_2CO_3$

<b>Alterung</b>	<b>K</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	0,2	0,5	0,4	0,1
1	< NWG	0,6	0,5	0,1
2	0,2	0,5	0,3	0,1

Die leicht erhöhten Anteile von Kalium in mit  $K_2CO_3$  gefällten Proben mit keiner und zwei Stunden Alterung (Tab. 4.4) deuten auf einen unzureichenden Waschschrift zur Entfernung von  $KNO_3$  hin. Aufgrund der oxidierenden Eigenschaften des  $KNO_3$  ist eine möglichst vollständige Entfernung aus dem Präzipitat für die Herstellung hoch aktiver  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren von großer Bedeutung. Die Restgehalte von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind dagegen sehr gering.

**Tabelle 4.5:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor -  
Batch/pH 6/ $NaOH$

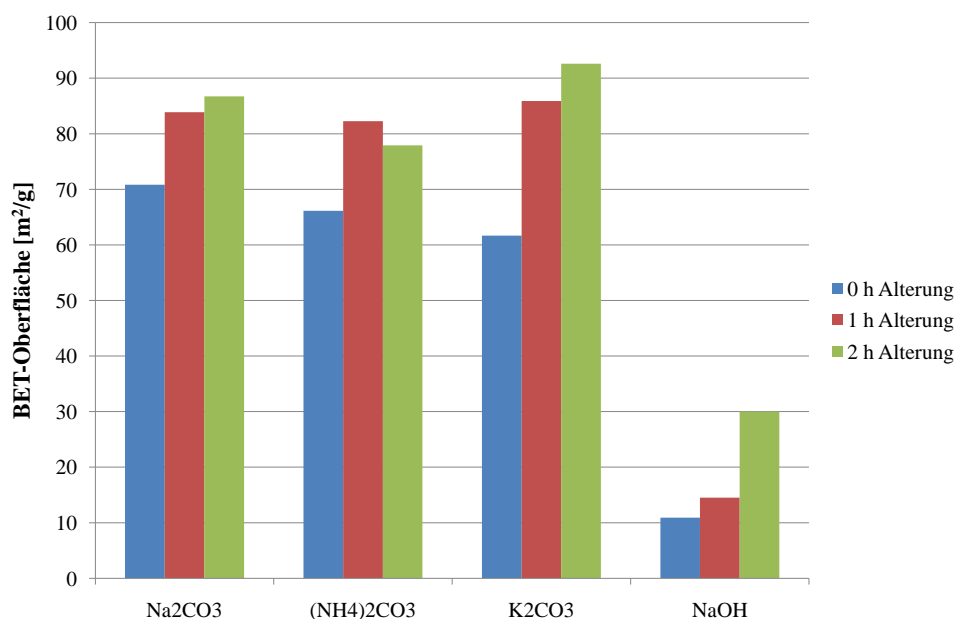
<b>Alterung</b>	<b>Na</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	0,2	0,5	0,3
1	0,1	0,3	0,3
2	< 0,1	0,3	0,2

Die Elementaranalysen der mit  $NaOH$  synthetisierten, kalzinierten Precursor zeigen im Vergleich zu den mit den Carbonat-Fällungsreagenzien dargestellten Proben ähnliche Restgehalte an Natrium, Wasserstoff und Stickstoff. Der Natriumgehalt der Probe ohne Alterung liegt mit 0,2 wt.-% etwas über der gewünschten Grenze von 0,15 wt.-% [162]. Da kein Carbonat

im Fällungsprozess eingesetzt wurde, wird kein Restgehalt an Kohlenstoff gemessen und es können sich keine stabilisierenden Hochtemperatur-Carbonate in den Katalysatoren bilden.

Grundsätzlich kann bei den sehr geringen Gehalten an Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den kalzinierten Precursor kein Einfluss der Alterungszeit festgestellt werden. Die Anteile dieser Verunreinigungen und Nebenprodukte in den Proben werden hauptsächlich durch die Prozessparameter während der Schritte Waschen und Kalzinieren bestimmt. Ein gründlicher Waschprozess kann eine fast vollständige Entfernung von Natrium, Kalium und Stickstoff aus den Proben bewirken. Lediglich in der Fällung mit  $NaOH$  werden mit zunehmender Alterungsdauer abnehmende Restgehalte für alle Verunreinigungen gemessen. Tendenziell kann in Abwesenheit von Alkalimetallen eine leichte Zunahme des Kohlenstoffgehaltes in den Vorstufen, die mit  $(NH_4)_2CO_3$  synthetisiert wurden, beobachtet werden.

Die BET-Oberfläche der Katalysatoren wurde mit Physisorption von Stickstoff untersucht. Eine hohe Oberfläche eines Katalysators deutet auf eine hohe Anzahl von zugänglichen aktiven Zentren hin und kann folglich mit der katalytischen Aktivität des Materials korreliert werden. Abbildung 4.2 zeigt die gemessenen, massenspezifischen BET-Oberflächen in Abhängigkeit von Alterungsdauer und Fällungsreagenz.

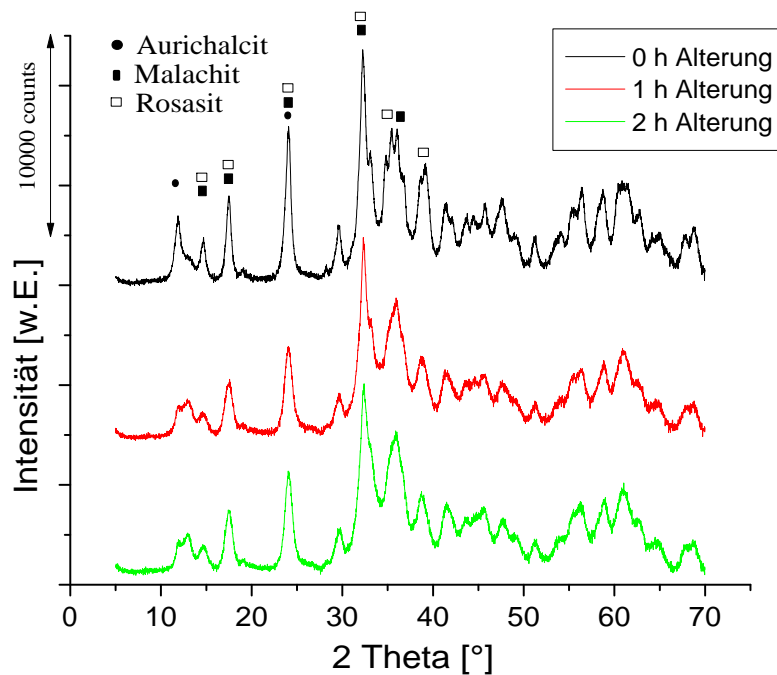


**Abbildung 4.2:** BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Batch/pH 6

Die BET-Oberflächen der mit Carbonaten im Batch-Verfahren gefällten Precursor liegen in Übereinstimmung mit Literaturdaten [8, 113] im Bereich von 60-90  $m^2/g$ . Mit  $NaOH$

dargestellte Katalysatoren weisen mit 11-30  $m^2/g$  deutlich kleinere Oberflächen auf [148]. Dies gibt Hinweise auf die struktur-stabilisierende Wirkung der Carbonat-Spezies in den Katalysatorvorstufen.  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme, die einer Alterungsphase unterzogen wurden, zeigen deutlich höhere BET-Oberflächen, unabhängig vom eingesetzten Fällungsreagenz. Innerhalb der Carbonat-Fällungsreagenzien ist im Rahmen der Messgenauigkeit kein Einfluss des Fällungsreagenzes erkennbar.

Die Zusammensetzung der Kristallphasen in den Katalysatorvorstufen wurde qualitativ mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme der Precursor, die im Batch-Verfahren bei pH-Wert 6 synthetisiert wurden, sind in den Abbildungen 4.3, 4.4, 4.5 und 4.6 dargestellt.



**Abbildung 4.3:** XRD-Profil der Precursor - Batch/pH 6/ $Na_2CO_3$

Die XRD-Profil der im Batch-Verfahren mit  $Na_2CO_3$  dargestellten Precursor zeigen keine Verbesserung der Kristallphasen während des Alterungsprozesses. Die Reflexe für Malachit und Rosasit erscheinen für den nicht gealterten Vorstufen sogar schärfer als für die gealterten Precursor. In der Darstellung der Precursor kann beim Waschen und Filtrieren Wasser nicht vollständig entfernt werden und im anschließenden Trocknungsschritt bei 110°C für 20 Stunden könnte ein weiteres Altern der Precursor bei hohen Temperaturen zu Beginn des Trocknungsvorganges gefördert werden, wodurch sich die Proben der verschiedenen Alterungsphasen angleichen. Die Diffraktogramme der gealterten Precursor erscheinen dadurch sehr ähnlich. Andere Untersuchungen gehen sogar davon aus, dass das Kristallwachstum bereits nach 30 Minuten abgeschlossen ist [14]. Die Aurichalcit-Phase mit den Reflexen bei

$2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$  wird in den gealterten Proben weniger deutlich beobachtet, wohingegen die Reflexe von Rosasit und Malachit ihre Intensität beibehalten. *Spencer et al.* gehen in ihrer Arbeit davon aus, dass sich die Aurichalcit-Phase während des Alterungsprozesses in der Mutterlauge teilweise auflöst [173]. Die XRD-Profile der Precursor bestätigen die Ergebnisse der Elementaranalyse. Es können keine Reflexe möglicher Verunreinigungen detektiert werden.

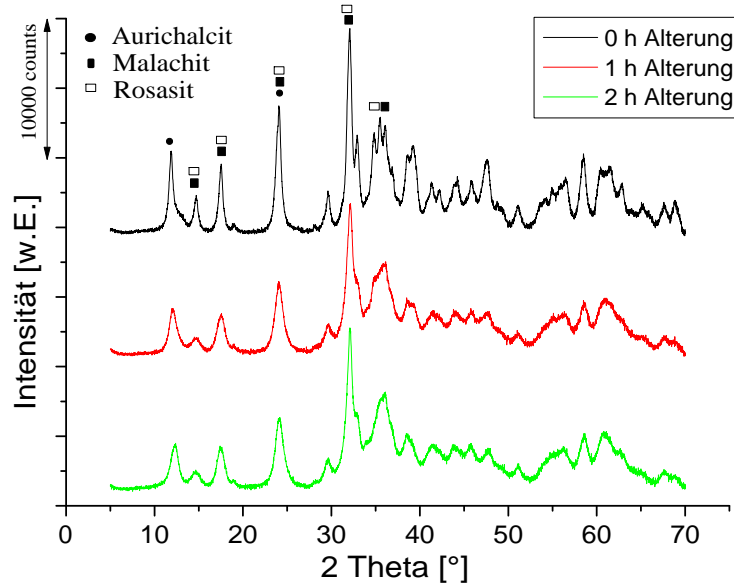


Abbildung 4.4: XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 6/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

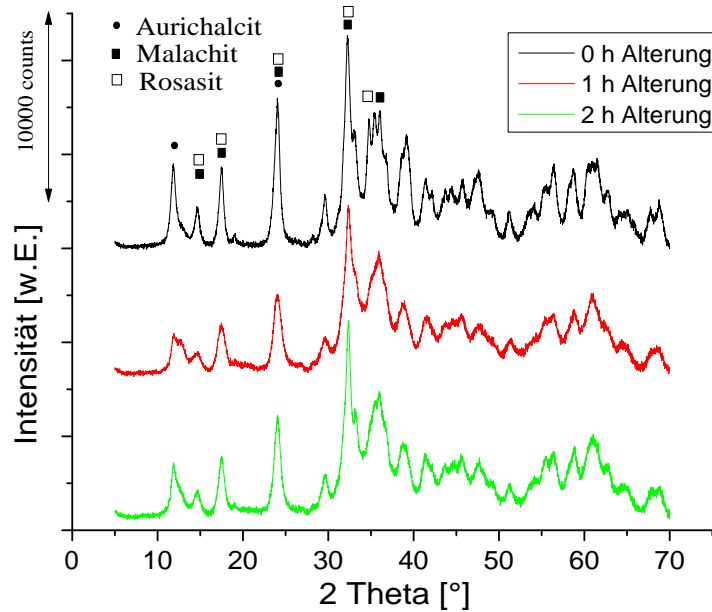


Abbildung 4.5: XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 6/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Die XRD-Profile der mit  $(NH_4)_2CO_3$  gefällten Precursor zeigen eine starke Ähnlichkeit zu den mit  $Na_2CO_3$  dargestellten Proben. Jedoch scheint  $(NH_4)_2CO_3$  eine höhere Kristallinität in den Precursormaterialien hervorzurufen. Die Röntgendiffraktogramme zeigen schärfere und breitere Reflexe für Zinkmalachit und Rosasit als in den Proben aus der  $Na_2CO_3$ -Fällung. Die Abnahme der Aurichalcitreflexe in den für 1 und 2 Stunden gealterten Precursor bestätigen die Auflösung dieser Kristallphase während der Alterung [173].

Die mit Kaliumcarbonat dargestellten Precursor zeigen eine Kristallinität zwischen den mit Natrium- und Ammoniumcarbonat dargestellten Precursor. Die nicht gealterte Probe hat die deutlichsten Reflexe der Zinkmalachit- und der Rosasitphase. Bei der Fällung mit Kaliumcarbonat wird ebenfalls die Abnahme der Aurichalcitphase im Verlauf der Alterung in der Mutterlauge beobachtet.

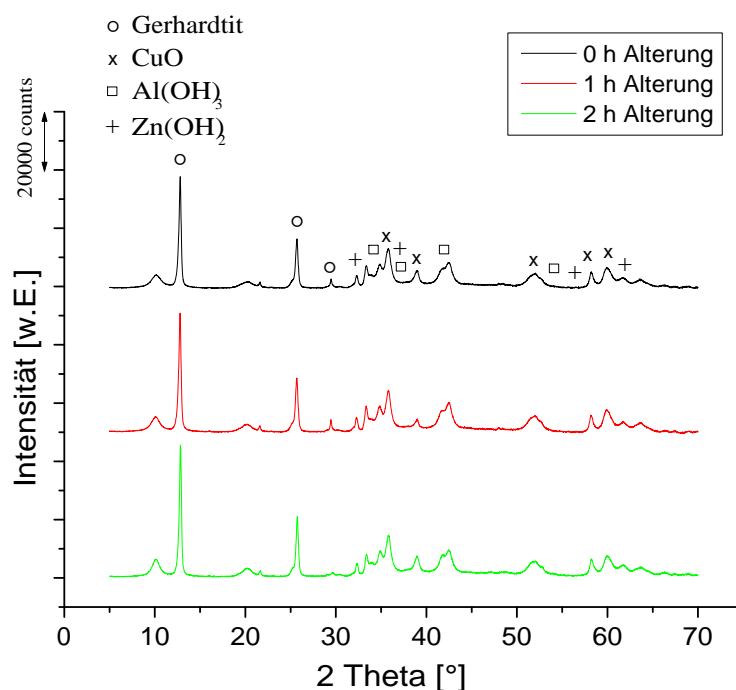


Abbildung 4.6: XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 6/ $NaOH$

Die XRD-Profile der mit Natriumhydroxid gefällten Precursor unterscheiden sich deutlich von den XRD-Profilen der mit Carbonat-Spezies gefällten Precursor und weisen andere Kristallphasen auf. In Abwesenheit der  $CO_3^{2-}$ -Ionen bilden die Precursor keine Hydroxycarbonate und deren charakteristische Kristallphasen aus. In der Fällung mit  $NaOH$  bilden sich Nitratverbindungen wie Gerhardtite  $Cu_2NO_3(OH)_3$  und Hydroxide wie  $Al(OH)_3$  im Präzipitat. Unter sauren Bedingungen bei pH-Wert 6 bildet sich in den Katalysatorvorstufen vorwiegend die Kristallphase Gerhardtite, was durch die hohe Intensität der Reflexe bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $25^\circ$  belegt wird. Diese Kristallphase wird für eine geringe katalytische Aktivität in den späteren

Katalysatoren verantwortlich gemacht, da sie die Metall-Träger-Wechselwirkung herabsetzt und somit das Sintern der Kupferpartikel fördert [148].

Mit geringer Intensität treten die Reflexe der Hydroxide von Aluminium und Zink auf. Kupfer liegt neben Gerhardtit und Kupferhydroxid auch als Kupferoxid vor. Die Bildung des Kupferoxids kann bereits während der Synthese am Farbumschlag der Reaktionslösung bzw. der Mutterlauge von grünlich-blau nach schwarz-braun beobachtet werden. Die Kristallinität der Precursor wird durch eine zunehmende Alterungsdauer wie in den zuvor beschriebenen Proben nicht verbessert.

### 4.1.2 Synthese im Batch-Verfahren - pH 7

Die Metallgehalte der Precursor, die im Batch-Verfahren bei pH 7 dargestellt wurden, werden mit ICP-OES ermittelt und sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Die gefundenen Gehalte an Kupfer, Zink und Aluminium stimmen sehr gut mit dem eingesetzten Metallverhältnis von 60:30:10 und den in Abbildung 4.1 dargestellten Literaturdaten überein [155]. Bei pH-Wert 7 werden die Metalle in der Mutterlauge mit fast 100% der eingesetzten Verhältnisse gefällt. Die etwas geringeren Kupfergehalte bei der Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  sind auf die Bildung von Kupferamin-Komplexen im neutralen pH-Bereich zurückzuführen, die im Waschprozess ausgewaschen werden. Sie sind an der charakteristischen Blaufärbung des Filtrats erkennbar. Ein Einfluss der Alterungsdauer auf die Metallzusammensetzung der Precursor ist nicht erkennbar.

**Tabelle 4.6:** Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Batch/pH 7

Fällungsreagenz	Alterung [h]	Zusammensetzung [mol-%]		
		Cu	Zn	Al
$Na_2CO_3$	0	61,4	27,7	10,9
	1	60,9	28,1	11,0
	2	61,4	27,7	10,9
$(NH_4)_2CO_3$	0	57,9	30,9	11,2
	1	58,7	29,8	11,5
	2	60,0	28,6	11,4
$K_2CO_3$	0	60,7	28,7	10,6
	1	60,0	29,0	11,0
	2	60,0	29,1	10,9
$NaOH$	0	61,3	27,2	11,5
	1	61,1	27,5	11,4
	2	60,3	27,9	11,8

Neben der Bestimmung der Metallanteile von Kupfer, Zink und Aluminium werden die Gehalte möglicher Rückstände an Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff quantitativ in der Elementaranalyse erfasst. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.



**Tabelle 4.7:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor -  
Batch/pH 7/ $Na_2CO_3$ 

<b>Alterung</b>	<b>Na</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,5	0,58	< 0,5	< 0,1
1	< 0,1	0,62	0,44	< 0,1
2	< 0,1	0,67	0,59	< 0,1

Die Elementaranalysen der Proben aus dem Batch-Verfahren, die bei pH-Wert 7 mit  $Na_2CO_3$  gefällt wurden, zeigen nur geringe Abweichungen von den vergleichbaren Proben aus der Fällung bei pH 6. Die Restgehalte an Stickstoff liegen bei pH 7 für alle drei Alterungsstufen unter 0,1 wt.-% und damit etwas unter den Gehalten bei pH 6. Die Gehalte an Wasserstoff liegen mit 0,44-0,59 wt.-% über den Vergleichsproben. Bei den Natriumgehalten weicht lediglich die Probe mit keiner Alterung ab und zeigt mit einem Wert von  $\leq 0,5$  wt.-% einen erhöhten Natriumgehalt.

**Tabelle 4.8:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor -  
Batch/pH 7/ $(NH_4)_2CO_3$ 

<b>Alterung</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	1,16	0,50	< 0,1
1	0,86	0,41	< 0,1
2	0,85	0,43	0,11

Die Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  ergibt Precursor, deren Elementgehalte an Stickstoff und Wasserstoff im selben Bereich liegen, wie die Proben aus der Fällung mit  $Na_2CO_3$ . Die Kohlenstoffgehalte liegen mit Werten von 0,85-1,16 wt.-% über den Kohlenstoffgehalten in der Fällung mit Natriumcarbonat. Dem Trend aus der Fällung bei pH 6 folgend, ergibt die Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  Precursor mit hohem Kohlenstoffanteil und damit Katalysatorvorstufen mit guten Voraussetzungen zur Bildung von Hochtemperatur-Carbonaten, die die katalytische aktive Metallspezies im aktiven Katalysator stabilisieren.

**Tabelle 4.9:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor -  
Batch/pH 7/ $K_2CO_3$ 

<b>Alterung</b>	<b>K</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	0,2	1,0	0,4	< 0,1
1	< 0,1	0,8	0,3	< NWG
2	< 0,1	1,4	0,6	< 0,1

Sehr geringe Restgehalte an Kalium, Wasserstoff und Stickstoff in den Katalysatorvorstufen, die mit  $K_2CO_3$  im Batch-Verfahren bei pH 7 gefällt wurden, weisen auf einen ausreichenden Wasch- und Kalzinierungsprozess zur Entfernung der Edukte und Nebenprodukte hin. Der Precursor ohne Alterung zeigt einen leicht erhöhten Kaliumwert, der von den anderen Gehalten abweicht. Die Kohlenstoffgehalte liegen im Bereich der Fällungsprodukte mit  $(NH_4)_2CO_3$  und mit Werten von 0,8-1,4 wt.-% deutlich über den Ergebnissen aus der Fällung mit Natriumcarbonat mit 0,58-0,67 wt.-%.

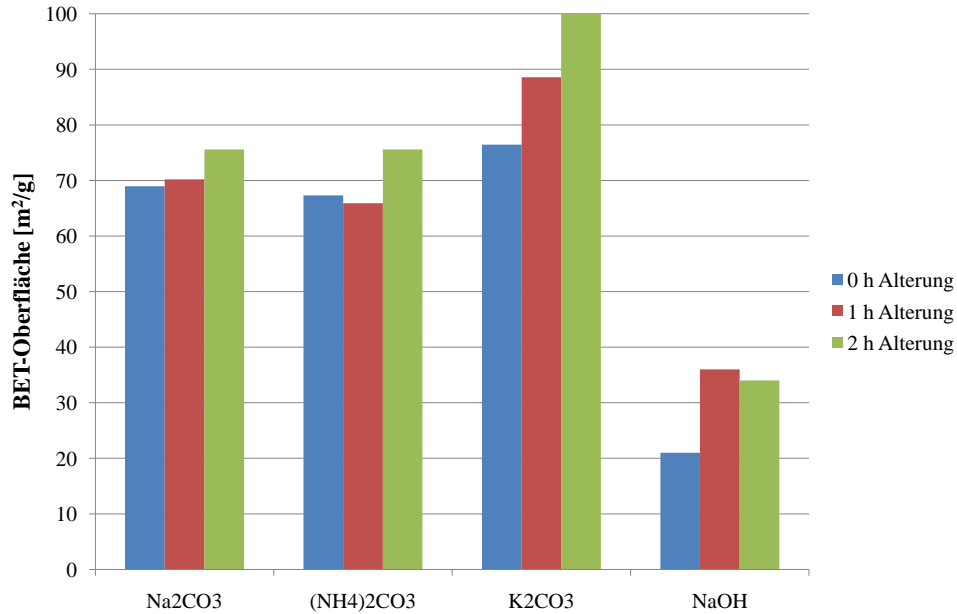
**Tabelle 4.10:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor -  
Batch/pH 7/ $NaOH$ 

<b>Alterung</b>	<b>Na</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	1,5	0,2	0,8
1	< 0,05	0,17	0,25
2	0,4	0,21	0,65

Die Elementaranalysen der Precursor, die im Batch-Verfahren bei pH-Wert 7 mit  $NaOH$  gefällt wurden, zeigen ein sehr uneinheitliches Ergebnis des Wasch- und Kalzinierungsschrittes. Vor allem die Restgehalte an Natrium und Stickstoff schwanken sehr stark und sind im Vergleich zu den anderen Fällungsreagenzien mit Restgehalten an Natrium von 0,4 und 1,5 wt.-% deutlich erhöht. Der Restgehalt an Wasserstoff mit 0,17-0,21 wt.-% liegt unter den bisher erreichten Werten für Wasserstoffrückstände in den Proben.

Unabhängig vom Fällungsmittel kann bei den Restgehalten in den Proben nur ein geringer Einfluss der Alterungsdauer beobachtet werden. In der Fällung mit  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  nimmt der Restgehalt an Alkalimetallen mit zunehmender Alterung leicht ab. In Proben, die mit den alternativen Fällungsmitteln  $(NH_4)_2CO_3$  und  $K_2CO_3$  gefällt wurden, zeigen sich höhere Kohlenstoffgehalte als in der Fällung mit  $Na_2CO_3$ .

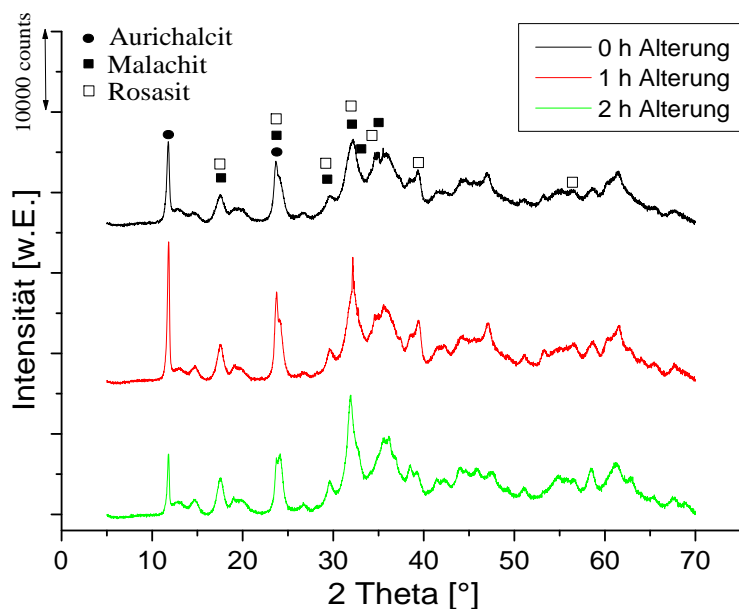
Die gemessenen massenspezifischen BET-Oberflächen der im Batch-Verfahren bei pH-Wert 7 synthetisierten Katalysatorvorstufen sind in Abbildung 4.7 in Abhängigkeit der Alterungsdauer und des eingesetzten Fällungsreagenzes dargestellt.



**Abbildung 4.7:** BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Batch/pH 7

Die BET-Oberflächen der mit Carbonat-Spezies gefällten Precursor liegen mit 60-90  $m^2/g$  deutlich über den BET-Oberflächen der mit Natriumhydroxid gefällten Proben mit 20-35  $m^2/g$ . Diese Oberflächen werden auch in anderen Arbeiten erhalten [113, 148]. Die Proben aus der Fällung mit  $Na_2CO_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$  weisen sehr ähnliche Oberflächen auf, wohingegen mit  $K_2CO_3$  gefällte Proben im Batch-Verfahren bei pH 7 mit 76-100  $m^2/g$  die größten BET-Oberflächen aufweisen. Die Oberflächen bei pH-Wert 7 liegen ca. 10  $m^2/g$  unter den bei pH-Wert 6 erzielten Oberflächen. Bei der Fällung mit  $NaOH$  liegen die Oberflächen bei pH 7 über den bei pH 6 erreichten. Betrachtet man die Alterungsdauer, so kann mit zunehmender Alterung ein Trend zu steigenden BET-Oberflächen beobachtet werden. Dieser Effekt ist aber weniger deutlich ausgeprägt wie in den Proben, die bei pH 6 gefällt wurden.

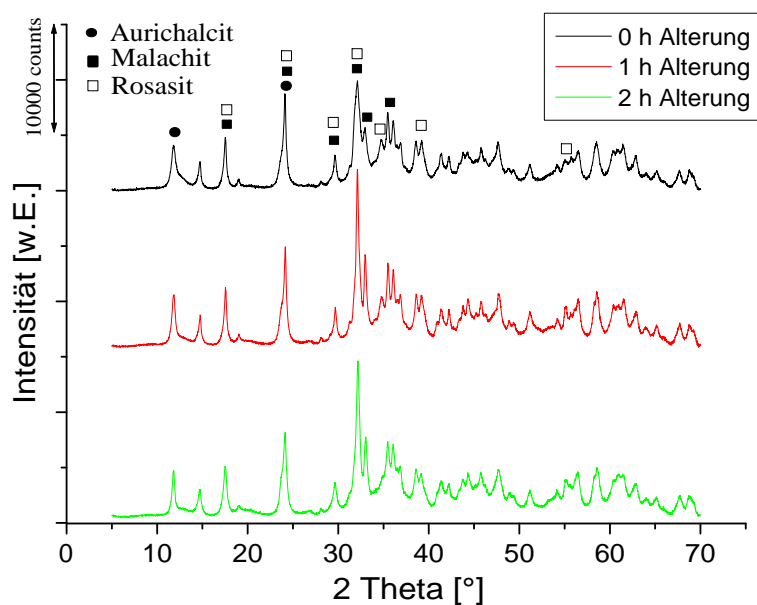
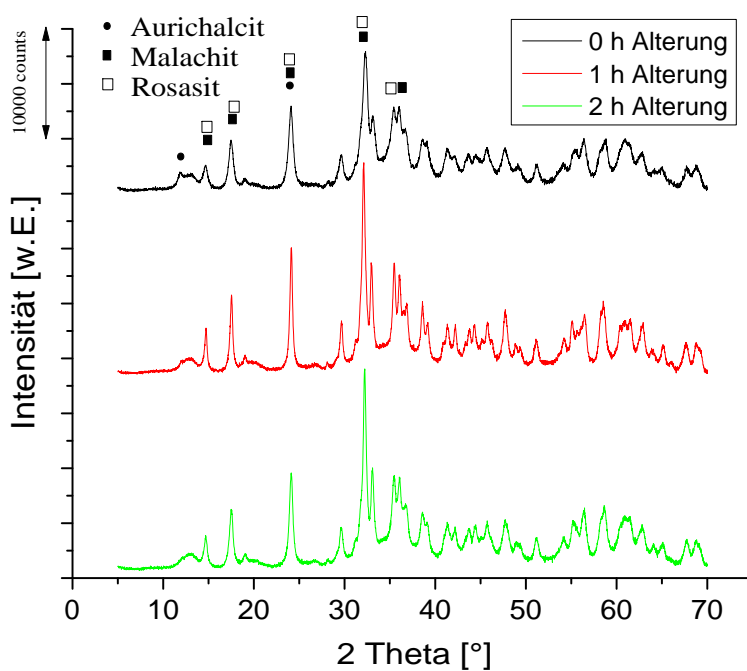
Die Strukturanalyse der Precursor, die im Batch-Verfahren bei pH 7 hergestellt wurden, erfolgte mit Pulverröntgendiffraktometrie. Die XRD-Profile sind in Abhängigkeit der Alterungsdauer für die verschiedenen Fällungsreagenzien in den Abbildungen 4.8 - 4.11 dargestellt.



**Abbildung 4.8:** XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 7/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Die XRD-Profile der im Batch-Verfahren bei pH 7 synthetisierten Proben können keine starken Verbesserungseffekte der Alterungsdauer auf die Kristallstruktur der Precursor belegen. Die Diffraktogramme der Proben mit keiner, einer und zwei Stunden Alterung gleichen sich in großen Bereichen. In Übereinstimmung mit *Spencer et al.* kann eine geringe Abnahme der Intensitäten der Aurichalcitreflexe bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$  festgestellt werden [173]. Bei den Reflexen für Malachit und Rosasit bei  $2\Theta = 34^\circ$  kann eine leichte Zunahme der Intensität beobachtet werden.

Generell weisen in der Fällung mit Natriumcarbonat die bei pH 7 gefällten Precursor mehr amorphe Anteile als die bei pH 6 gefällten Proben auf. Die Kristallinität und Intensität der Reflexe in den Katalysatorvorstufen liegt in der Fällung bei pH-Wert 6 deutlich höher. In der Fällung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$  wird jedoch ein gegenteiliger Effekt beobachtet. Wie die Abbildungen 4.9 - 4.11 zeigen, werden bei der Fällung bei pH-Wert 7 Precursor mit höherer Kristallinität erhalten.

Abbildung 4.9: XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 7/ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Abbildung 4.10: XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 7/ $\text{K}_2\text{CO}_3$ 

Die Fällung der Katalysatorvorstufen mit Ammoniumcarbonat im Batch-Verfahren bei pH 7 erzeugt Precursor mit hoher Kristallinität. Die XRD-Profile zeigen Reflexe der Kristallphasen

mit hoher Intensität und Schärfe. Die Kristallinität liegt deutlich über der der Vergleichsproben mit  $(NH_4)_2CO_3$  bei pH 6 (Abb. 4.4) und der  $Na_2CO_3$ -Proben bei pH 7 (Abb. 4.8). Insbesondere die in der Methanolsynthese aktiven Phasen Zinkmalachit und Rosasit sind in der Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  deutlich stärker ausgeprägt als in der Fällung mit  $Na_2CO_3$ . Im Verlauf der Alterungsphase verändern sich die Kristallstrukturen nur geringfügig. Die Ausprägung von Malachit und Rosasit verbessert sich leicht. Die Kristallphase Aurichalcit scheint sich nicht zu verändern.

Precursor aus der Fällung mit Kaliumcarbonat zeigen wie im Batch-Verfahren bei pH 6 auch bei pH 7 eine Kristallinität zwischen Ammonium- und Natriumcarbonat. Auffallend ist die geringe Ausprägung der Reflexe für die unerwünschte Kristallphase Aurichalcit in den XRD-Profilen der  $K_2CO_3$ -Proben. Unabhängig von der Alterungsdauer wird sehr wenig Aurichalcit in den Katalysatorvorstufen gefunden. Die Ausbildung der Kristallphasen Malachit und Rosasit ist sehr deutlich und über die Alterungsdauer stabil.

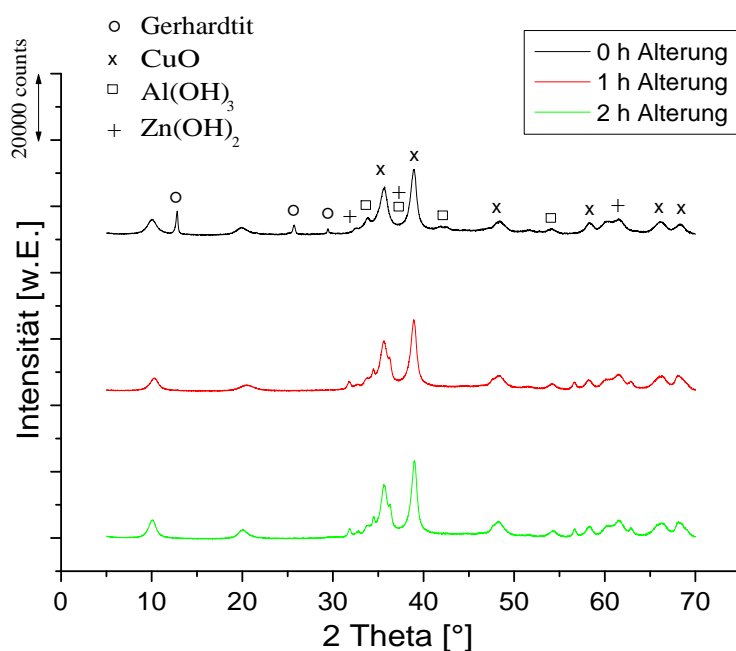


Abbildung 4.11: XRD-Profil der Precursor - Batch/pH 7/NaOH

Die mit Natriumhydroxid bei pH-Wert 7 gefällten Precursor setzen sich aus den Hydroxiden von Zink und Aluminium sowie Kupferoxid zusammen. Im Gegensatz zur Fällung bei pH 6 wird bei pH 7 im Precursor fast kein Gerhardtit  $Cu_2NO_3(OH)_3$  mit seinen charakteristischen Reflexen bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $25^\circ$  gefunden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese basische Nitratverbindung bei hohen pH-Werten wesentlich instabiler als z.B. Hydroxycarbonate [129] ist. Ein Einfluss des Alterungsprozesses auf die Kristallstrukturen kann nicht erkannt werden.

## 4.2 Precursordarstellung im Schlitzplattenmischer

### 4.2.1 Synthese im Schlitzplattenmischer - pH 6

Die mittels ICP-OES gemessenen Metallgehalte der im Schlitzplattenmischer bei pH 6 dargestellten, kalzinierten Precursor sind in Tabelle 4.11 aufgelistet. Die Katalysatorvorstufen aus dem Schlitzplattenmischer, die mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln hergestellt wurden, weisen im Vergleich zu den Batch-Proben leicht erhöhte Gehalte an Kupfer und Aluminium auf. Das Verhältnis der Metalle dieser Proben befindet sich jedoch noch immer im Bereich der theoretisch berechneten Verhältnisse für die Fällung bei diesem pH-Wert.

**Tabelle 4.11:** Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6

Fällungsreagenz	Alterung [h]	Zusammensetzung [mol-%]		
		Cu	Zn	Al
$Na_2CO_3$	0	63,3	24,7	12,0
	1	62,5	25,9	11,6
	2	62,6	25,9	11,5
$(NH_4)_2CO_3$	0	63,3	24,7	12,0
	1	62,6	25,9	11,5
	2	62,6	25,9	11,5
$K_2CO_3$	0	65,0	24,0	11,0
	1	63,4	26,0	10,6
	2	63,5	25,8	10,7
$NaOH$	0	70,9	16,9	12,2
	1	70,4	18,0	11,6
	2	70,4	18,1	11,5

Die Metallgehalte der Precursor, die mit Natriumhydroxid gefällt wurden, weichen mit einem Verhältnis von ca. 70:18:12 deutlich vom eingesetzten Kupfer:Zink:Aluminium-Verhältnis ab. Auffällig dabei ist, dass der Einbau des Aluminiums nicht von der Verschiebung betroffen ist. Ursächlich für den verstärkten Einbau von Kupfer und die verringerte Ausfällung von Zinkhydroxid ist zum Einen die etwas höhere Löslichkeit von Zinkhydroxid in leicht sauren, wässrigen Lösungen [57]. Der Effekt ist auch im Batch-Prozess (Tabelle 4.1) in der Fällung

bei pH 6 in stark abgeschwächter Form zu erkennen. Man beobachtet einen leicht erhöhten Einbau von Kupfer mit verringertem Einbau von Aluminium. Zum Anderen kann in der Fällung mit Natriumhydroxid keine Reorganisation des Präzipitats mit der Bildung von Hydroxycarbonaten aus Zink und Kupferhydroxid mit Carbonat-Ionen erfolgen [103], da keine Carbonat-Spezies in der Suspension vorhanden sind (Gleichung 4.2-4.6). Der Effekt des verstärkten Einbaus von Kupfer und verringerten Einbaus von Zink in das Fällungsprodukt wird durch den schnellen und intensiven Vermischungsgrad im Schlitzplattenmischer verstärkt und führt zur starken Abweichung der Kupfer- und Zinkgehalte vom eingesetzten Verhältnis in den Edukten. Aufgrund des erhöhten Vermischungsgrades und besseren Stofftransports in Mikromischern fällt der Effekt in der Fällung im Schlitzplattenmischer deutlicher aus, als in der Fällung mit Natriumhydroxid im Batch-Verfahren bei pH-Wert 6.

Ein Einfluss der Alterungsdauer auf das Metallverhältnis in den Proben kann bei der Synthese im Schlitzplattenmischer ebenso wie beim Batch-Verfahren vernachlässigt werden.

Neben der Bestimmung der Gehalte von Kupfer, Zink und Aluminium wurden in den Katalysatorvorstufen die Restgehalte an Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff quantitativ analysiert. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

**Tabelle 4.12:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $Na_2CO_3$

Alterung	Na	C	H	N
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,1	1,09	0,31	< 0,1
1	< NWG	0,83	0,35	< 0,1
2	< NWG	1,03	0,38	< 0,1

Katalysatorvorstufen, die mindestens eine Stunde in der Mutterlauge gealtert wurden, weisen einen so geringen Natriumgehalt auf, dass er unterhalb der Nachweisgrenze (NWG) liegt. Aufgrund der geringen Natriumgehalte wird erwartet, dass die Katalysatoren einen höheren Anteil an Hochtemperatur-Carbonaten aufweisen, die möglicherweise durch den leicht erhöhten Kohlenstoffgehalt der Proben repräsentiert werden. Diese Feststellung bestätigt ebenfalls, dass der Waschprozess mit 3 x 400 mL UPW und der anschließende Kalzinierungsprozess Natrium und Nitrate in ausreichender Form aus dem Präzipitat entfernen.



**Tabelle 4.13:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $(NH_4)_2CO_3$ 

<b>Alterung</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	1,0	0,5	0,1
1	1,3	0,7	< 0,1
2	0,9	0,6	0,1

Die Elementaranalysen für die Precursor, die mit Ammoniumcarbonat gefällt wurden zeigen im Schlitzplattenmischer ähnliche Resultate wie im Batch-Verfahren. Die Werte für Wasserstoff und Stickstoff weisen auf einen ausreichenden Waschprozess hin. Die Alterung hat keinen Einfluss auf die Restgehalte in den Proben.

**Tabelle 4.14:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $K_2CO_3$ 

<b>Alterung</b>	<b>K</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,1	1,2	0,5	< 0,1
1	< 0,1	0,7	0,5	< 0,1
2	< NWG	0,8	0,5	< 0,1

Die mit  $K_2CO_3$  gefällten Precursor weisen sehr geringe Gehalte an Kalium und Stickstoff auf. Die Kaliumgehalte liegen deutlich unter den im Batch-Verfahren erhaltenen Werten. Die Kohlenstoffgehalte sind in den Proben aus dem Schlitzplattenmischer erhöht.

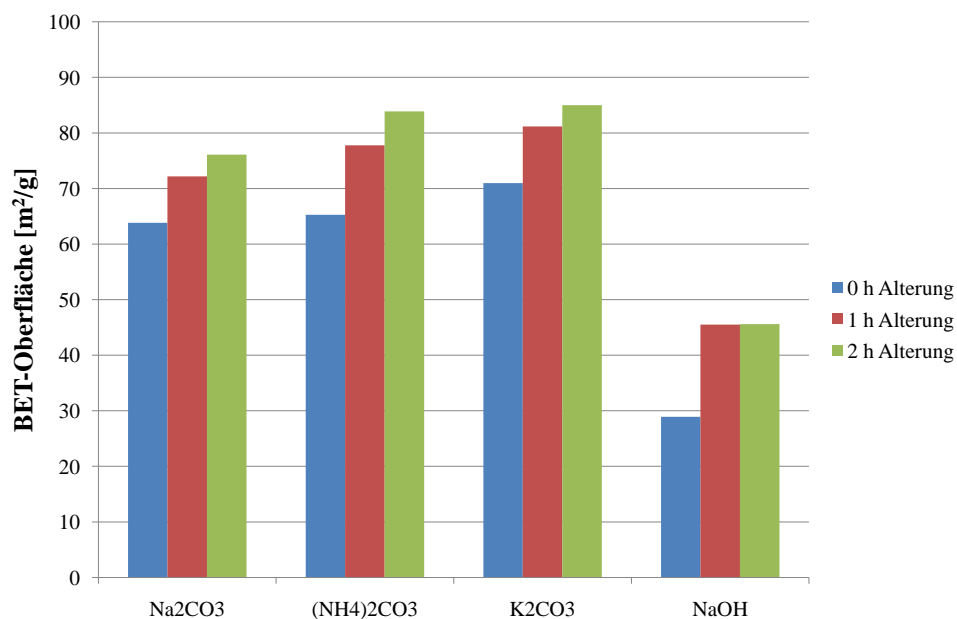
**Tabelle 4.15:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $NaOH$ 

<b>Alterung</b>	<b>Na</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,1	0,3	< 0,1
1	< 0,1	0,3	0,2
2	< 0,1	0,4	0,2

Auch die mit Natriumhydroxid gefällten Katalysatorvorstufen weisen nur sehr geringe Restmetallgehalte an Natrium auf. Die niedrigen Gehalte an Wasserstoff- und Stickstoff deuten auf einen ausreichenden Wasch- und Kalzinierungsprozess hin.

In den Katalysatoren, die kontinuierlich im Schlitzplattenmischer dargestellt wurden, werden geringere Gehalte an Natrium und Kalium erreicht. Jedoch ist es nicht möglich, die geringen Anteile der Verunreinigungen mit dem Alterungsprozess zu korrelieren. Kleine Restgehalte der Metalle Natrium und Kalium sowie von Stickstoff ermöglichen höhere Gehalte an Kohlenstoff und somit die Bildung von Hochtemperatur-Carbonaten, welche die Kupferkatalysatoren stabilisieren. Ein vollständiges Entfernen der Alkalimetallverbindungen kann zu ähnlichen Katalysatorvorstufen wie in der Fällung mit Ammoniumcarbonat führen. Dies unterstreicht die Bedeutung des Waschprozesses nach der Fällung der Precursor.

Die massenspezifischen BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor, die im Schlitzplattenmischer bei pH-Wert 6 gefällt wurden, sind in Abbildung 4.12 dargestellt.

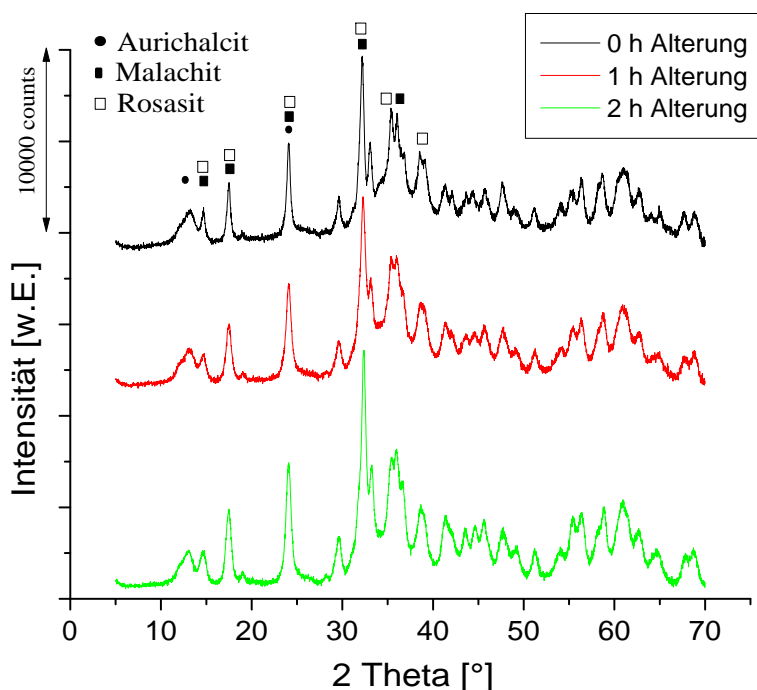


**Abbildung 4.12:** BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6

Es wird deutlich, dass der Alterungsprozess, ähnlich zum Batch-Verfahren, die Oberflächen der Katalysatorvorstufen erhöht. Bei der Synthese im Schlitzplattenmischer wird durch die Alterung im Mittel ein Anstieg der BET-Oberfläche von bis zu 30 % erreicht. Als Einfluss des Fällungsreagenzes auf die Oberfläche ist eine leichte Tendenz zu höheren Oberflächen bei der Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  und  $K_2CO_3$  zu beobachten. Die BET-Oberflächen der

mit Carbonat-haltigen Fällungsreagenzien dargestellten Proben liegen im Bereich von 64-85  $m^2/g$ . Die Oberflächen der  $NaOH$ -Proben liegen mit 28-44  $m^2/g$  deutlich über den Werten, die im Batch-Verfahren erzielt wurden.

Die Analyse der Kristallphasen im Precursor erfolgte mittels Pulverröntgendiffraktometrie. Die XRD-Profile der Katalysatorvorstufen aus dem Schlitzplattenmischer bei pH-Wert 6 sind in den folgenden Abbildungen (4.13, 4.14, 4.15 und 4.16) dargestellt.



**Abbildung 4.13:** XRD-Profile der Precursor -  
Schlitzplattenmischer/pH 6/ $Na_2CO_3$

Die Ergebnisse der XRD-Analyse der Precursor aus dem Schlitzplattenmischer können ähnlich wie im Batch-Verfahren den positiven Effekt der Alterung auf die stärkere Ausbildung der Kristallphasen nicht bestätigen. Für den mit  $Na_2CO_3$  gefällten Precursor zeigt die nicht gealterte Probe weniger amorphe Anteile als die gealterten Proben. Dieser Trend wird bei den mit  $(NH_4)_2CO_3$  gefällten Precursor sogar noch deutlicher. Man muss davon ausgehen, dass der Alterungsprozess bei den sofort abfiltrierten Proben schon während des Waschprozesses und der anschließenden Trocknung in starkem Maße abläuft.

Jedoch kann mit zunehmender Alterungszeit ein deutlicher Anstieg der Signalintensitäten für Zinkmalachit und Rosasit bei gleichbleibender Intensität der Reflexe für Aurichalcit beobachtet werden. Dies bestätigt die Stabilität der Phasen Zinkmalachit und Rosasit während des

Alterungsprozesses in der Mutterlauge. XRD-Reflexe möglicher Verunreinigungen können im Spektrum nicht detektiert werden.

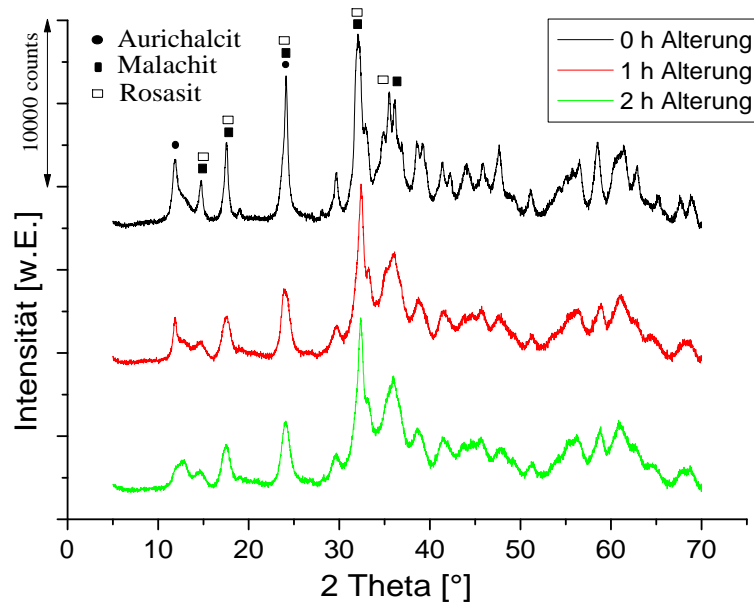


Abbildung 4.14: XRD-Profile der Precursor -  
Schlitzplattenmischer/pH 6/ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

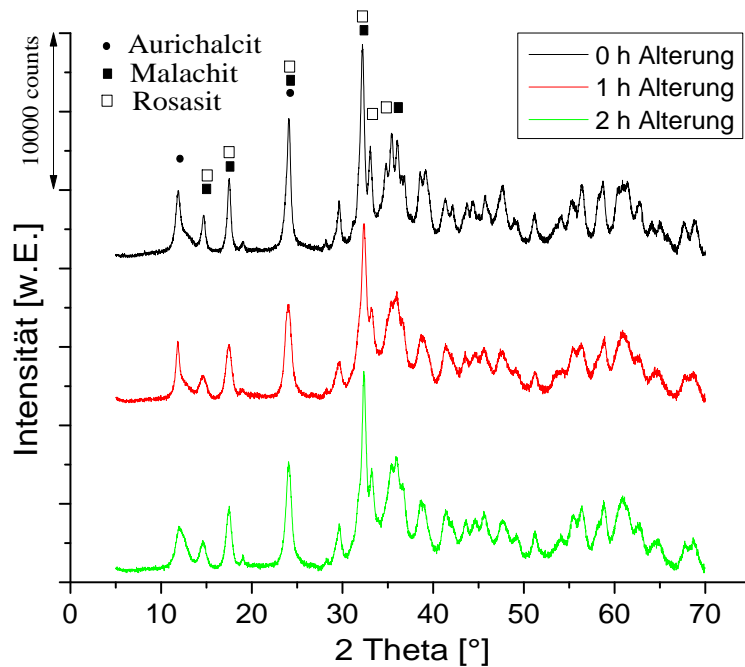
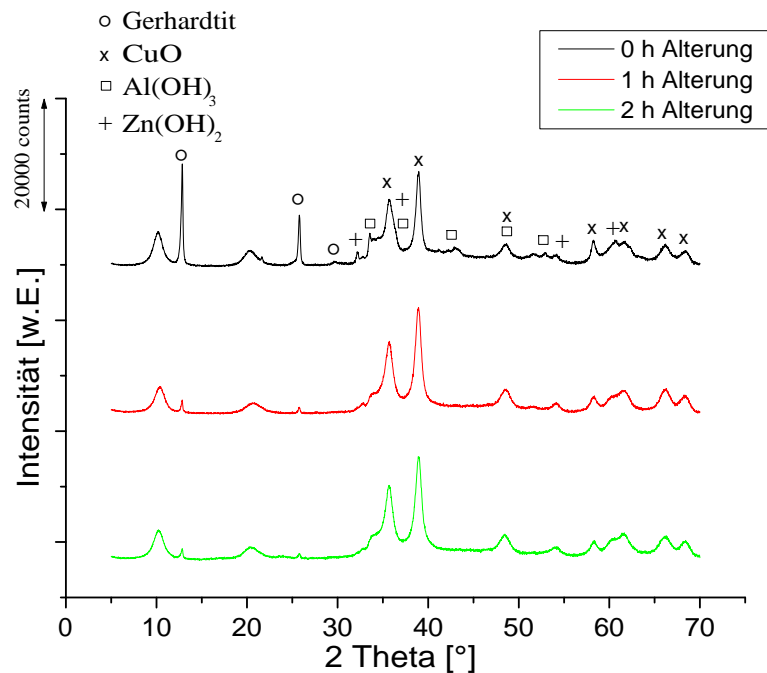


Abbildung 4.15: XRD-Profile der Precursor -  
Schlitzplattenmischer/pH 6/ $\text{K}_2\text{CO}_3$

Precursor, die mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gefällt wurden, zeigen in den Proben, die für eine oder zwei Stunden gealtert wurden, höhere amorphe Anteile als in den nicht gealterten Proben. Die Intensitäten der Reflexe für Aurichalcit bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$  nehmen während der Alterungsphase jedoch deutlich ab. Andererseits kann für die Kristallphasen Zinkmalachit und Rosasit ein Erhalt der Intensitäten im Alterungsprozess, in Übereinstimmung mit *Spencer et al.*, gefunden werden. Aurichalcit, das weniger stabil als Malachit und Rosasit ist, löst sich während der Alterungsphase in Teilen auf [173].



**Abbildung 4.16:** XRD-Profiles der Precursor -  
Schlitzplattenmischer/pH 6/*NaOH*

Die XRD-Profiles der Precursor, die mit Natriumhydroxid im Schlitzplattenmischer bei pH 6 gefällt wurden, weisen ähnliche Kristallstrukturen wie im Batch-Verfahren gefällte Precursor auf (Abb. 4.6). In den XRD-Analysen sind die charakteristischen Reflexe der Hydroxide von Zink und Aluminium sowie sehr stark ausgeprägt die Reflexe für Kupferoxid bei  $2\Theta = 36^\circ$  und  $39^\circ$  zu erkennen. Die Bildung von Kupferoxid kann bereits während der Reaktion am Farbumschlag der grünlich-blauen Reaktionslösung nach schwarz-braun beobachtet werden. Die Intensität der Reflexe für Kupferoxid liegt bei der Fällung im Schlitzplattenmischer etwas über der bei Proben aus dem Batch-Verfahren. In der Probe ohne Alterung sind deutliche Reflexe für Gerhardtite bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $25^\circ$  zu sehen, die sich aber im Verlauf der Alterungsprozesse auflösen. Auf die anderen Kristallphasen wirkt sich die Alterungsphase nicht aus.

### 4.2.2 Synthese im Schlitzplattenmischer - pH 7

Die Bestimmung der Metallgehalte der Precursor, die im Schlitzplattenmischer bei einem pH-Wert von 7 synthetisiert wurden, erfolgte mit ICP-OES und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 dargestellt. Das Verhältnis der Metalle Kupfer:Zink:Aluminium erreicht mit dem gefundenen Verhältnis von ca. 60:29:11 nahezu das eingesetzte molare Verhältnis von 60:30:10. Dies stimmt mit dem nach den Untersuchungen von *Spencer et al.* zu erwartenden Ergebnis gut überein [155]. Ebenso wie im Batch-Verfahren lässt sich bei der Fällung im Schlitzplattenmischer beim Sprung des pH-Wertes von 6 auf 7 ein erhöhter Einbau von Zink und ein etwas verringerter Einbau von Kupfer und Aluminium feststellen.

**Tabelle 4.16:** Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7

Fällungsreagenz	Alterung [h]	Zusammensetzung [mol-%]		
		Cu	Zn	Al
$Na_2CO_3$	0	60,8	28,5	10,7
	1	61,2	28,4	10,4
	2	60,8	28,5	10,7
$(NH_4)_2CO_3$	0	59,4	29,0	11,6
	1	58,0	30,0	12,0
	2	60,4	28,2	11,4
$K_2CO_3$	0	60,8	28,0	11,2
	1	60,5	28,2	11,3
	2	60,1	28,5	11,4
$NaOH$	0	61,2	26,3	12,5
	1	59,6	28,0	12,4
	2	59,8	28,1	12,1

Die Ergebnisse aus den ICP-Messungen zeigen keinen Einfluss der Alterungsdauer auf die Metallzusammensetzung der Precursor. Die Zusammensetzung der kalzinierten Precursor die im Schlitzplattenmischer bei pH 7 erhaltenen werden, gleicht sehr stark den im Batch-Verfahren erhaltenen Proben. Wie im Batch-Prozess werden bei der Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  in den Katalysatorvorstufen etwas geringere Kupfergehalte gefunden. Dies wird durch die Austragung von Kupfer in Form von Kupferamin-Komplexen im Waschprozess verursacht.

In den  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxiden werden mittels der Elementaranalyse Eduktrückstände und Nebenprodukte bestimmt. Die Restgehalte an Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff für die im Schlitzplattenmischer bei pH 7 dargestellten Precursor sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

**Tabelle 4.17:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $Na_2CO_3$

Alterung	Na	C	H	N
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,5	1,38	0,75	< NWG
1	< 0,3	0,74	0,69	< 0,1
2	< 0,1	0,77	0,56	< NWG

Die Precursor aus der Fällung mit  $Na_2CO_3$  im Schlitzplattenmischer bei pH-Wert 7 zeigen mit zunehmender Alterung abnehmende Werte an Natrium im Precursor. Die für zwei Stunden gealterte Probe liegt damit unter dem geforderten Wert von  $\leq 0,15$  wt.-% Natrium in der Probe [162]. Die hohen Natriumwerte für die kurzen Alterungsdauern können nicht durch einen unzureichenden Wasch- bzw. Kalzinierungsprozess erklärt werden, da die Restgehalte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den Bereichen der im Batch-Verfahren erhaltenen Ergebnisse liegen.

**Tabelle 4.18:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $(NH_4)_2CO_3$

Alterung	C	H	N
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	1,0	0,7	< 0,1
1	0,9	0,7	< 0,1
2	0,9	0,7	< 0,1

Die Elementaranalyse der mit  $(NH_4)_2CO_3$  gefällten Proben zeigen über die verschiedenen Alterungsdauern sehr einheitliche Werte mit 0,9 bzw. 1,0 wt.-% Kohlenstoff, 0,7 wt.-% Wasserstoff und < 0,1 wt.-% Stickstoff. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den bei pH 6 erhaltenen Werten überein.

**Tabelle 4.19:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $K_2CO_3$ 

Alterung	K	C	H	N
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	0,2	0,7	0,3	< 0,1
1	< 0,2	1,17	0,4	< 0,1
2	< NWG	0,77	0,56	< NWG

In der Synthese mit Kaliumcarbonat bei pH 7 im Schlitzplattenmischer ist für die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff kein Einfluss der Alterungsdauer zu erkennen. Die Werte liegen im Bereich der bisher in den Synthesen mit  $K_2CO_3$  erreichten Elementaranalysen. Der Restgehalt an Kalium nimmt mit zunehmender Alterungsdauer ab. Die Abnahme der Alkaliegehalte mit der Alterungsdauer wurde bisher ebenfalls in der Batch-Synthese bei pH-Wert 6 mit  $NaOH$  (Tabelle 4.5) und bei pH-Wert 7 in der Fällung mit  $Na_2CO_3$  (Tabelle 4.7) und  $K_2CO_3$  (Tabelle 4.9) mit geringerer Ausprägung beobachtet.

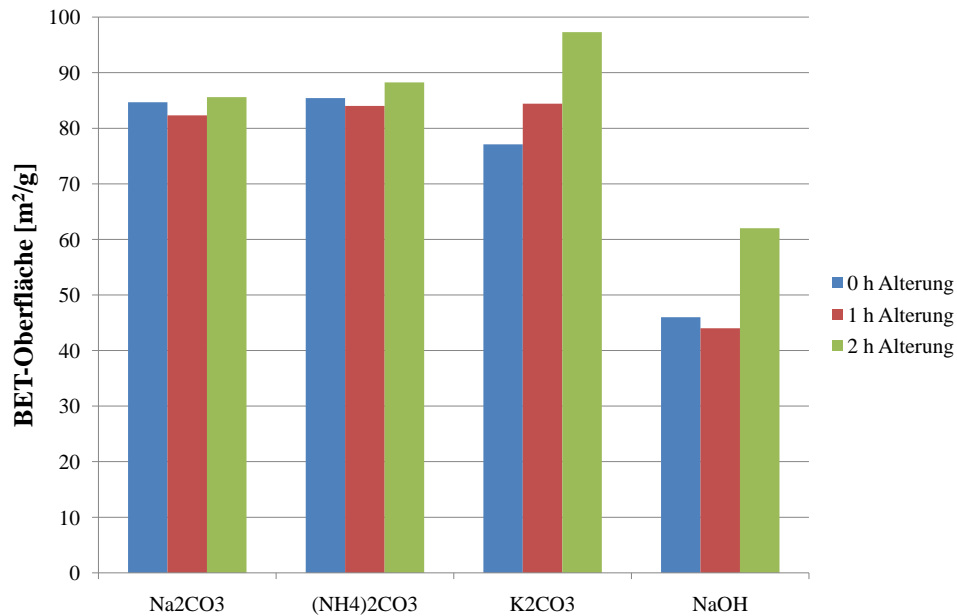
**Tabelle 4.20:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $NaOH$ 

Alterung	Na	H	N
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< NWG	0,32	0,22
1	0,1	0,24	0,18
2	< NWG	0,72	0,14

Die Restgehalte an Natrium der Precursor aus der Fällung im Schlitzplattenmischer bei pH 7 mit Natriumhydroxid sind sehr gering und liegen deutlich unter dem nach *Suh et al.* zu erreichenden Grenzwert von 0,15 wt.-% Natrium in der Katalysatorprobe [162]. Die niedrigen Gehalte an Wasserstoff und Stickstoff bestätigen einen ausreichenden Wasch- und Kalzinierungsprozess zur Entfernung der Rückstände.



Die massenspezifischen BET-Oberflächen der im Schlitzplattenmischer bei pH 7 hergestellten  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide wurden mit Stickstoffphysisorption gemessen. In Abbildung 4.17 sind die Oberflächen für die eingesetzten Fällungsreagenzien und Alterungsdauern dargestellt.

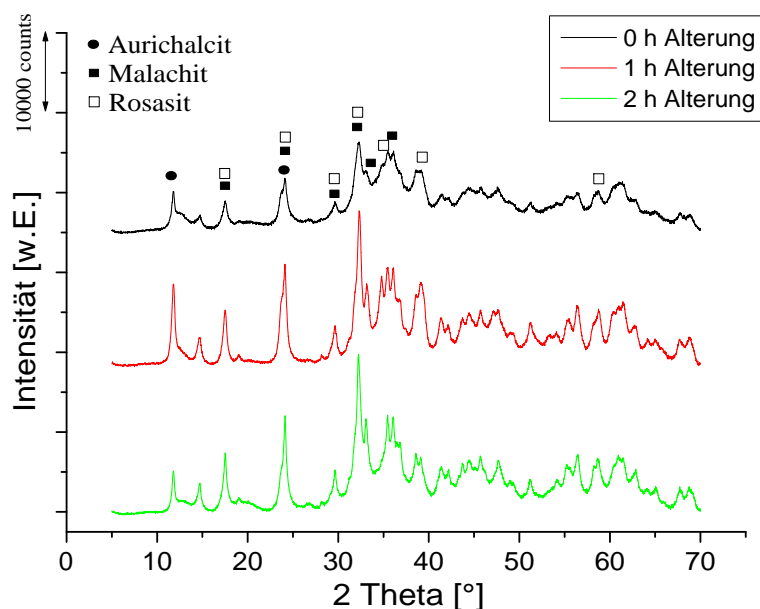


**Abbildung 4.17:** BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7

In Einklang mit Literaturdaten liegen die BET-Oberflächen der im Schlitzplattenmischer bei pH 7 mit Carbonat-Spezies gefällten Proben im Bereich von 77-97  $\text{m}^2/\text{g}$  [113]. Mit Natriumhydroxid gefällte Proben ergeben BET-Oberflächen im Bereich von 44-62  $\text{m}^2/\text{g}$  [148]. Die erhaltenen Oberflächen liegen im Mittel ca. 10  $\text{m}^2/\text{g}$  über den Werten, die bei pH 6 im Schlitzplattenmischer gefällten Proben ergaben. Bei der Fällung im Batch-Verfahren konnte der gegenläufige Trend beobachtet werden.

Generell kann auch bei pH 7 der Trend von zunehmenden Oberflächen mit steigender Alterungsdauer beobachtet werden. Jedoch ist dieser Trend sowohl im Batch-Verfahren, als auch bei der Fällung im Schlitzplattenmischer, bei pH-Wert 6 deutlich stärker als bei pH-Wert 7 ausgeprägt. Ähnlich wie bei der Fällung im Batch-Verfahren bei pH 7 zeigen auch im SPM bei pH 7 die Oberflächen der mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gefällten Proben einen geringeren Einfluss der Alterungsdauer. Mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gefällte Precursor entwickeln mit zunehmender Alterungsdauer dagegen erkennbar größere BET-Oberflächen (vgl. Abbildung 4.7). Die Oberflächen der  $\text{NaOH}$ -Precursor liegen bei der Synthese im Schlitzplattenmischer deutlich höher, als im Batch-Verfahren bei pH 7.

Die Strukturanalyse der Precursor, die bei pH-Wert 7 im Schlitzplattenmischer gefällt wurden, erfolgte mittels Pulverröntgendiffraktometrie. Die XRD-Profile der Precursor sind in Abhängigkeit der Alterungsdauer für die verschiedenen Fällungsreagenzien in den Abbildungen 4.18 - 4.21 dargestellt.

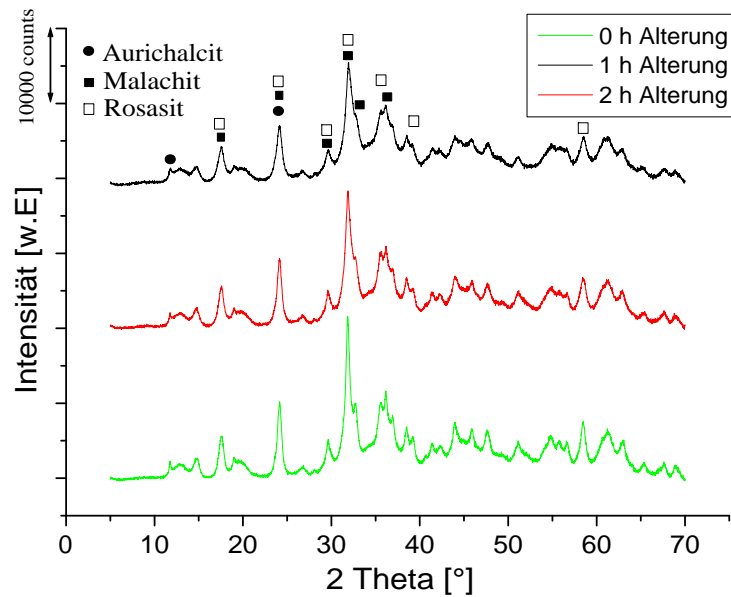


**Abbildung 4.18:** XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$

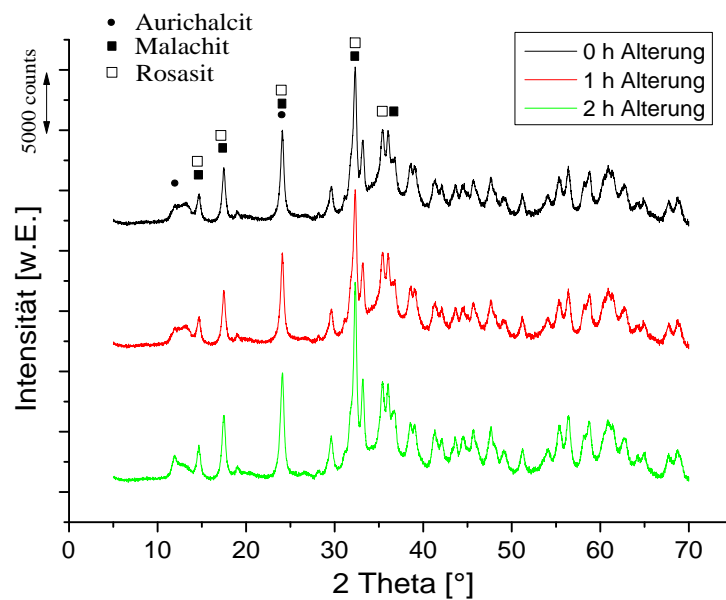
Die XRD-Profile der Precursor, die im Schlitzplattenmischer bei pH-Wert 7 mit Natriumcarbonat gefällt wurden, zeigen einen Einfluss der Alterungsdauer auf die Kristallstruktur. Die schärfsten Reflexe und höchsten Intensitäten der Kristallphasen weist die für eine Stunde gealterte Probe auf. Andererseits erzielt diese Probe auch deutlich höhere Intensitäten für Reflexe der unerwünschten Kristallphase Aurichalcit bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$  als die nicht bzw. für zwei Stunden gealterte Probe. Im Vergleich zu den XRD-Profilen der im Batch-Verfahren bei pH 7 dargestellten Proben (Abbildung 4.8) beobachtet man im Schlitzplattenmischer eine deutlich stärkere Ausprägung der Kristallphasen Malachit und Rosasit im Bereich von  $2\Theta = 34^\circ$  für die Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Diesen Kristallphasen wird im späteren Methanolsthesekatalysator eine hohe Aktivität zugesprochen.

Die XRD-Profile der mit Ammoniumcarbonat im Schlitzplattenmischer bei pH 7 gefällten Precursor zeigen für die drei Alterungsstufen sehr ähnliche Zusammensetzungen der Kristallphasen und einen geringen Einfluss der Alterungsdauer (Abb. 4.19). Auffällig ist in allen drei Proben ein sehr geringer Anteil der Aurichalcitphase mit den charakteristischen Reflexen bei

$2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$ . Mit zunehmender Alterungsdauer ist eine Zunahme der Intensitäten der Kristallphasen Malachit und Rosasit zu beobachten.

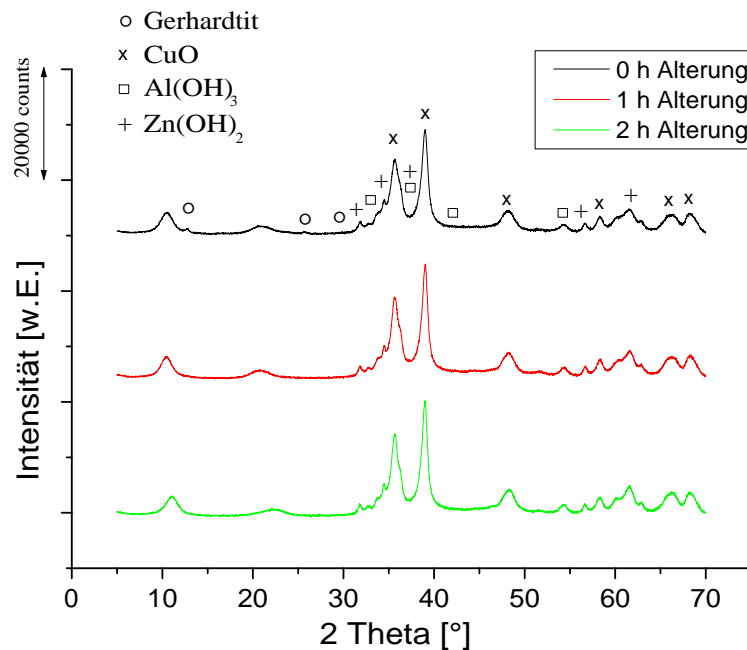


**Abbildung 4.19:** XRD-Profile der Precursor -  
Schlitzplattenmischer/pH 7/ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



**Abbildung 4.20:** XRD-Profile der Precursor -  
Schlitzplattenmischer/pH 7/ $\text{K}_2\text{CO}_3$

Mit Kaliumcarbonat gefällte Precursor zeigen im Schlitzplattenmischer bei pH 7 zwar geringere Intensitäten, aber dafür eine schärfere Ausbildung der Reflexe für Malachit und Rosasit als mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat gefällte Precursor. Unabhängig von der Alterungsdauer zeigen die Proben nur sehr geringe Anteile an Aurichalcit. Die erreichte Kristallinität ist in den mit Kaliumcarbonat gefällten Katalysatorvorstufen sehr hoch.



**Abbildung 4.21:** XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/*NaOH*

Im Schlitzplattenmischer bei pH 7 mit Natriumhydroxid gefällte Precursor zeigen XRD-Profile mit stark ausgeprägten Reflexen für Kupferoxid und Reflexe mit geringen Intensitäten für Aluminium- und Zinkhydroxid. Reflexe der unerwünschten Kristallphase Gerhardtit  $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  sind nur minimal bei  $2\theta = 13^\circ$  und  $25^\circ$  zu erkennen. Ein Einfluss der Alterungsdauer auf die Zusammensetzung der Kristallphasen im Precursor ist in den XRD-Profilen nicht zu beobachten.

## 4.3 Precursordarstellung im Ventilmischer

### 4.3.1 Synthese im Ventilmischer - pH 6

Die Metallgehalte der kalzinierten Precursor, die im Ventilmischer bei pH 6 synthetisiert und mittels ICP-OES analysiert wurden, sind in Tabelle 4.21 dargestellt. Vergleichbar zu den Proben aus dem Schlitzplattenmischer, weisen die im Ventilmischer mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat hergestellten Precursor in Relation zu den Proben aus dem Batch-Prozess leicht erhöhte Gehalte an Kupfer und Aluminium auf. Ein systematischer Einfluss des Alterungsprozesses kann bei der Synthese im Ventilmischer nicht beobachtet werden.

**Tabelle 4.21:** Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6

Fällungsreagenz	Alterung [h]	Zusammensetzung [mol-%]		
		Cu	Zn	Al
$Na_2CO_3$	0	64,3	23,3	12,4
	1	62,9	24,9	12,2
	2	63,0	25,1	11,9
$(NH_4)_2CO_3$	0	65,9	21,5	12,6
	1	63,5	25,1	11,4
	2	63,1	25,4	11,5
$K_2CO_3$	0	65,5	22,4	12,1
	1	66,7	22,7	10,6
	2	63,1	26,3	10,6
$NaOH$	0	71,4	17,4	11,2
	1	71,3	17,4	11,3
	2	70,9	17,5	11,6

Ebenso wie im Schlitzplattenmischer weicht die Metallzusammensetzung der Precursor aus der Fällung mit Natriumhydroxid bei pH-Wert 6 stark vom eingesetzten Verhältnis Kupfer:Zink:Aluminium von 60:30:10 ab. Das Verhältnis aus dem Ventilmischer mit 71:17:11 ist nahezu identisch zum Verhältnis von 70:18:12 aus dem Schlitzplattenmischer. Die etwas größere Löslichkeit von Zinkhydroxid und die sehr geringe Löslichkeit von Kupferhydroxid in leicht sauren Medien [57] verschieben das Verhältnis der Metalle im Vergleich zur Fällung

der Precursor mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln. Zudem kann ohne die Anwesenheit von Carbonat-Ionen in der Fällungsreaktion mit Natriumhydroxid wie zuvor bereits beschrieben (Kapitel 4.1.1) keine Reorganisation des Präzipitats unter Ausbildung von Hydroxycarbonaten mit Zink erfolgen (Gleichung 4.2 - 4.6) [103].

Vergleicht man die erhaltenen Metallzusammensetzungen für Precursor die mit  $NaOH$  bei pH 6 in Batch-Verfahren (Tabelle 4.1), Schlitzplattenmischer (Tabelle 4.11) und Ventilmischer gefällt wurden, so wird deutlich, dass die Verschiebung der Metallgehalte im Batch-Verfahren nur leicht ausgeprägt ist. Da Alterung und Post-Processing der Proben standardisiert und für alle Proben gleich ablaufen, ist die starke Ausprägung des erhöhten Einbaus von Kupfer bzw. der verringerte Einbau von Zink in den Fällungsprozessen in Mikromischern auf den in Mikroreaktoren erzielten, verbesserten Mischungsgrad und den verbesserten Stofftransport zurückzuführen. Der Einbaueffekt wird durch die intensivere Prozessführung in mikrostrukturierten Anlagen intensiviert.

Neben der Bestimmung der Gehalte von Kupfer, Zink und Aluminium wurden in den Precursorproben die Restgehalte an Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff quantitativ analysiert. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

**Tabelle 4.22:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $Na_2CO_3$

<b>Alterung</b>	<b>Na</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,1	0,79	0,25	< 0,1
1	< 0,1	0,71	0,31	< 0,1
2	< 0,1	0,72	0,34	0,13

Alle Katalysatorvorstufen, die im Ventilmischer mit Natriumcarbonat dargestellt wurden, weisen sehr geringe Natriumgehalte unter 0,1 wt.-% bzw. unterhalb der Nachweisgrenze auf. Dies spricht für ein erfolgreiches Entfernen des Katalysatorgiftes Natrium im Waschschrift. Die mit  $Na_2CO_3$  gefällten Proben weisen Kohlenstoffgehalte im Bereich von 0,71 - 0,79 wt.-% auf. Werte von 0,25 - 0,34 wt.-% Wasserstoff und 0,13 wt.-% bzw.  $\leq 0,1$  wt.-% Stickstoff deuten ebenfalls auf eine ausreichende Entfernung von Rückständen im Post-Processing hin.

**Tabelle 4.23:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $(NH_4)_2CO_3$ 

<b>Alterung</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	0,9	0,5	0,1
1	0,8	0,5	< 0,1
2	0,8	0,6	< 0,1

Die mit Ammoniumcarbonat gefällten Precursor zeigen sehr ähnliche Gehalte an Stickstoff und Wasserstoff verglichen mit im Schlitzplattenmischer mit  $(NH_4)_2CO_3$  bei pH 6 gefällte Proben. Der Kohlenstoffgehalt ist im Vergleich zur Fällung im Schlitzplattenmischer etwas geringer. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Fällung mit  $Na_2CO_3$ . Die Kohlenstoffgehalte von 0,8-0,9 wt.-% liegen etwas über den Kohlenstoffgehalten, die mit alkalimetallhaltigen Fällungsmitteln erzielt werden.

**Tabelle 4.24:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $K_2CO_3$ 

<b>Alterung</b>	<b>K</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	0,1	0,8	0,4	< 0,1
1	< 0,1	0,8	0,4	< NWG
2	0,1	0,6	0,6	< 0,1

In den mit Kaliumcarbonat dargestellten Proben, werden sehr geringe Gehalte an Kalium, Wasserstoff und Stickstoff erhalten. Kaliumgehalte von  $\leq 0,1$  wt.-%, Wasserstoffgehalte von 0,4-0,6 wt.-% und Stickstoff im Bereich der NWG bestätigen einen effektiven Waschschrift und einen ausreichenden Kalzinierungsprozess. Die Kohlenstoffgehalte der Proben liegen mit 0,6-0,8 wt.-% zwischen den Werten, die mit  $Na_2CO_3$  bzw.  $(NH_4)_2CO_3$  erzielt werden.

Die Fällung der Precursor mit Natriumhydroxid im Ventilmischer bei pH 6 erzeugt Proben mit sehr geringen Restgehalten an Natrium, Wasserstoff und Stickstoff. Die Natriumgehalte liegen unter 0,1 wt.-% bzw. der Nachweisgrenze.

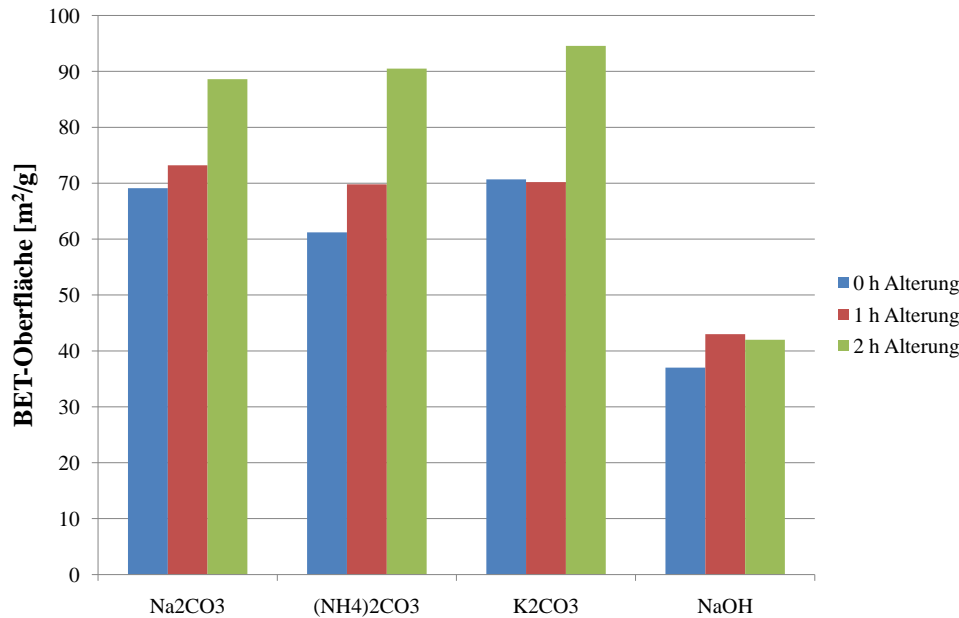
**Tabelle 4.25:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6/*NaOH*

<b>Alterung</b>	<b>Na</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,1	0,2	0,1
1	< NWG	0,3	0,1
2	< NWG	0,3	0,2

Die Elementaranalysen der Katalysatorvorstufen aus dem Ventilmischer lassen keinen Einfluss der Alterungsdauer erkennen. Im Ventilmischer werden Precursor mit sehr geringen Gehalten an Natrium und Kalium erhalten. Die Abwesenheit bzw. sehr geringe Konzentrationen der Alkalimetalle fördern hohe Kohlenstoffgehalte. Ein möglichst vollständiges Entfernen der Alkalimetallverbindungen ist deshalb von Vorteil für die Synthese von aktiven Katalysatoren. Diese Feststellung steht im Einklang mit den bisher erhaltenen Ergebnissen und unterstreicht die Bedeutung der Prozessschritte Waschen und Kalzinieren.



Die durch Physisorption von Stickstoff ermittelten, massenbezogenen Oberflächen der Katalysatorvorstufen, die im Ventilmischer bei pH-Wert 6 synthetisiert wurden, sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

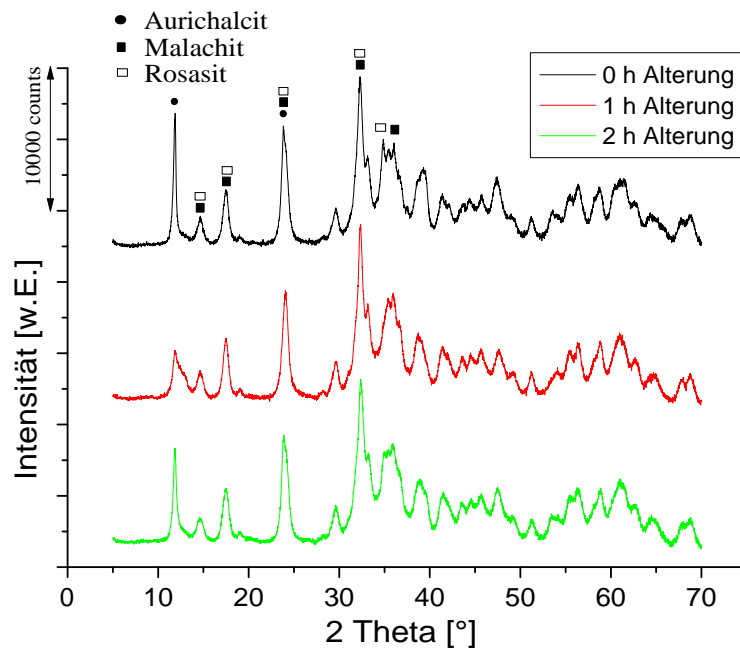


**Abbildung 4.22:** BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6

Die BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor aus dem Ventilmischer bei pH 6 zeigen ähnliche Ergebnisse wie die Precursor aus Batch-Verfahren und Schlitzplattenmischer. Längere Alterungsdauern liefern tendenziell Katalysatoren mit höheren BET-Oberflächen. Es werden Steigerungen der erhaltenen BET-Oberfläche von bis zu 50 % beobachtet.

Die erhaltenen BET-Oberflächen liegen für die Carbonat-haltigen Fällungsreagenzien im Bereich von 60 - 93  $m^2/g$  und für Natriumhydroxid im Bereich von 40  $m^2/g$ . Mit den Fällungsreagenzien  $K_2CO_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$  werden ähnliche Ergebnisse wie mit  $Na_2CO_3$  erzielt. Die mit  $NaOH$  im Ventilmischer erzielten Oberflächen liegen deutlich über den im Batch-Verfahren erhaltenen Werten. Allgemein lässt sich festhalten, dass für mit Natriumhydroxid gefällte Proben in den Mikromischern, Schlitzplattenmischer und Ventilmischer, deutlich höhere BET-Oberflächen erzielt werden, als in der Fällung im klassischen Batch-Verfahren.

Die XRD-Profile der Katalysatorvorstufen, die im Ventilmischer bei pH-Wert 6 synthetisiert wurden, sind in den Abbildungen 4.23 - 4.26 dargestellt.



**Abbildung 4.23:** XRD-Profile der Precursor -  
Ventilmischer/pH 6/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Die Ergebnisse der XRD-Analysen der im Ventilmischer bei pH 6 dargestellten Precursor zeigen keine Erhöhung der Kristallinität während des Alterungsprozesses. Der Anteil der amorphen Anteile erscheint unabhängig von der Alterungsdauer gleich hoch. In den mit Ammoniumcarbonat dargestellten Proben scheint der Anteil der amorphen Strukturen im Verlauf der Alterung sogar zuzunehmen. Dieser Effekt wird möglicherweise durch weitere Alterungsprozesse im Trocknungsschritt nach dem Waschen und Filtrieren der Proben hervorgerufen. Die XRD-Profile der Precursor bestätigen die Ergebnisse der Elementaranalyse. Es können keine Reflexe von Verunreinigungen identifiziert werden.

Der Restrukturierungsprozess durch die Alterung in der Mutterlauge kann auch bei den Proben aus dem Ventilmischer verifiziert werden. Ebenso wie in der Synthese in Batch-Verfahren und Schlitzplattenmischer kann eine Abnahme der Intensität der Aurichalcit-Banden bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$ , bei gleichzeitigem Erhalt der Reflexe von Zinkmalachit und Rosasit in den für eine und zwei Stunden gealterten Proben beobachtet werden. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von *L.Spencer et al.* überein [173].

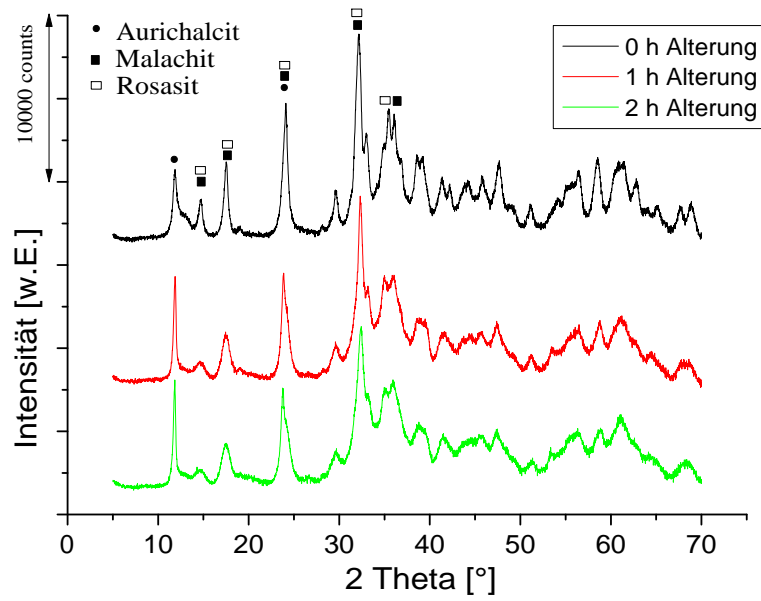


Abbildung 4.24: XRD-Profil der Precursor -  
Ventilmischer/pH 6/ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

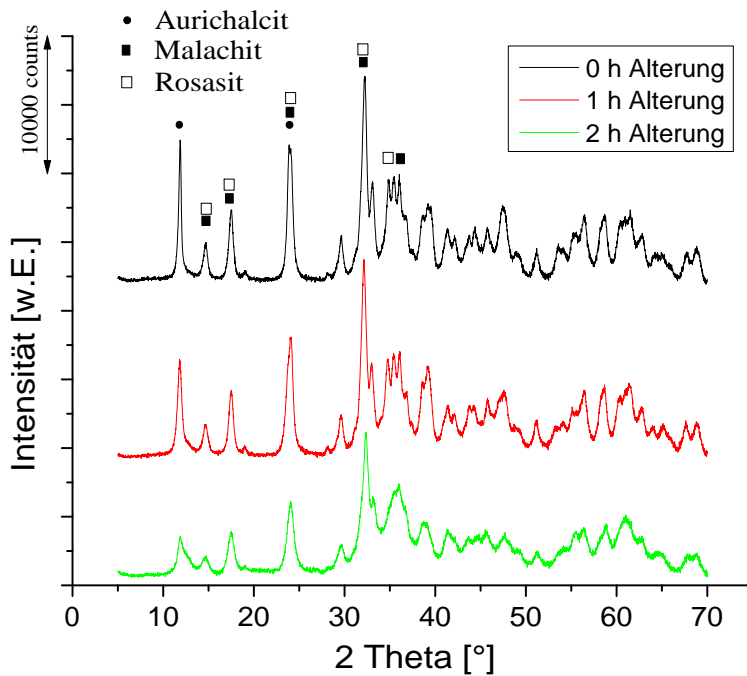
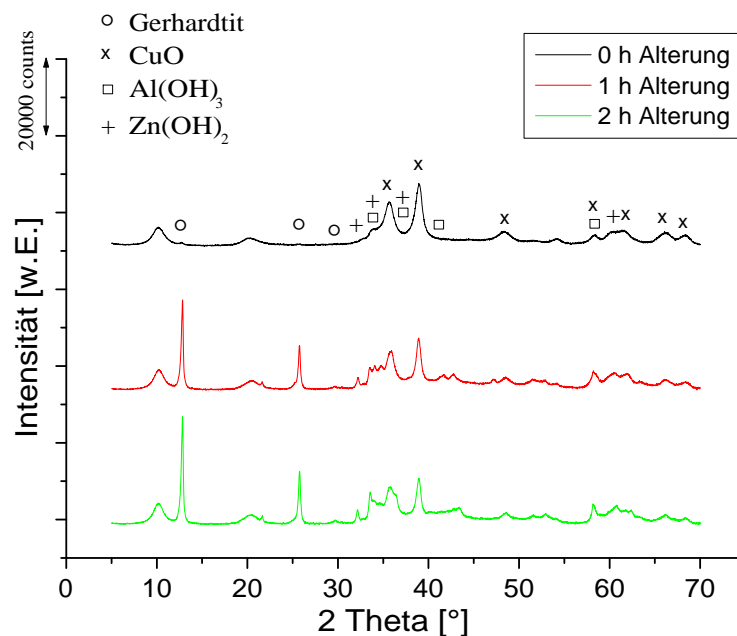


Abbildung 4.25: XRD-Profil der Precursor -  
Ventilmischer/pH 6/ $\text{K}_2\text{CO}_3$

Die Fällung der Precursor mit  $(NH_4)_2CO_3$  ergibt Proben mit ähnlichen XRD-Profilen. Jedoch zeigt sich in den gealterten Proben ein Aurichalcit-Reflex bei  $2\Theta = 13^\circ$  mit höherer Intensität als der, in der nicht gealterten Probe. Im Gegensatz dazu scheint die Fällung mit Kaliumcarbonat die Auflösung der Aurichalcitphase während der Alterung zu fördern. Dieser Effekt kann aber im Batch-Verfahren und im Schlitzplattenmischer nicht bestätigt werden. Die Proben, die mit  $(NH_4)_2CO_3$  und  $K_2CO_3$  hergestellt und für eine bzw. zwei Stunden gealtert wurden, zeigen höhere amorphe Anteile, als die nicht gealterten Proben. Zudem nimmt die Intensität der Zinkmalachit- und Rosasit-Reflexe im Verlauf der Alterung ab. Dieser Effekt wird möglicherweise durch einen Einbau der Kristallphasen in amorphe Aluminiumphasen verursacht. Besonders tritt er bei der Fällung mit  $K_2CO_3$  hervor.



**Abbildung 4.26:** XRD-Profil der Precursor -  
Ventilmischer/pH 6/*NaOH*

Im Ventilmischer mit Natriumhydroxid bei pH 6 gefällte Precursor zeigen in den Diffraktogrammen Reflexe mit geringer Intensität und höhere amorphe Anteile als in Schlitzplattenmischer oder Batch-Verfahren mit *NaOH* dargestellte Proben. Es werden die Kristallphasen von Zink- und Aluminiumhydroxid sowie von Kupferoxid in den Profilen identifiziert. Die für Gerhardtite  $Cu_2NO_3(OH)_3$  charakteristischen Reflexe bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $25^\circ$  werden nur in den gealterten Proben gefunden. In den durchgeführten Synthesen scheint der pH-Wert 6 für Gerhardtite, das nur im Säuren stabil ist und sich bei höheren pH-Werten auflöst [129], gerade die Grenze der Stabilität darzustellen. Aus diesem Grund tritt es in den bei pH 6 dargestellten Proben teilweise auf und teilweise nicht.

### 4.3.2 Synthese im Ventilmischer - pH 7

Die Metallgehalte der kalzinierten Precursor, die im Ventilmischer bei pH 7 dargestellt wurden, werden mittels ICP-OES gemessen und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.26 aufgeführt. Im Mittel wird ein Verhältnis der Metalle  $Cu:Zn:Al$  von etwa 61:28:11 gefunden. Dies gibt nahezu das eingesetzte molare Verhältnis von 60:30:10 wieder und stimmt mit den Literaturdaten überein [155]. Ebenso wie in den vorhergegangenen Synthesen in Batch-Verfahren und mit dem Schlitzplattenmischer zeigt sich beim Übergang von pH 6 zu 7 ein zunehmender Einbau von Zink und ein abnehmender Einbau von Kupfer und Aluminium in die Precursor.

**Tabelle 4.26:** Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7

Fällungsreagenz	Alterung [h]	Zusammensetzung [mol-%]		
		Cu	Zn	Al
$Na_2CO_3$	0	61,6	27,0	11,4
	1	61,6	27,9	10,5
	2	61,0	28,3	10,7
$(NH_4)_2CO_3$	0	58,9	29,9	11,2
	1	61,0	28,2	10,8
	2	60,8	28,3	10,9
$K_2CO_3$	0	58,7	29,8	11,5
	1	60,4	28,5	11,1
	2	60,2	28,5	11,3
$NaOH$	0	61,1	26,9	12,0
	1	60,1	27,9	12,0
	2	59,7	28,1	12,2

Ein Einfluss der Alterungsdauer auf die Metallgehalte der kalzinierten Precursor kann in den Ergebnissen der ICP-OES-Messung nicht beobachtet werden. Bei der Fällung im Ventilmischer wird kein Einfluss des Fällungsreagenzes auf die Zusammensetzung der Katalysatorvorstufen erhalten. Die Ergebnisse sind den in den Synthesen in Batch-Verfahren und mit dem Schlitzplattenmischer erhaltenen Ergebnissen sehr ähnlich.

In der Elementaranalyse werden in den  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxiden Eduktrückstände und Nebenprodukte quantitativ bestimmt. Es werden die Restgehalte an Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff analysiert. Die Ergebnisse sind für die verschiedenen Fällungsreagenzien in Abhängigkeit der Alterung in den Tabellen 4.27 - 4.30 dargestellt.

**Tabelle 4.27:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $Na_2CO_3$

Alterung	Na	C	H	N
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,5	0,79	0,48	< NWG
1	< 0,3	0,58	0,42	< 0,1
2	< 0,1	0,76	0,72	< NWG

In den Katalysatorvorstufen, die im Ventilmischer bei pH-Wert 7 mit Natriumcarbonat dargestellt wurden, werden in der Elementaranalyse sehr geringe Rückstände an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gefunden, die keinen Einfluss der Alterungsdauer erkennen lassen. Die Gehalte sind mit den bei pH 6 erzielten Ergebnissen vergleichbar. Für die Restgehalte an Natrium wird ein deutlicher Einfluss der Alterung erkennbar. Mit zunehmender Alterungsdauer sinkt der Natriumgehalt im Precursor von < 0,5 wt.-% auf < 0,1 wt.-%. Mit einem Natriumrestgehalt von < 0,1 wt.-% liegt die für zwei Stunden gealterte Probe unter der angestrebten Restmenge von 0,15 wt.-% Natrium im Katalysatormaterial [162].

**Tabelle 4.28:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $(NH_4)_2CO_3$

Alterung	C	H	N
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	1,0	0,5	< 0,1
1	0,9	0,5	< 0,1
2	1,2	0,8	0,2

In der Analyse der Proben aus der Synthese mit Ammoniumcarbonat zeigen sich leicht schwankende Werte für die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, jedoch ist kein Trend bezüglich der Alterungsdauer zu erkennen. Mit 0,9-1,2 wt.-% Kohlenstoff, 0,5-0,8 wt.-% Wasserstoff und < 0,1-0,2 wt.-% Stickstoff liegen die Ergebnisse im Bereich der Resultate der Fällung im Batch-Prozess (Tabelle 4.8) und im Schlitzplattenmischer

(Tabelle 4.18) bei pH-Wert 7. Die Restgehalte an Kohlenstoff liegen in der Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  deutlich über den Werten, die mit  $Na_2CO_3$  oder  $K_2CO_3$  erreicht werden.

**Tabelle 4.29:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $K_2CO_3$

<b>Alterung</b>	<b>K</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	< 0,5	0,79	0,48	< NWG
1	< 0,2	0,8	0,3	< NWG
2	< 0,1	0,76	0,72	< NWG

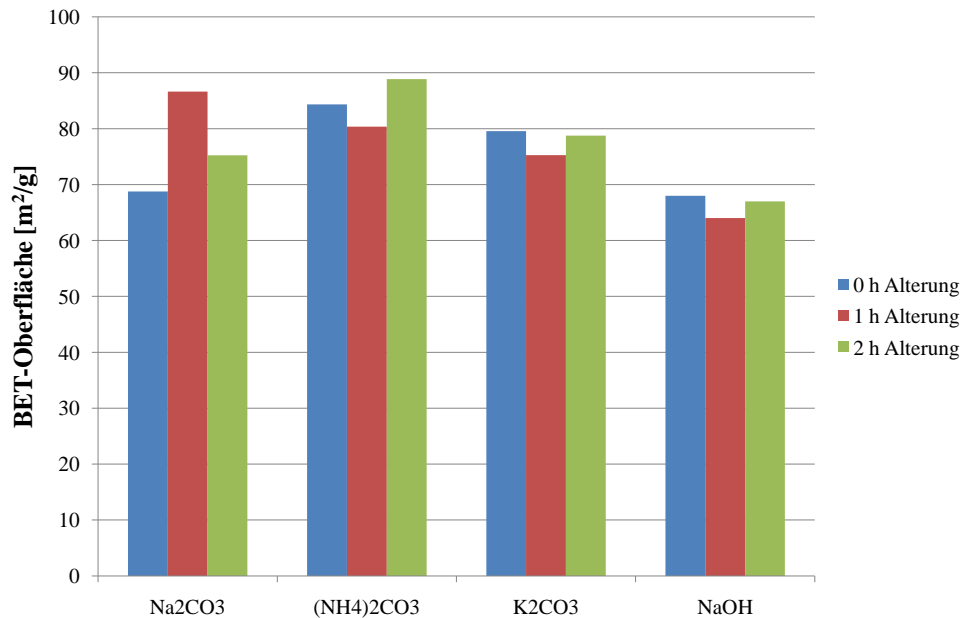
In der Fällung mit Kaliumcarbonat bei pH 7 im Ventilmischer liegen die Restgehalte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff im Bereich der bisher in der Synthese mit diesem Fällungsreagenz erzielten Werte. Ein Einfluss der Alterungsdauer auf die Gehalte dieser Elemente in den Precursorproben kann nicht festgestellt werden. Ein deutlicher Alterungstrend ist dagegen bei den Gehalten an Kalium in den Proben zu erkennen. Dieser nimmt mit Werten von < 0,5 wt.-% über < 0,2 wt.-% zu < 0,1 wt.-% mit zunehmender Alterungsdauer von keiner, einer und zwei Stunden stetig ab. Es kann zwar kein direkter Zusammenhang oder linearer Trend zwischen zunehmender Alterungsdauer und abnehmendem Alkalimetallgehalt der Precursor gefunden werden, jedoch zeigen meist die Proben mit zwei Stunden Alterung die geringsten Restgehalte an Natrium oder Kalium.

**Tabelle 4.30:** Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $NaOH$

<b>Alterung</b>	<b>Na</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
[h]	[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]
0	0,1	0,4	0,3
1	< NWG	0,34	0,14
2	< NWG	0,33	0,23

Mit Wasserstoffgehalten von 0,33-0,4 wt.-% und Stickstoffgehalten von 0,14-0,3 wt.-% in den kalzinierten Mischoxiden aus der Fällung mit  $NaOH$  im Ventilmischer bei pH 7, werden geringe Werte für die Rückstände gemessen, die etwas über den Werten der Fällung im Ventilmischer bei pH 6 aber im Bereich der Fällung im Schlitzplattenmischer bei pH 7 liegen. Die geringen Natriumgehalte belegen einen ausreichenden Waschprozess.

Die Oberflächen der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorvorstufen werden mit Stickstoffphysisorption gemessen. Die massenbezogenen BET-Oberflächen der im Ventilmischer bei pH-Wert 7 synthetisierten Precursor sind in Abbildung 4.27 in Abhängigkeit der Alterungsdauer für die eingesetzten Fällungsreagenzien dargestellt.



**Abbildung 4.27:** BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7

Die BET-Oberflächen der im Ventilmischer gefällten Proben liegen für die Carbonat-Spezies im Bereich von 68-88  $\text{m}^2/\text{g}$ . Mit Oberflächen von 64-68  $\text{m}^2/\text{g}$  reichen die mit Natriumhydroxid gefällten Precursor fast an die mit Carbonaten dargestellten Proben heran. Für  $\text{NaOH}$  stellen diese Werte die höchsten in Batch-Verfahren, Schlitzplattenmischer und Ventilmischer bei pH-Wert 6 und 7 erreichten Oberflächen dar.

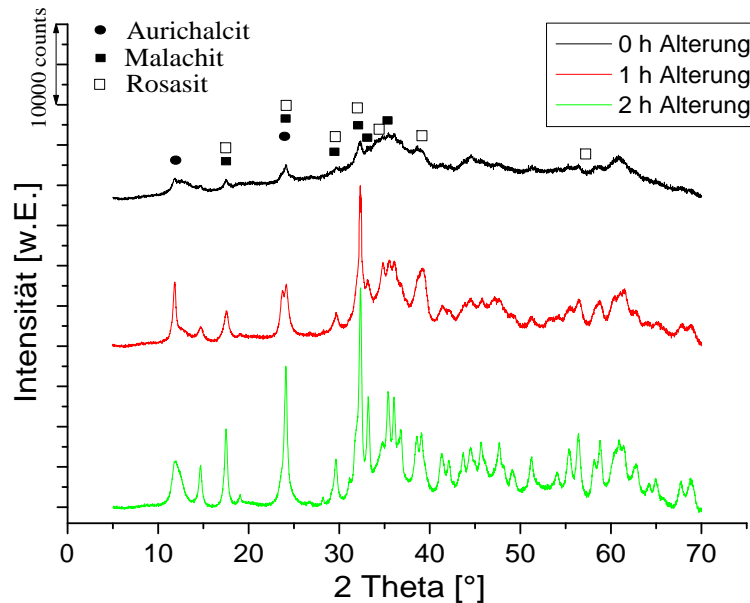
Die BET-Oberflächen liegen bei der Fällung im Ventilmischer bei pH 7 deutlich über den bei pH 6 erzielten Werten. Als grundsätzlicher Trend kann beobachtet werden, dass in den Mikromischern bei höherem pH-Wert höhere Oberflächen erhalten werden. Bei der Fällung mit Natriumhydroxid werden im Schlitzplattenmischer und im Ventilmischer sogar um den Faktor 2 bzw. 3 höhere BET-Oberflächen als im Batch-Verfahren erhalten.

Im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen scheint die Alterungsdauer bei der Fällung im Ventilmischer bei pH 7 keinen Einfluss auf die Entwicklung der BET-Oberflächen zu haben. Für die Fällungsreagenzien  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  hat sich dieser Trend bereits in den Proben aus Batch-Verfahren (Abb. 4.7) und Schlitzplattenmischer (Abb. 4.17) angedeutet.



Bei der Fällung im Ventilmischer bei pH 7 zeigt sich dieser Trend unabhängig vom Fällungsmittel.

Die Kristallphasen in den im Ventilmischer bei pH-Wert 7 dargestellten Precursor werden mittels Pulverröntgendiffraktometrie identifiziert. In Abhängigkeit der Alterungsdauer sind die XRD-Profile für die eingesetzten Fällungsmittel in den Abbildungen 4.28 - 4.31 dargestellt.



**Abbildung 4.28:** XRD-Profile der Precursor -  
Ventilmischer/pH 7/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Die XRD-Profile der Precursor, die im Ventilmischer bei pH-Wert 7 mit Natriumcarbonat gefällt wurden, zeigen den bisher deutlichsten Einfluss der Alterungsdauer auf die Kristallstruktur. Mit zunehmender Alterung zeigen die Proben schärfere Reflexe mit höheren Intensitäten. Die nicht gealterte Probe besteht überwiegend aus amorphen Anteilen und Reflexe der gewünschten Kristallphasen sind nur ansatzweise zu erkennen. Die höchste Kristallinität weist die für zwei Stunden gealterte Probe auf. Jedoch zeigt sie auch die größten Anteile an Aurichalcit mit den charakteristischen Reflexen bei  $2\theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$ .

Vergleicht man die XRD-Profile mit den Profilen der in Batch-Verfahren und Schlitzplattenmischer bei pH 7 mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dargestellten Proben, so zeigt die im Ventilmischer für zwei Stunden gealterte Probe die höchste Kristallinität und die schärfste Ausprägung der Reflexe von Malachit und Rosasit. Der Precursor aus der Fällung mit Natriumcarbonat bei pH 7 und zwei Stunden Alterung zeigt zudem deutlich ausgeprägtere Reflexe der Kristallphasen und im Allgemeinen eine höhere Kristallinität als der entsprechende bei pH 6 im Ventilmischer gefällte Precursor.

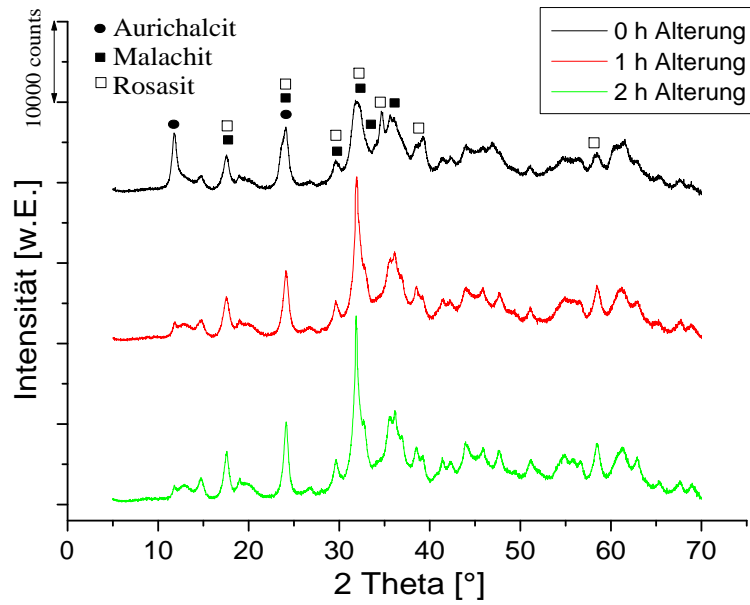


Abbildung 4.29: XRD-Profil der Precursor - Ventilmischer/pH 7/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

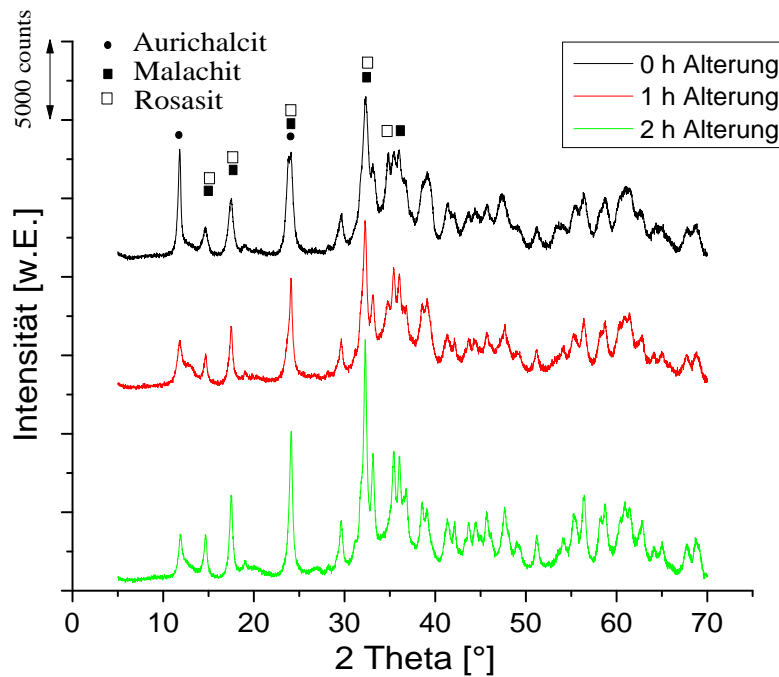


Abbildung 4.30: XRD-Profil der Precursor - Ventilmischer/pH 7/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Die XRD-Profile der mit  $(NH_4)_2CO_3$  bei pH 7 im Ventilmischer gefällten Katalysatorvorstufen zeigen ähnliche Strukturen und einen geringen Einfluss des Alterungsprozesses auf die Phasenzusammensetzung der Precursor. Im Verlauf der Alterung ist eine leichte Zunahme der Kristallinität der Precursor zu verzeichnen. Die Intensität der Reflexe von Malachit und Rosasit steigt deutlich an, wie an den Signalen im Bereich von  $2\Theta = 30-35^\circ$  zu sehen ist. In den XRD-Profilen der Ammoniumcarbonatproben ist zudem eine Abnahme der Kristallphase Aurichalcit zu beobachten ( $2\Theta = 13^\circ$ ).

Auch die Proben aus der Fällung mit Kaliumcarbonat zeigen nur einen geringen Einfluss des Alterungsprozesses. Alle Proben besitzen sehr ausgeprägte Kristallstrukturen. In Übereinstimmung mit *Spencer et al.* kann eine geringe Abnahme der Signalintensitäten von Aurichalcit bei  $2\Theta = 13^\circ$  festgestellt werden [173]. Bei den Reflexen für Malachit und Rosasit bei  $2\Theta = 34^\circ$  kann eine leichte Zunahme der Intensität beobachtet werden.

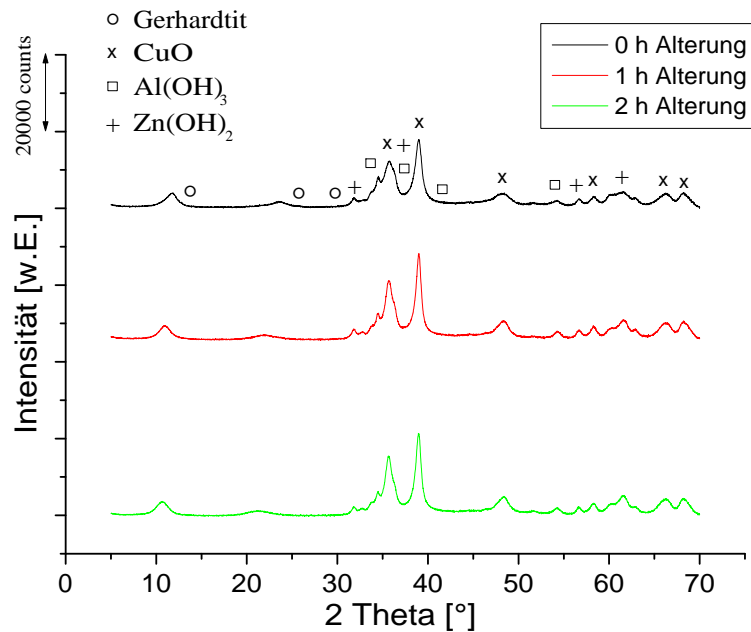
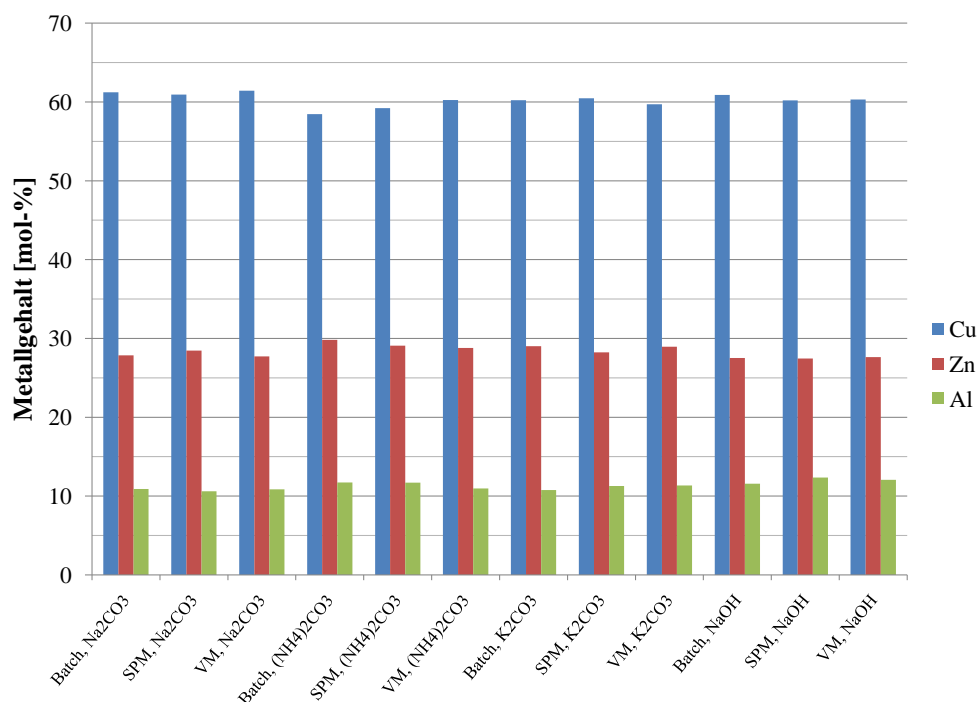


Abbildung 4.31: XRD-Profile der Precursor - Ventilmischer/pH 7/NaOH

Die Pulverdiffraktogramme der mit Natriumhydroxid bei pH 7 im Ventilmischer dargestellten Precursor zeigen für die verschiedenen Alterungsdauern nahezu identische XRD-Profile ohne erkennbaren Einfluss der Alterung auf die Kristallstruktur. In den Profilen sind keine Reflexe der unerwünschten Kristallphase Gerhardt zu erkennen. Die XRD-Profile zeigen deutliche Reflexe für Kupferoxid und geringe Reflexe für Aluminium- und Zinkhydroxid.

## 4.4 Vergleich der Syntheserouten

Die Katalysatorvorstufen bzw.  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide wurden in den Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ hergestellt. Im Folgenden soll der Einfluss der Syntheserouten auf die Eigenschaften der erhaltenen Materialien diskutiert werden. Effekte der Syntheseroute auf Metallzusammensetzung, BET-Oberfläche und Kristallphasen der Precursor werden dargestellt. In Abbildung 4.32 sind die über die Alterungszeiten gemittelten Metallgehalte der Katalysatorvorstufen für die Synthesen bei pH-Wert 7 in Abhängigkeit der Syntheseroute gezeigt.

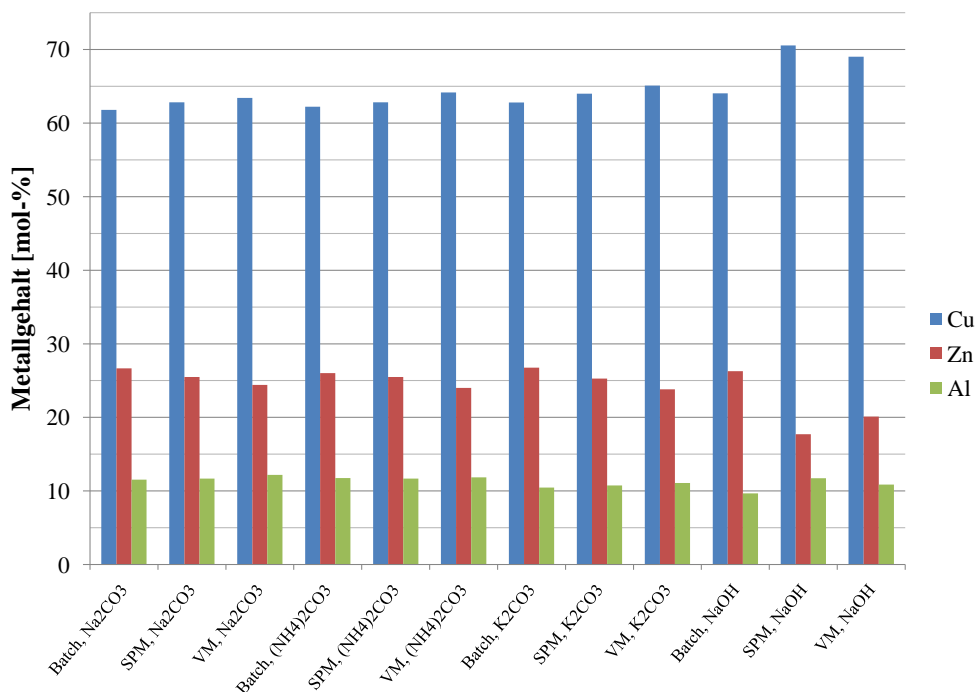


**Abbildung 4.32:** Mittlere Metallgehalte der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide bei pH 7

Die Metallgehalte der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide liegen unabhängig von der Syntheseroute bei pH 7 sehr konstant bei Werten von 59-61 mol-% für Kupfer, 28-30 mol-% für Zink und 10-12 mol-% für Aluminium und damit nahe am eingesetzten molaren Verhältnis von 60:30:10. Die Abweichung des Kupfergehaltes in den Synthesen mit Ammoniumcarbonat bei pH 7 resultiert aus der Bildung von Kupferamin-Komplexen, die bei diesem pH-Wert nicht vollständig unterdrückt werden kann. Die Bildung dieser Komplexe kann an der charakteristischen, blauen Färbung der Mutterlauge erkannt werden. Mit dem „Auswaschen“ des

Kupferkomplexes beim Waschen und Filtrieren wird das Kupfer aus dem Reaktionssystem entfernt und es wird ein geringerer Kupfergehalt im Precursor gefunden.

In der Synthesereihe bei pH 6 zeigt sich für die Fällung mit Carbonat-haltigen Reagenzien eine Abhängigkeit der Zusammensetzung der Metallgehalte von der eingesetzten Syntheseroute (Abbildung 4.33). Mit Kupferanteilen von 61,8-65,1 mol-%, Zinkanteilen von 23,8-26,8 mol-% und Aluminiumanteilen von 9,7-12,2 mol-%, weichen die Metallgehalte deutlich vom eingesetzten Kupfer:Zink:Aluminium-Verhältnis von 60:30:10 ab. Das für die Fällung bei pH-Wert 6 zu erwartende Metallverhältnis von 61,9:27,8:10,3 aus der Berechnung nach *Spencer et al.* mit erhöhtem Einbau von Kupfer bzw. verringertem Einbau von Zink, wird in den Carbonat-Proben aus dem Batch-Verfahren gut erreicht [155].



**Abbildung 4.33:** Mittlere Metallgehalte der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide bei pH 6

In der Fällung mit Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat wird innerhalb der Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ ein Anstieg des Kupfergehaltes und ein Abfallen des Zinkgehaltes beobachtet. Der Aluminiumanteil im Precursor zeigt keine Abhängigkeit von der Syntheseroute. Bei der Fällung mit Natriumhydroxid weichen die Werte mit 69 bzw. 70 mol-% für Kupfer im Ventilmischer und Schlitzplattenmischer noch deutlicher ab (Tabelle 4.11 und 4.21). In der Fällungsreaktion mit Natriumhydroxid muss der Aspekt der Löslichkeit der gefällten Hydroxide von Kupfer, Zink und Aluminium

beachtet werden, da im Gegensatz zur Fällung mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln keine Hydroxycarbonat-Mischverbindungen, sondern nur die Hydroxide entstehen. Das amphotere Zinkhydroxid ist bei einem leicht sauren pH-Wert von 6 während der Fällung und Alterung leichter löslich als Aluminiumhydroxid oder das nur in stärker sauren Medien lösliche Kupferhydroxid [57, 138]. Neben der Löslichkeit der Hydroxid-Verbindungen spielt in der Fällung mit Natriumhydroxid die Abwesenheit der Carbonat-Ionen eine entscheidende Rolle. Ohne  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen ist eine Reorganisation des Fällungsproduktes in der Suspension, wie in den Gleichungen 4.2-4.6 beschrieben, mit einer späteren Ausfällung von Zink mit Carbonaten und Kupferhydroxid zu Hydroxycarbonaten nicht möglich. Durch diesen Effekt wird der verringerte Einbau von Zink verstärkt [103].

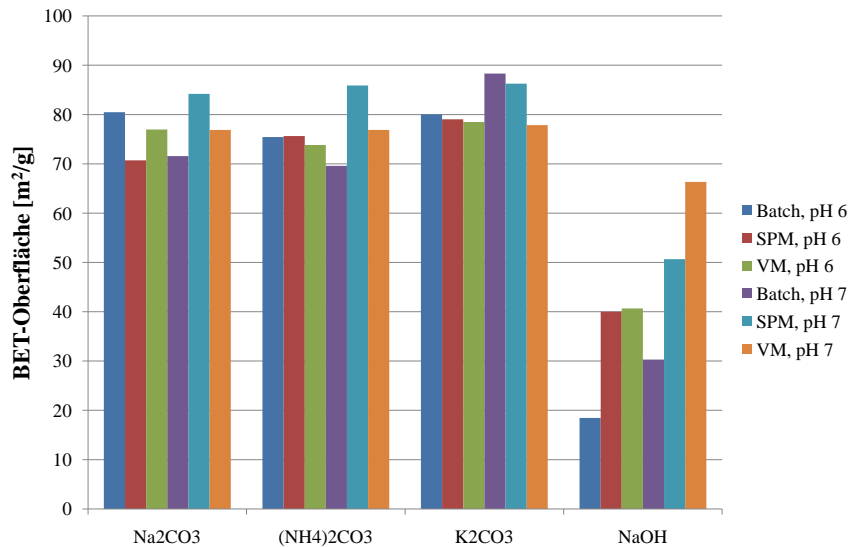
Da der Alterungsprozess und das Post-Processing der Precursor standardisiert ablaufen, wird davon ausgegangen, dass die Verschiebung der Metallgehalte in den Mikromischern durch die effiziente Durchmischung und den schnellen Stofftransport bedingt ist. Die sehr hohen Kupfergehalte in der Fällung mit Natriumhydroxid in Schlitzplattenmischer und Ventilmischer werden einer Kombination der beiden Effekte aus intensivierter Prozessführung in den mikrostrukturierten Mixern und dem Löslichkeitsverhalten der Hydroxide in der Mikrovermischung zugeschrieben.

Bei der Fällung von Katalysatorvorstufen zu ternären  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorsystemen in kontinuierlich betriebenen Mikroreaktoren werden bei sonst gleichen Bedingungen Katalysatoren mit erhöhtem Kupfer und verringertem Zinkanteil als im Batch-Verfahren erhalten. Im Allgemeinen können mit verschiedenen Syntheserouten in mikroverfahrenstechnischen Anlagen in Abhängigkeit des pH-Wertes Katalysatormaterialien mit gleicher bzw. ähnlicher Zusammensetzung wie im klassischen Batch-Verfahren erhalten werden.

Die Ergebnisse aus der Elementaranalyse zur Bestimmung der Restgehalte von Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxiden zeigen keine Abhängigkeit von den eingesetzten Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ oder „Ventilmischer“. Der Grad der Entfernung überschüssiger Edukte und Nebenprodukte wird maßgeblich durch den Wasch- und Kalzinierungsprozess und nicht die Syntheseroute bei der Fällungsreaktion bestimmt. Beim Waschen des Präzipitats werden aus dem Fällungsprodukt nicht gefällte Metallnitrate, Carbonate und insbesondere Natrium sowie Nitrat entfernt. In der Kalzinierung wird bei der Bildung der Mischoxide neben Wasser, Kohlenstoff in Form von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid und noch in der Probe vorhandener Stickstoff als Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) ausgetragen.

Der in dieser Arbeit gewählte Waschprozess mit 3 x 400 ml destilliertem Wasser und die Kalzinierung bei 350°C für 4 Stunden unter einem Fluss von 100 ml/min synthetischer Luft und einer Heizrate von 5 K/min kann als ausreichend bezeichnet werden und liefert  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide mit sehr geringen Rückständen.

Die über die Alterungsdauer gemittelten BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor liegen für die Fällungsreaktionen mit  $\text{CO}_3^{2-}$ -haltigen Reagenzien im Bereich von 69–88  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ein klarer Einfluss der eingesetzten Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ auf die erhaltenen Katalysatoroberflächen ist nicht zu erkennen (Abbildung 4.34). Die Fällung der Proben in den Mikroreaktoren ergibt für die Fällung mit Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat vergleichbare Ergebnisse zum konventionellen Batch-Prozess.



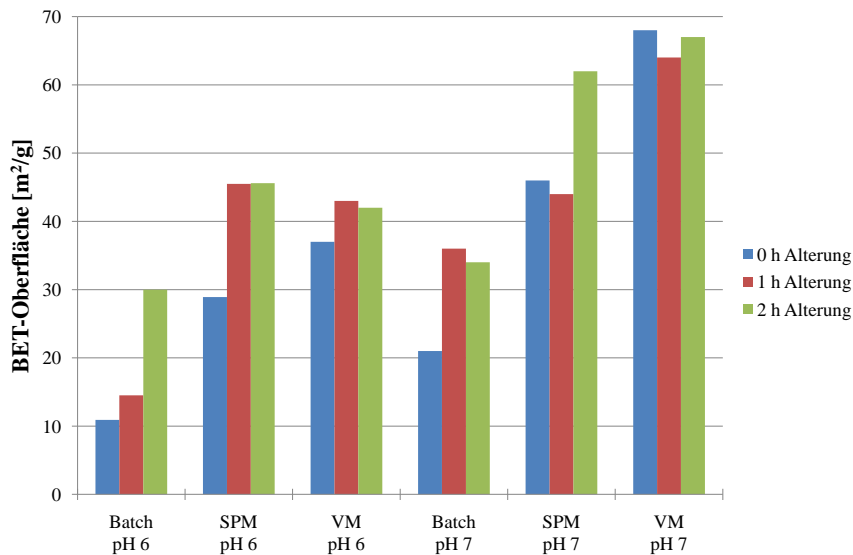
**Abbildung 4.34:** Einfluss der Syntheseroute auf die BET-Oberfläche

Häufig werden als Charakteristika von Mikroreaktoren schnelle Vermischung der Edukte, schnelle Keimbildung und homogenes Wachstum der Partikel angeführt. Davon ausgehend werden Partikel mit sehr geringer Partikelgröße und enger Größenverteilung erwartet. In den eingesetzten Mikroreaktoren sollten also kleinere Partikel mit höheren BET-Oberflächen erhalten werden. Betrachtet man die Partikelgrößenanalyse in Abbildung 4.40, so ergeben sich für die mit Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat gefällten Precursor mittlere Partikelgrößen von 7,6 nm im Batch-Verfahren und 7,5 nm bzw. 7,1 nm für Schlitzplattenmischer und Ventilmischer. Die verschiedenen Syntheserouten führen also zu Partikeln mit gleicher Größe und BET-Oberfläche.

Wesentlich größeren Einfluss auf die Oberfläche der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide hat die Alterungsdauer der Precursor in der Mutterlauge während der Synthese. Mit zunehmender Alterung der Materialien steigt die BET-Oberfläche der Katalysatorvorstufen in allen Syntheserouten (Kapitel 4.1.1 - 4.3.2). In manchen Synthesen im Schlitzplattenmischer und Ventilmischer werden durch die Alterung der Precursor für eine bzw. zwei Stunden Steigerungen der Katalysatoroberfläche von 30 % bis zu max. 50 % erzielt.

In der Darstellung der Precursor mit Natriumhydroxid ist jedoch ein deutlicher Trend der BET-Oberflächen bezüglich der Syntheseroute zu erkennen. Der Einsatz der Mikromischer führt zu Katalysatorvorstufen mit stark vergrößerten Oberflächen im Vergleich zur Synthese im klassischen Batch-Verfahren. In der Synthesereihe bei pH-Wert 6 werden mit  $NaOH$  im Batch-Verfahren  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  und in den mikroverfahrenstechnischen Anlagen  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  Oberfläche im Precursor erreicht. In der Reihe bei pH-Wert 7 ist mit  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  im Batch-Prozess und  $50$  bzw.  $66 \text{ m}^2/\text{g}$  für Schlitzplattenmischer respektive Ventilmischer der gleiche Effekt zu beobachten. Die BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor, die mit Natriumhydroxid synthetisiert wurden, liegen in allen Syntheseroute deutlich unter den Oberflächen, die mit den  $CO_3^{2-}$ -haltigen Reagenzien erhalten werden.

In Abbildung 4.35 sind die über die Alterungszeit gemittelten BET-Oberflächen für die Fällungsreihen mit  $NaOH$  aus Abbildung 4.34 detailliert dargestellt.

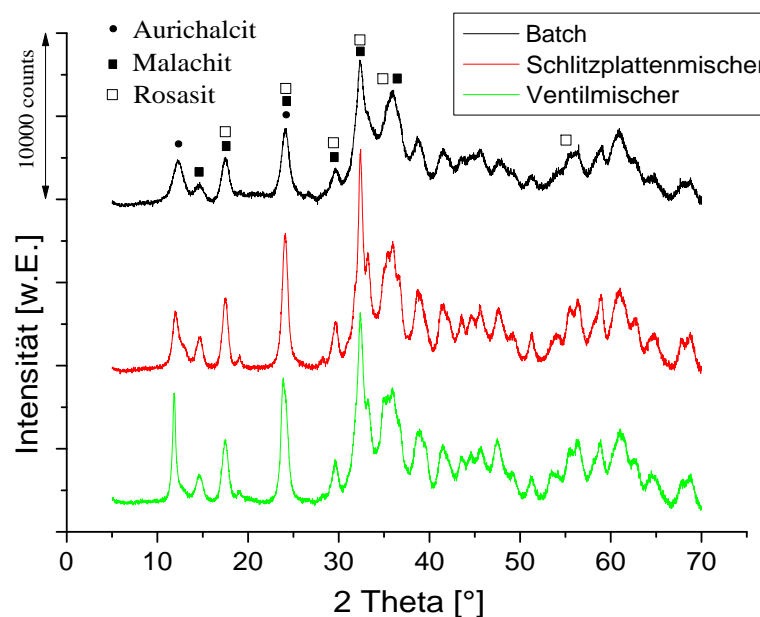


**Abbildung 4.35:** Übersicht der BET-Oberflächen für die Synthesen mit Natriumhydroxid

Alle Einzelwerte der gemessenen BET-Oberflächen für die Fällung mit  $NaOH$  bei vergleichbarem pH-Wert und gleicher Alterungsdauer sind im Batch-Verfahren kleiner als bei den Synthesen in den mikrostrukturierten Mixern. Auch in der Synthese mit  $NaOH$  wird ersichtlich, dass eine längere Alterungsdauer zu einer Zunahme der Katalysatoroberfläche führt. In der Abbildung ist ebenso zu erkennen, dass die BET-Oberflächen bei der Natriumhydroxid-Fällung bei höherem pH-Wert für die jeweilige Fällungsroute steigen (detaillierte Darstellung der pH-Effekte in Kapitel 4.6).



Die in Mikromischern dargestellten Precursor zeigen in der Fällung mit Natriumcarbonat stärker ausgeprägte Kristallphasen der Kupfer-/Zink-Hydroxycarbonate als im Batch-Verfahren erzielt werden. Die starke Ausbildung der Phasen von Malachit, Rosasit und Aurichalcit zusammen mit den geringen Anteilen an amorphem Material wird den effizienten Mischprozessen in den Mikromischern zugeschrieben. Diese Effekte werden in besonderem Maße im Schlitzplattenmischer beobachtet, der die Eduktströme nach dem Prinzip der Multilamination in sehr dünne Fluidlamellen aufteilt und durch interdigitales Ineinanderkämmen wieder rekombiniert. So wird ein hoher Grad an Mikrovermischung erreicht. Dieser Effekt wird in allen Katalysatorvorstufen aus den Mikromischersynthesen unabhängig vom Fällungsreagenz beobachtet.



**Abbildung 4.36:** XRD-Profil der Precursor -  
Syntheserouten/pH 6/2 h/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Unabhängig von der eingesetzten Syntheseroute zeigen die Hydroxycarbonate deutliche Banden von Aurichalcit bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$ . Die Reflexe der Kristallphasen Rosasit bei  $2\Theta = 32,5^\circ$  und  $34,5^\circ$  und Malachit bei  $2\Theta = 31,5^\circ$  und  $35,5^\circ$  sind aber wesentlich intensiver ausgeprägt. Hydroxycarbonatprecursor aus der Fällung im Schlitzplattenmischer zeigen für die Fällungsreagenzien Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat geringere Reflexe der Aurichalcitphase. Besonders deutlich wird dies an dem für Aurichalcit charakteristischen Reflex bei  $2\Theta = 13^\circ$ . Die Synthese der Precursor in den mikrostrukturierten Mixern erzeugt Katalysatorvorstufen mit hoher Kristallinität und starker Ausprägung der katalytisch aktiven Kristallphasen Malachit und Rosasit. In den meisten Synthesen liegt die Kristallinität der Precursor aus den Mikromischern über derjenigen der Proben aus dem Batch-Verfahren oder liefert gleichwertige Strukturen.

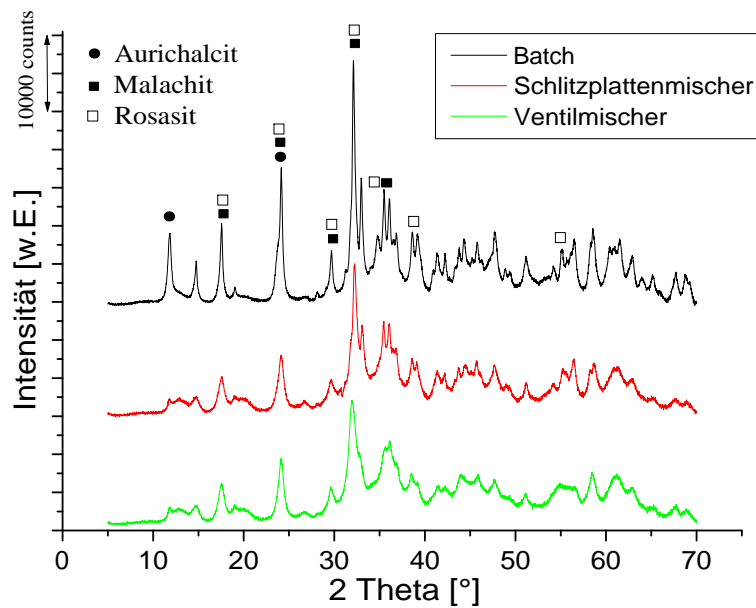


Abbildung 4.37: XRD-Profile der Precursor -  
Syntheserouten/pH 7/2 h/ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

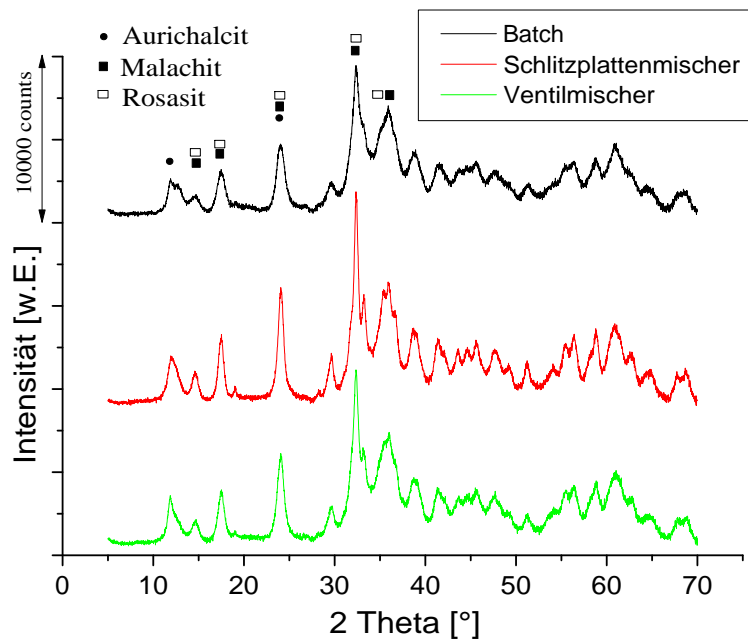


Abbildung 4.38: XRD-Profile der Precursor -  
Syntheserouten/pH 7/2 h/ $\text{K}_2\text{CO}_3$

Die Ergebnisse der Synthesereihe mit dem Fällungsreagenz Ammoniumcarbonat bei pH-Wert 7 weichen von den bisher beobachteten Ergebnissen etwas ab (Abbildung 4.37). Die Synthese im Batch-Verfahren liefert den Precursor mit den schärfsten Reflexen und der höchsten

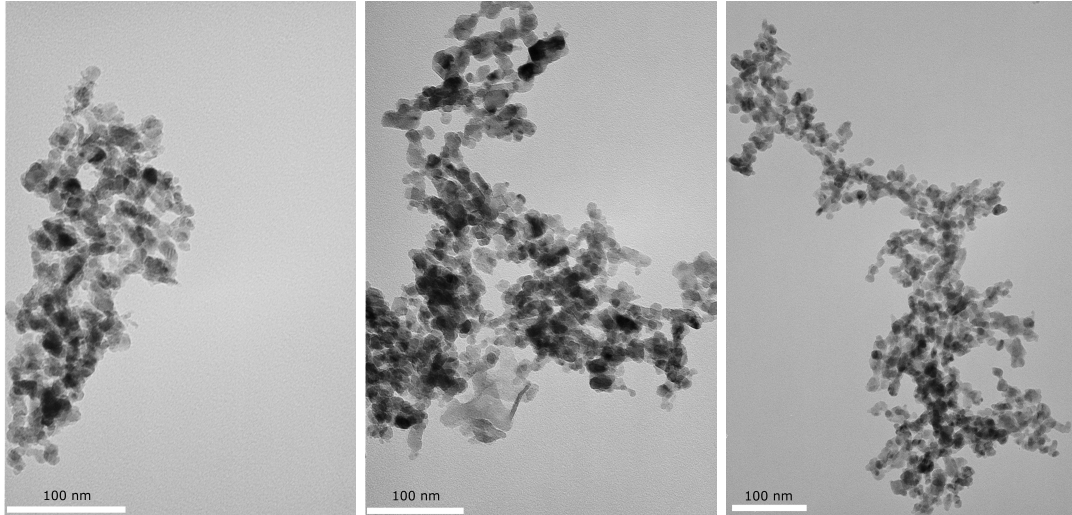
Kristallinität. Allerdings weisen die Proben aus den Mikromischern nur sehr geringe Reflexe für die Kristallphase Aurichalcit auf. Der charakteristische Reflex bei  $2\Theta = 13^\circ$  fehlt fast gänzlich. Außerdem scheinen die Precursor, die in Schlitzplattenmischer und Ventilmischer dargestellt wurden, mehr amorphe Anteile zu enthalten, da die Signale allgemein schwächer und weniger scharf ausgeprägt sind. In den Hydroxycarbonat-Proben aus dem Batch-Prozess sind besonders die Reflexe für Malachit und Rosasit scharf ausgeprägt. Es zeigen sich aber auch deutliche Signale der Kristallphase Aurichalcit.

Die XRD-Profile der Hydroxycarbonatprecursor aus der Fällung mit Kaliumcarbonat (Abbildung 4.38) bestätigen die Ergebnisse aus der Fällung mit Natriumcarbonat. Die Katalysatorvorstufen aus den Mikromischern haben stärker ausgeprägte Reflexe der Kristallphasen und zeigen weniger amorphe Anteile. Dabei sind die Reflexe für Aurichalcit in den Proben aus den Mikromischern weniger und die Reflexe für Malachit und Rosasit stärker ausgeprägt.

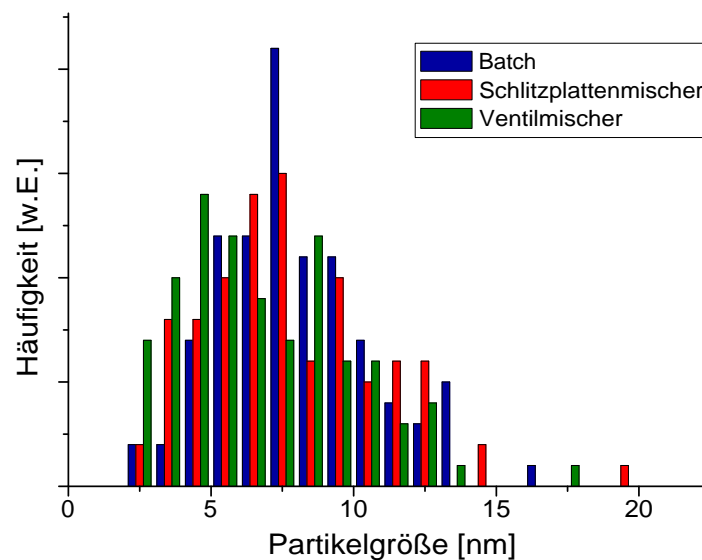
In den XRD-Profilen der Precursor, die mit Natriumhydroxid in den Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ dargestellt wurden (Kapitel 4.1.1 - 4.3.2), ist keine Abhängigkeit der Zusammensetzung der Kristallphasen von der Syntheseroute zu erkennen. In diesem chemischen System können sich lediglich die Phasen Gerhardtit  $Cu_2NO_3(OH)_3$ , Kupferoxid, Kupfer- und Aluminium- sowie Zinkhydroxid bilden. Dadurch sind in den Katalysatorvorstufen aus der Fällung mit  $NaOH$  die Prozesse der Phasenbildung in der Synthese wesentlich weniger komplex, als in der Synthese mit Carbonat-haltigen Fällungsreagenzien, wie die Aufstellung möglicher Hydroxycarbonat-Phasen in Tabelle 2.2 zeigt. Die Bildung von Kupferoxid und Aluminium- bzw. Zinkhydroxid ist maßgeblich durch die chemische Zusammensetzung der Edukte geprägt. Einzig die Bildung von Gerhardtit wird durch weitere Prozessparameter, hauptsächlich durch den pH-Wert in der Synthese bestimmt. In dieser Arbeit wird beobachtet, dass die Bildung von  $Cu_2NO_3(OH)_3$  durch die Steuerung des pH-Wertes und unabhängig von der eingesetzten Syntheseroute erfolgt. Gerhardtit wird zum großen Teil in Proben aus Synthesen bei pH 6 und keiner Alterung beobachtet.

Die diskutierten Phasenzusammensetzungen der Precursor können jedoch nicht alleine auf die Effekte der verwendeten Syntheseroute zurückgeführt werden, da die Restrukturierungsprozesse der Precursor, einschließlich der teilweisen Auflösung der Aurichalcitphase [157, 173], hauptsächlich während des Sammelns der Probe und der Alterungsphase ablaufen. Im Allgemeinen zeigen die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse aber, dass in den neuartigen Syntheserouten mit Mikromischern Hydroxycarbonatprecursor mit gleichen und schärferen XRD-Profilen als im klassischen Batch-Verfahren erhalten werden können.

Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße der kalzinierten Precursor und der in der Fällungsreaktion verwendeten Syntheseroute. Sowohl die Synthesen im Batch-Verfahren als auch in den beiden mikroverfahrenstechnischen Anlagen liefern Partikel der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide mit ähnlicher Morphologie (Abbildung 4.39).



**Abbildung 4.39:** TEM-Aufnahmen der kalzinierten Precursor  $Na_2CO_3$ /pH 6/2 h - Batch-Verfahren (links), Schlitzplattenmischer (Mitte) und Ventilmischer (rechts)



**Abbildung 4.40:** Partikelgrößenverteilung der kalzinierten Precursor nach Syntheseroute -  $Na_2CO_3$ /pH 6/2 h

In allen Proben der kalzinierten Precursor werden runde und ovale Partikel gefunden. Die Anzahl der Katalysatorpartikel wird manuell erfasst und mit der Bildbearbeitungssoftware ImageJ (Image Processing and Analysis in Java) gemessen. Die mittels TEM-Aufnahmen ermittelte Partikelgrößenverteilung der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxidproben ist in Abbildung 4.40 dargestellt.

Die Katalysatorpartikel aus dem Batch-Verfahren liegen mit einer mittleren Partikelgröße von 7,6 nm nur knapp über den mittleren Partikelgrößen, die in den Mikromischern erzielt werden. Im Schlitzplattenmischer wird ein mittlerer Partikeldurchmesser von 7,5 nm und im Ventilmischer von 7,1 nm erreicht. Die verschiedenen Syntheserouten zeigen neben ähnlichen Mittelwerten auch ähnliche Partikelgrößenverteilungen wie in Abbildung 4.40 zu sehen ist.

Aus den Ergebnissen der TEM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Morphologie sowie die Partikelgröße der dargestellten Katalysatoren nicht direkt mit dem eingesetzten Syntheseverfahren korrelieren. Diese sind wahrscheinlicher ein Ergebnis der Ionenaustauschreaktionen während der Alterungsphase in der Mutterlauge, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben.

Das Potential der mikrostrukturierten Mischer,  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide mit vergleichbaren physiko-chemischen Eigenschaften und Morphologien wie im klassischen Batch-Verfahren mit geringen amorphen Anteilen in der Phasenzusammensetzung darzustellen, macht diese neuen Syntheseverfahren zu interessanten Alternativen für zukünftige Synthesen.

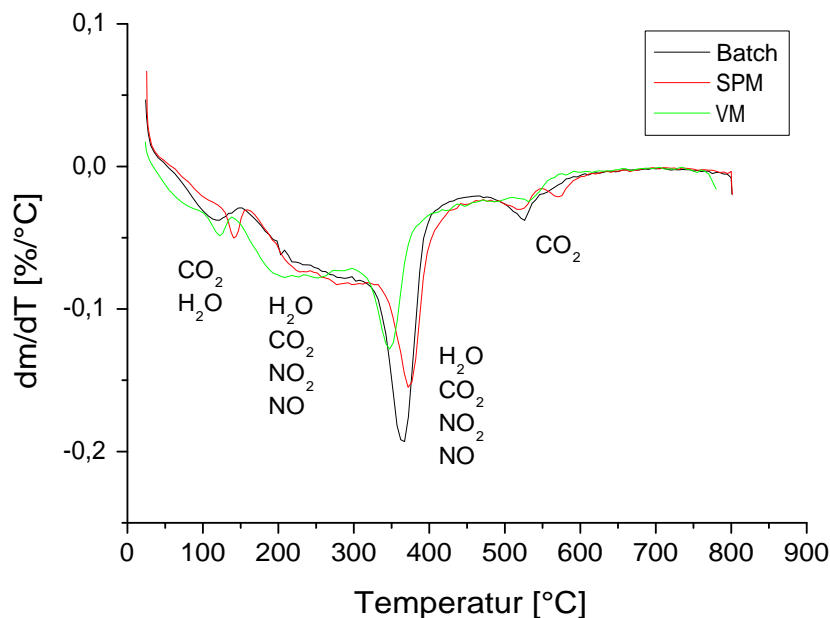
In der thermogravimetrischen Untersuchung der Precursor und kalzinierten Mischoxide wird die thermische Zersetzung der Proben analysiert. Die Zersetzungsreaktion der Proben ist immer mit einem Massenverlust der Substanz unter Abgabe flüchtiger Bestandteile wie Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickoxiden verbunden. Die thermische Zersetzung von  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben wurde von *Fierro et al.* untersucht und in drei wesentliche Schritte unterteilt [112].

- Freisetzung von Kristallwasser und schwach gebundenem Kohlendioxid aus der Probe bei 130-150°C
- Abspaltung struktureller Hydroxylgruppen unter Abgabe von Wasser; Zersetzung der Kristallphasen Rosasit, Malachit, Aurichalcit und anderer Carbonat-haltiger Phasen unter Bildung von Kohlendioxid bei ca. 350°C
- Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate in zwei Schritten im Bereich von 430-630°C

Um den Einfluss der Syntheserouten auf die thermische Zersetzung der Katalysatorvorstufen zu untersuchen, wurden thermische Analysen der synthetisierten Precursor durchgeführt und die Ergebnisse im Folgenden präsentiert.

In Abbildung 4.41 werden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung der mit Kaliumcarbonat bei pH-Wert 7 mit zwei Stunden Alterung dargestellten Hydroxycarbonatprecursor in Abhängigkeit der Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ dargestellt. Unabhängig von der Syntheseroute zeigen alle mit  $K_2CO_3$  gefällten Precursor ein zueinander ähnliches, nach den zuvor beschriebenen Schritten ablaufendes Zersetzungsverhalten. In einem Temperaturbereich von 120-145°C zeigen alle Proben einen geringen Massenverlust unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid. Der Hauptmassenverlust als Folge der Zersetzung der Kristallphasen Rosasit, Malachit, Aurichalcit und anderer Carbonat-haltiger Phasen im Precursor tritt bei Temperaturen von 350-370°C auf. Im Massenspektrometer werden als Zersetzungsprodukte Wasser, Kohlendioxid und Stickoxide detektiert.

Bei Temperaturen von 520 bzw. 570°C belegt ein weiterer geringer Massenverlust mit dem Zersetzungsprodukt Kohlendioxid die Anwesenheit und thermische Zersetzung der Hochtemperaturcarbonate. Der thermische Zerfall der HT- $CO_3$ -Spezies erfolgt jedoch nur bei der Probe aus dem Schlitzplattenmischer in zwei definierten Schritten nach *Fierro et al.* [112]. Ausgehend von den Ergebnissen von *Fierro et al.*, in denen der zweite Massenverlust der Zersetzung der HT- $CO_3$ -Phase sehr klein ist, wird angenommen, dass der zweite Massenverlust bei der Zersetzung der HT- $CO_3$  in den Proben aus Batch-Verfahren und Ventilmischer zu klein ist, um detektiert zu werden.

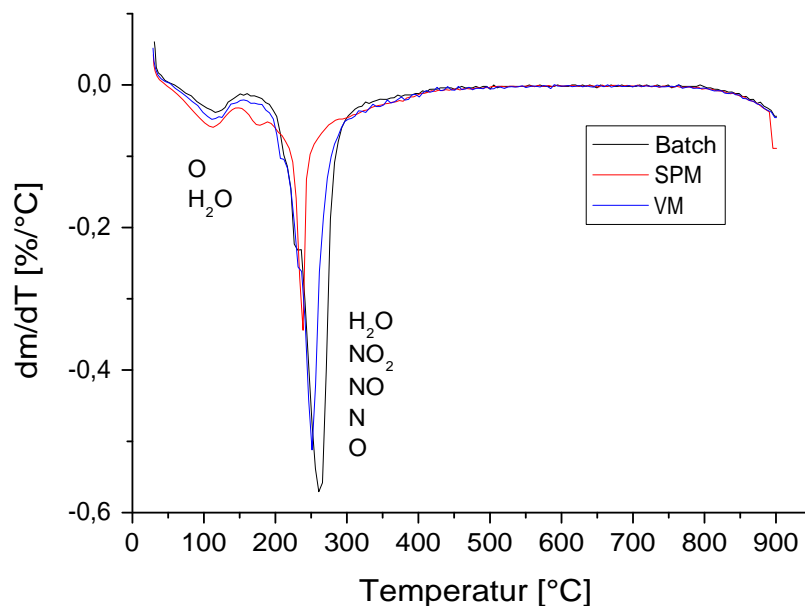


**Abbildung 4.41:** Thermogravimetrische Analyse der Precursor nach Syntheseroute -  $K_2CO_3$ /pH 7/2 h

Als Folge der einsetzenden Reduktion von  $CuO$  zu  $Cu_2O$  bzw. teilweise zu elementarem Kupfer bei Temperaturen von etwa  $800^\circ\text{C}$  und der Zersetzung noch vorhandener Hochtemperatur-Carbonate im Precursor wird ein weiterer Massenverlust der Proben erhalten [169]. Die beginnende Messingbildung und der damit einhergehende Massenverlust sind am leichten Abfall der DTG-Kurven bei  $800^\circ\text{C}$  und der rötlichen Färbung der Proben zu erkennen.

Die Fällung der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide mit Natriumhydroxid ohne Carbonat-Spezies im Fällungsreagenz erzeugt ein anderes chemisches System. Die erhaltenen Hydroxide von Kupfer, Zink und Aluminium sowie der Nitratverbindung Gerhardtit  $Cu_2NO_3(OH)_3$  zeigen dementsprechend in der thermischen Analyse ein anderes Zersetzungsverhalten. Die thermische Zersetzung der Precursor aus der Synthese mit  $NaOH$  erfolgt in zwei Schritten [141].

- Freisetzung von schwach gebundenem Kristallwasser aus der Probe bei  $110 - 140^\circ\text{C}$
- Zersetzung der Hydroxide und Gerhardtit unter Freisetzung von Wasser, Stickoxiden und Sauerstoff bei  $230 - 260^\circ\text{C}$



**Abbildung 4.42:** Thermogravimetrische Analyse der Precursor nach Syntheseroute -  $NaOH$ /pH 6/2 h

Die Ergebnisse der thermischen Analyse der mit Natriumhydroxid bei pH-Wert 6 gefällten Precursor in Abhängigkeit der Syntheseroute sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Unabhängig von der Synthese der Katalysatorvorstufen in Batch-Verfahren, Schlitzplattenmischer oder Ventilmischer, erfolgt die Zersetzung sehr ähnlich in den zuvor genannten Schritten.

Die Abspaltung von schwach gebundenem Kristallwasser erfolgt für alle drei Proben in einem Temperaturbereich von 110-117°C, verbunden mit einem geringen Massenverlust. Der Hauptmassenverlust in der thermischen Zersetzung der Precursor mit bis zu 30 % Verlust der Ausgangsmasse zeigt eine leichte Verschiebung der Zersetzungstemperatur für die unterschiedlichen Syntheserouten. Die Precursor aus Schlitzplattenmischer und Ventilmischer zersetzen sich mit Temperaturen von 236 bzw. 249°C bei etwas geringeren Temperaturen als die Proben aus dem Batch-Verfahren bei 260°C.

Im Allgemeinen zeigen die Precursor aus der Fällung mit Natriumhydroxid aber im Vergleich zu den Hydroxycarbonatprecursor größere Ähnlichkeiten in ihrem thermischen Zersetzungsverhalten für die verschiedenen Syntheserouten. Ursächlich für die etwas größeren Abweichungen in der thermischen Analyse der Hydroxycarbonatprecursor ist die wesentlich höhere Komplexität des chemischen Systems der Fällung von Hydroxycarbonaten, welche bereits ausführlich in Kapitel 2.2 dargestellt wurde. Im Folgenden werden in den Kapiteln 4.5 und 4.7 die Ergebnisse weiterer thermogravimetrischer Untersuchungen der Precursor und  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide detailliert dargestellt und in Bezug auf die eingesetzten Fällungsmittel in der Synthese diskutiert.

Die Darstellung der  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide in den innovativen Syntheserouten mit den Mikroreaktoren Schlitzplattenmischer und Ventilmischer liefert Katalysatorvorstufen mit vergleichbaren oder bevorzugten physiko-chemischen Eigenschaften im Vergleich zu Proben aus der Fällung im klassischen Batch-Verfahren. Mit der Fällung in den kontinuierlich betriebenen mikroverfahrenstechnischen Anlagen werden ähnliche molare Metallverhältnisse von  $\text{Cu:Zn:Al}$  und BET-Oberflächen vergleichbar in der Fällung im Batch-Verfahren erhalten. In der Reaktion mit Natriumhydroxid als Fällungsmittel werden durch den Einsatz der mikrostrukturierten Reaktoren deutlich höhere BET-Oberflächen erzielt. Die Synthese in den Mikromischern ergibt zudem Precursor mit hoher Kristallinität und geringen amorphen Anteilen in der Kristallphasenzusammensetzung. In allen Syntheserouten werden nanostrukturierte Partikel mit durchschnittlichen Partikelgrößen von etwa 7 nm und definierter Morphologie gefunden.

Die Synthesen in den neuartigen, kontinuierlich betriebenen Mikromischern stellen mit den erhaltenen Ergebnissen durchaus interessante Alternativen und Entwicklungspotentiale im Vergleich zur konventionell eingesetzten Synthese der  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorvorstufen in großen Batch-Reaktoren dar.



## 4.5 Einfluss des Fällungsreagenzes

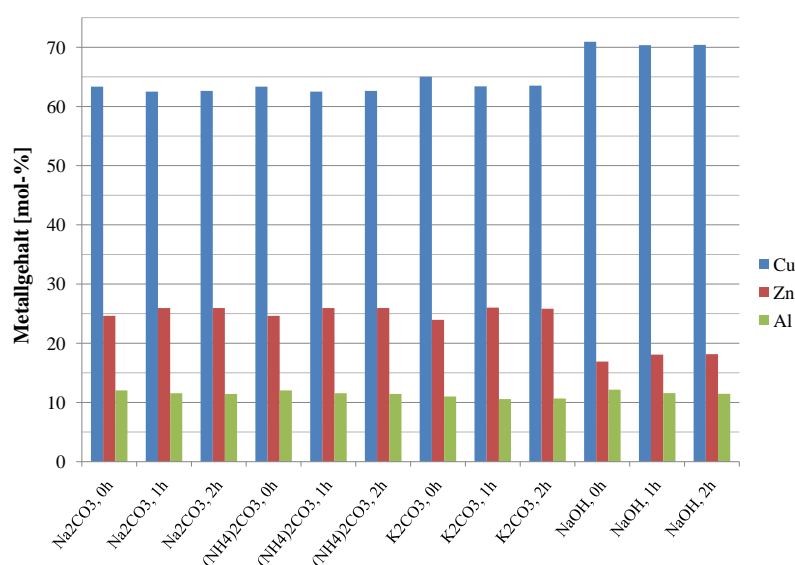
Die Hydroxycarbonatprecursor der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren wurden im Rahmen dieser Arbeit neben der Darstellung in neuartigen Reaktorsystemen mit mikrostrukturierten Mischern mit variierenden Fällungsreagenzien dargestellt. Neben der konventionellen Fällung der Precursor mit Natriumcarbonat wurden Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid als Fällungsmittel eingesetzt, um eine Durchführbarkeit der Synthesen mit alternativen Reagenzien zu evaluieren.

Rückstände von Natrium aus der Fällung mit  $Na_2CO_3$  in den Katalysatoren vermindern als Katalysatorgifte die Wechselwirkung zwischen Kupfer bzw. Kupferoxid und Zinkoxid sowie Aluminiumoxid. Dies bedingt ein Agglomerieren der Kupferpartikel auf dem Oxidträger und somit eine Reduzierung der Kupferdispersion im Katalysator [15, 85, 186]. Zudem inhibieren  $NaNO_3$  und Gerhardtit  $Cu_2NO_3(OH)_3$  in den Katalysatoren die Bildung von Hochtemperatur-Carbonaten ( $HT-CO_3$ ) und verringern die katalytische Aktivität. Die Anwesenheit der  $HT-CO_3$ , die eine wesentliche Rolle in der Wechselwirkung von Kupfer und Zinkoxid spielen, wird durch den Kohlenstoffgehalt in den  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxiden repräsentiert. Die Gehalte an Kohlenstoff in den Proben werden in den Ergebnissen der Elementaranalyse dargestellt (Kapitel 4.1.1 - 4.3.2).

Der Einsatz von Ammoniumcarbonat als Fällungsmittel bietet den bedeutenden Vorteil, dass in der Fällungsreaktion keine dauerhaft im Katalysator verbleibenden Rückstände gebildet werden. Ammoniumrückstände können im Gegensatz zu Natriumionen sowohl durch den Waschprozess als auch durch den Kalzinierungsvorgang in Form von Stickoxiden und Wasser aus dem Katalysator entfernt werden. Somit wird der Gehalt möglicher Verunreinigungen, die zu einer verringerten Aktivität des Katalysators führen, weiter reduziert. Desweiteren bildet  $(NH_4)_2CO_3$  Precursor mit höherer Kristallinität und geringeren amorphen Anteilen (Abbildung 4.45).

In der Synthese mit  $(NH_4)_2CO_3$  kann jedoch die Bildung des charakteristisch blauen  $[Cu(NH_3)_4(NO_3)_2]^{2-}$ -Komplexes mit  $NH_3$ , welches aus Ammoniumcarbonat freigesetzt wurde, nicht vermieden werden. Besonders stark war dieser Effekt bei der Durchführung der Fällung bei pH-Wert 7, da bei höheren pH-Werten mehr Ammoniak aus Ammoniumcarbonat freigesetzt wird. Die Bildung der Kupferamin-Komplexe führt zu einer Art „Leaching“-Effekt. Die lösliche Komplexverbindung wird im Waschprozess aus dem System entfernt und es bilden sich Hydroxycarbonatprecursor mit verringerten Kupfergehalten. Die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen der Metallgehalte der kalzinierten Precursor, die bei pH 7 mit Ammoniumcarbonat dargestellt wurden (Tabelle 4.6, 4.16, 4.26), zeigen mit gemittelten Kupfergehalten von 58,9-60,2 mol-% im Vergleich zu den anderen Fällungsreagenzien einen um jeweils 1-3 mol-% geringeren Kupfergehalt.

In Abbildung 4.43 sind die Metallgehalte der kalzinierten Precursor für die Synthese im Schlitzplattenmischer bei pH-Wert 6 dargestellt. In allen  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxiden, die mit Carbonat-haltigen Fällungsreagenzien bei pH 6 dargestellt wurden, werden Kupfergehalte von 62–63 mol-% gemessen. Die Zinkgehalte liegen einheitlich bei 26 mol-%. Die Bildung der Kupferamin-Komplexe wurde in der Synthese mit  $(NH_4)_2CO_3$  bei pH 6 kaum beobachtet. Die Aluminiumanteile zeigen in der Fällung mit  $K_2CO_3$  mit 10,5–11,0 mol-% etwas geringere Werte als bei den anderen Fällungsreagenzien mit Werten von 11,3–12,5 mol-%. Diese Beobachtung wird bei den Metallgehalten der Katalysatoren aus der Synthese bei pH 7 nicht gemacht. Die Fällung mit Kaliumcarbonat bei pH 7 ergibt Katalysatoren mit ähnlicher Metallzusammensetzung wie die Fällung mit anderen Carbonat-haltigen Reagenzien. Die Metallzusammensetzung der kalzinierten Precursor in der Fällung bei pH 7 ist nahe am eingesetzten Verhältnis von Kupfer:Zink:Aluminium von 60:30:10.

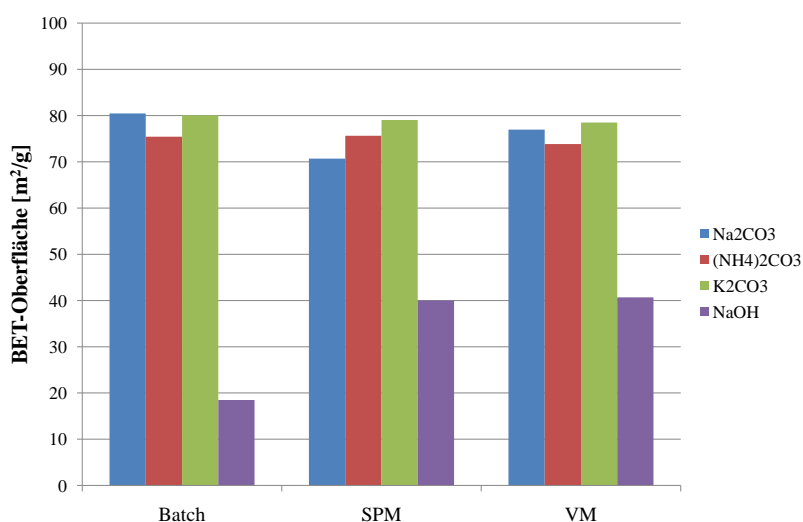


**Abbildung 4.43:** Einfluss des Fällungsmittels auf Metallgehalte der Katalysatorvorstufen - Schlitzplattenmischer/pH 6

Bei der Fällung mit Natriumhydroxid weichen die Werte mit 70 bzw. 71 mol-% für Kupfer deutlich von den Werten ab, die mit den Carbonat-haltigen Fällungsmitteln erzielt werden. Bei der Verwendung von Carbonaten bilden sich im Reaktionsmedium neben  $CO_3^{2-}$ -Ionen auch  $OH^-$ -Ionen und als Fällungsprodukt entsteht eine Mischung verschiedener Hydroxycarbonate. Durch die Abwesenheit der  $CO_3^{2-}$ -Ionen liegt mit dem alleinigen Vorhandensein von  $OH^-$ -Ionen ein völlig anderes chemisches Reaktionssystem vor. Es können sich nur Hydroxidverbindungen bilden und nicht, wie in der Fällung mit Carbonat-Spezies, Hydroxycarbonate. In der Suspension kann keine Nachfällung der Zinkionen mit Carbonat-Ionen, wie in den Gleichungen 4.2–4.6 dargestellt, stattfinden. Das entstehende Präzipitat stellt eine Mischung aus Gerhardt, den Hydroxidverbindungen der eingesetzten Metalle und Kupferoxid dar.

Das amphotere Zinkhydroxid ist bei einem leicht sauren pH-Wert von 6 während der Fällung und Alterung leichter löslich als Aluminiumhydroxid oder das nur in stärker sauren Medien lösliche Kupferhydroxid [57, 138]. Aufgrund der höheren Löslichkeit des Zinkhydroxids wird Zink aus dem Fällungsprodukt stärker ausgewaschen und bedingt dadurch die erhöhten Kupfergehalte in den bei pH 6 mit Natriumhydroxid gefällten Katalysatorvorstufen.

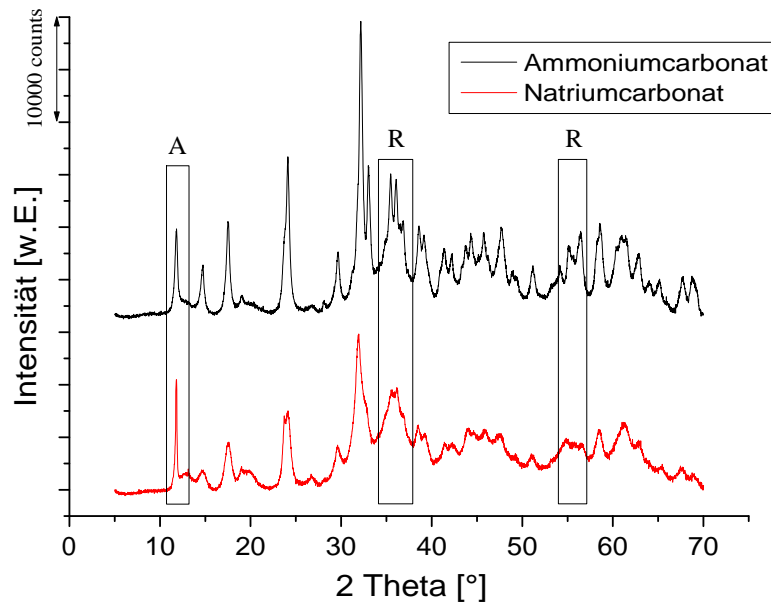
Die Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption nach der BET-Methode zeigen (Abbildung 4.44), dass mit den Fällungsreagenzien Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat Precursor mit sehr ähnlicher Oberfläche dargestellt werden können. In der Synthese mit Carbonat-haltigen Verbindungen ist kein klarer Trend in der Entwicklung der BET-Oberflächen abhängig vom Fällungsreagenz zu sehen. Mit Oberflächen im Bereich von 71–81  $m^2/g$  liefert die Fällung mit Ammonium- oder Kaliumcarbonat im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbare Oberflächen, wie die Fällung mit dem konventionell eingesetzten Natriumcarbonat.



**Abbildung 4.44:** BET-Oberflächen in Abhängigkeit des eingesetzten Fällungsreagenzes bei pH-Wert 6

In den Synthesen mit Natriumhydroxid als Fällungsreagenz werden deutlich geringere BET-Oberflächen als mit den Carbonat-haltigen Fällungsmitteln erzielt. Mit einer Oberfläche von 18  $m^2/g$  im Batch-Verfahren wird der geringste Wert erzielt. Oberflächen von 40 bzw. 41  $m^2/g$  in Schlitzplattenmischer und Ventilmischer bringen eine starke Vergrößerung der BET-Oberflächen in den Mikromischern. Der stärkste Einfluss auf die BET-Oberfläche wird jedoch durch die Dauer der Alterungsphase bestimmt. Nach einer Alterung von zwei Stunden in der Mutterlauge werden durchwegs die höchsten Werte für die Oberflächen der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide erreicht. Im Verlauf der Alterung steigen die BET-Oberflächen teilweise 30 % bis maximal 50 %.

Der Einfluss der eingesetzten Fällungsreagenzien auf die Phasenzusammensetzung der Precursor wird in den folgenden Abbildungen 4.45 und 4.46 diskutiert. Die Synthese mit Ammoniumcarbonat liefert Hydroxycarbonate mit höherer Kristallinität und schärfer ausgeprägten Reflexen, insbesondere der Rosasitphase.

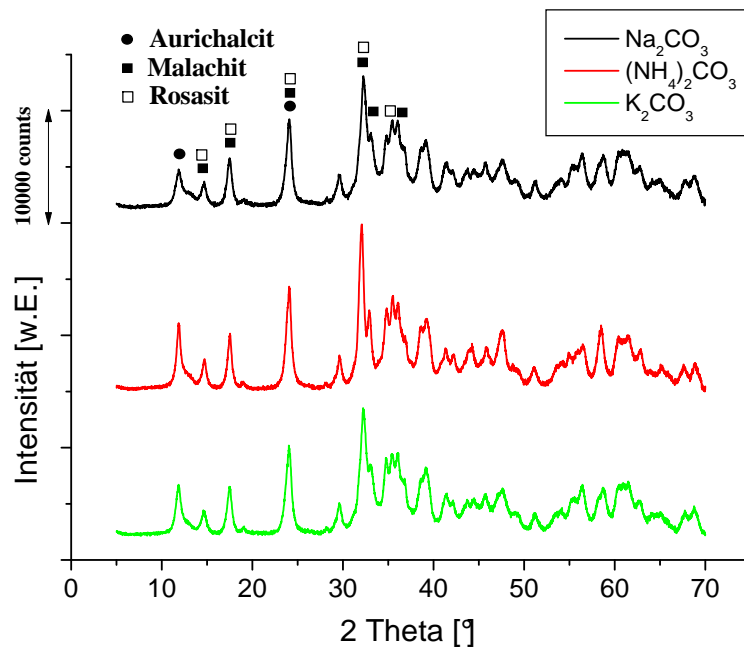


**Abbildung 4.45:** XRD-Profil der Precursor - Vergleich von Natrium- und Ammoniumcarbonat - Batch/pH 7/2 h

Neben der allgemein deutlich höheren Kristallinität des Precursors aus der Fällung mit Ammoniumcarbonat, sind vor allem auch die für die spätere katalytische Aktivität der Precursor in der Methanolsynthese gewünschten Phasen von Malachit und Rosasit bzw. die unerwünschte Aurichalcitphase sehr unterschiedlich ausgeprägt. Frühere Untersuchungen haben ergeben, dass  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren, deren Precursor zu großen Teilen aus Malachit und Rosasit bestehen, in der Methanolsynthese eine wesentlich höhere katalytische Aktivität als Katalysatoren, die aus Vorstufen mit hohem Aurichalcitanteil entstanden sind, zeigen [8, 157].

In der Synthese mit Natriumcarbonat ist der Reflex für die Aurichalcitphase bei  $2\Theta = 13^\circ$  viel intensiver im Vergleich zu den Signalen von Malachit und Rosasit. In den Hydroxycarbonaten aus der Fällung mit Ammoniumcarbonat ist die Aurichalcitphase schwächer ausgebildet. Besonders deutlich sind dagegen die Reflexe von Rosasit bei  $2\Theta = 34-38^\circ$  und  $2\Theta = 55^\circ$  sowie von Malachit bei  $2\Theta = 32^\circ$  ausgeprägt. Allgemein sind die Reflexe der Profile der mit Ammoniumcarbonat dargestellten Precursor schärfer und stärker ausgeprägt als diejenigen aus der Fällung mit Natriumcarbonat.

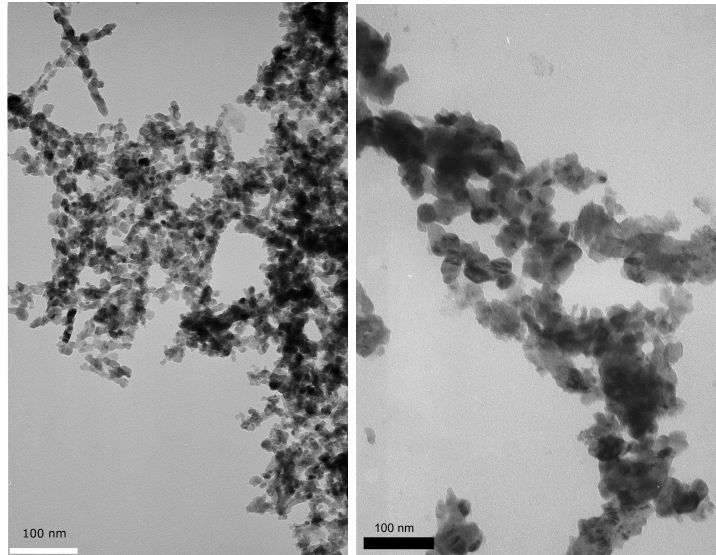
In der Synthese bei pH-Wert 6 im Schlitzplattenmischer werden in dem mit Ammoniumcarbonat dargestellten Precursor die geringsten amorphen Anteile und gut ausgeprägte Reflexe von Malachit und Rosasit gefunden (Abbildung 4.46). Die XRD-Profile der mit Natrium- und Kaliumcarbonat synthetisierten Precursor zeigen sehr ähnlich ausgeprägte Kristallstrukturen. Die Fällung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  weist etwas stärker ausgeprägte Reflexe für die Kristallphase Aurichalcit auf, insbesondere beim Reflex bei  $2\Theta = 13^\circ$ .



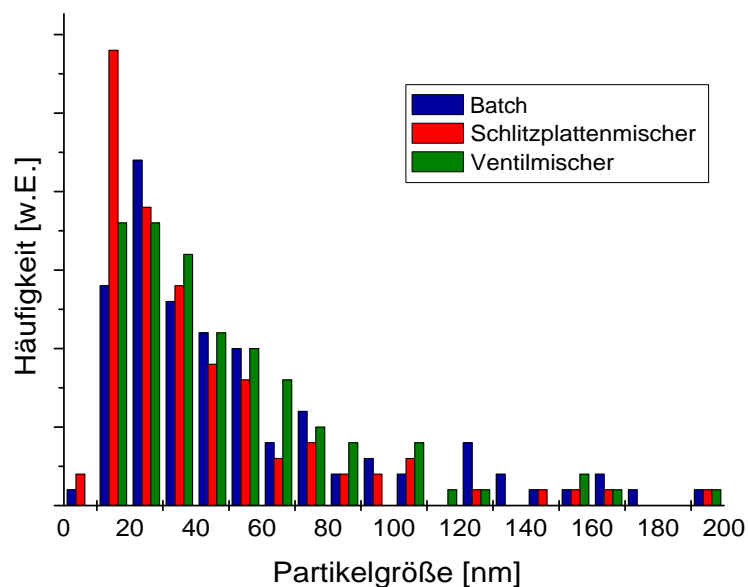
**Abbildung 4.46:** XRD-Profile der Precursor - Vergleich von Carbonatspezies - Schlitzplattenmischer/pH 6/0 h

In den Katalysatorvorstufen aus der Syntheserieihe mit Natriumhydroxid werden Reflexe der Kristallphasen von Gerhardtit, Kupfer-, Zink- und Aluminiumhydroxid sowie Kupferoxid erhalten, wie in den Kapiteln 4.1.1 - 4.3.2 ausführlich diskutiert wurde. Die XRD-Profile der mit Natriumhydroxid gefällten Precursor unterscheiden sich also deutlich von den XRD-Profilen der mit Carbonat-haltigen Fällungsmittel dargestellten Proben. In den mit Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat synthetisierten Precursor bilden sich die charakteristischen Kristallphasen der Hydroxycarbonate (Tabelle 2.2), welche völlig andere XRD-Profile als Hydroxide und Oxide ergeben. Aufgrund dieser grundlegenden Verschiedenheit, wird eine vergleichende Diskussion der XRD-Profile von Hydroxycarbonat- bzw. Hydroxid-Precursor als nicht sinnvoll erachtet.

Mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird der Einfluss der eingesetzten Fällungsreagenzien auf die Morphologie und Größenverteilung der erhaltenen Partikel untersucht. Besonders in der Partikelgrößenverteilung zeigen sich bei den  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxiden zwischen den Carbonat-haltigen Fällungsmitteln und Natriumhydroxid Unterschiede.



**Abbildung 4.47:** TEM-Aufnahmen der kalzinierten Precursor synthetisiert mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (links) und  $\text{NaOH}$  (rechts) - Ventilmischer/pH 6/2 h



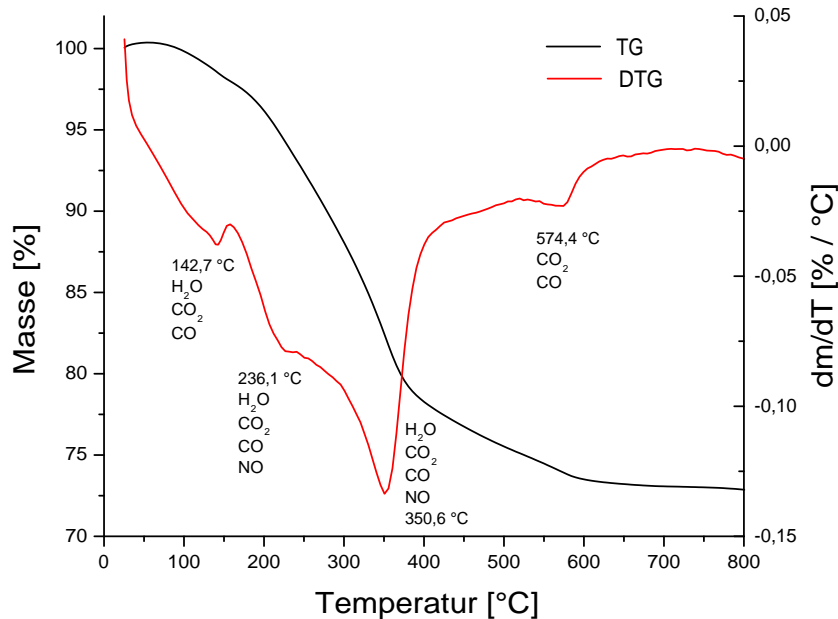
**Abbildung 4.48:** Partikelgrößenverteilung der kalzinierten Precursor nach Syntheseroute -  $\text{NaOH}$ /pH 6/2 h

Innerhalb der Syntheserieihe mit den Carbonat-haltigen Fällungsmitteln Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in der Morphologie und Partikelgröße der erhaltenen Precursor. Alle Proben enthalten ovale und runde Partikel mit mittleren Größen von 7 - 9 nm (Abbildung 4.39 und 4.40). Im Folgenden wird beispielhaft für einen mit Carbonat-Spezies gefällten Precursor, der im Ventilmischer bei pH-Wert 6 mit  $K_2CO_3$  synthetisierte Precursor mit der entsprechenden  $NaOH$ -Probe verglichen (Abbildung 4.47).

Der mit Natriumhydroxid gefällte Precursor besteht augenscheinlich aus wesentlich größeren Partikeln, als die mit Kaliumcarbonat gefällte Vergleichsprobe. Die Auswertung der Partikelgrößenverteilung aus den TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.48) ergibt für die Synthese mit  $NaOH$  im Batch-Verfahren eine mittlere Partikelgröße von 54 nm. Im Schlitzplattenmischer und im Ventilmischer werden mit 42 nm bzw. 49 nm etwas kleinere Partikel erhalten. In der Fällungsreaktion mit Natriumhydroxid werden also Partikel erhalten, die durchschnittlich um den Faktor 6 - 7 größer als Mischoxid-Partikel aus der Synthese mit Carbonat-haltigen Reagenzien sind. Betrachtet man die Maxima der erhaltenen Partikelgrößen, so erhält man in der Fällung mit  $NaOH$  Werte von ca. 200 nm, die etwa um den Faktor 10 über den in der Fällung mit Carbonat-Spezies erhaltenen Werten von 19 nm liegen (Abbildung 4.40). Daraus folgt, dass die Partikelgrößen in der  $NaOH$ -Synthese über einen weiteren Bereich streuen. Die Morphologie der mit Natriumhydroxid gefällten Partikel ist sehr uneinheitlich. Es werden große unförmige Partikel sowie kleinere Partikel mit runder bzw. ovaler Form in den TEM-Aufnahmen gefunden.

Aus den Ergebnissen des Vergleichs der TEM-Aufnahmen von  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxiden, die mit Carbonat-Spezies und Natriumhydroxid gefällt wurden, und den Ergebnissen der TEM-Aufnahmen in Abhängigkeit der eingesetzten Syntheseroute (Kapitel 4.4) wird deutlich, dass die Wahl des Fällungsmittels einen wesentlichen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung und Morphologie der Precursor hat. Der Einfluss des Fällungsreagenzes ist offensichtlich höher zu bewerten als der Einfluss der Syntheseroute. Sowohl bei der Fällung der Precursor mit den Carbonat-haltigen Reagenzien (Abbildung 4.40) als auch in der Fällung mit Natriumhydroxid (Abbildung 4.48) zeigen die Partikelgrößenverteilungen keinen eindeutigen Einfluss der eingesetzten Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“. Mit Partikelgrößen von bis zu 200 nm werden aber mit Natriumhydroxid bedeutend größere Partikel als in der Reaktion mit  $CO_3^{2-}$ -haltigen Reagenzien mit maximalen Partikelgrößen von 19 nm erhalten.

Zur Beurteilung der Auswirkungen der verschiedenen, in der Synthese der Precursor eingesetzten Fällungsmittel auf die Zusammensetzung der Precursor und die thermische Stabilität bzw. das Zersetzungsverhalten der Katalysatorvorstufen werden die Precursor einer thermischen Analyse unterzogen. Die Einflüsse der Fällungsreagenzien Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid werden anhand der Proben erläutert, die im Schlitzplattenmischer bei pH-Wert 6 dargestellt und für zwei Stunden gealtert wurden.

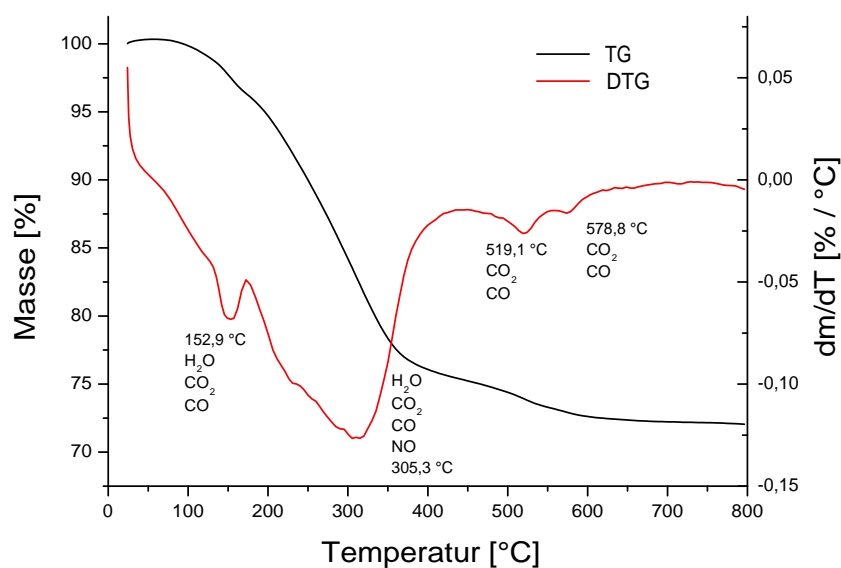


**Abbildung 4.49:** Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $Na_2CO_3$

Die thermische Zersetzung des mit Natriumcarbonat gefällten Precursors (Abbildung 4.49) findet ähnlich zu den aus der Literatur bekannten Ergebnissen in drei Schritten statt [112]. Bei einer Temperatur von etwa 143°C tritt der erste Massenverlust von 2,5 % mit einer Freisetzung von Kristallwasser und schwach adsorbiertem Kohlendioxid auf. Der zweite, mit 20 % deutlich größere Massenverlust über einen breiten Temperaturbereich von 250-350°C wird hauptsächlich durch die Zersetzung der Hydroxycarbonate sowie von Nitraten, die sich nach dem Waschprozess noch im Katalysator befinden, verursacht. Im Massenspektrometer werden freigesetztes Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Stickoxide detektiert. Die Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate HT- $CO_3$  mit einem Massenverlust von 1,9 % bei 574°C bildet den dritten Zersetzungsschritt. Der Nachweis von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid im Massenspektrometer belegt die thermische Zersetzung einer Carbonat-Spezies.

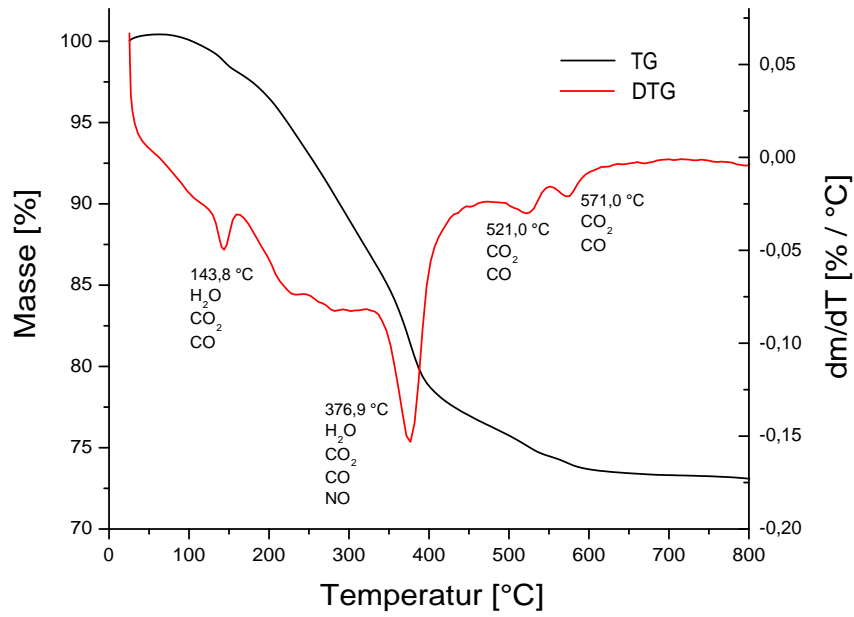


Das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung des mit Ammoniumcarbonat gefällten Precursors (Abbildung 4.50) zeigt große Ähnlichkeit zu dem mit Natriumcarbonat gefällten Precursor. Allerdings findet der zweite Massenverlust über einen breiteren Temperaturbereich von 200-350°C statt. Der erste Massenverlust von 3 %, verursacht von Kristallwasser und schwach adsorbiertem Kohlendioxid, findet mit einer Temperatur von 153°C etwa 10°C über dem ersten Zerfall des  $Na_2CO_3$ -Precursors statt. Der zweite Massenverlust von ca. 21 % erfolgt unter Abspaltung von  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $NO_x$  langsam über einen Temperaturbereich von 200-350°C. In diesem Bereich zersetzen sich die Hydroxycarbonate sowie Ammonium- und Nitratreste, die beim Waschen des Präziptats nicht vollständig entfernt werden konnten. Bei 519°C und 578°C bewirkt die Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate den dritten und vierten Massenverlust mit 1,4 bzw. 0,8 %. Im Gegensatz zum einstufigen Massenverlust bei der Zersetzung der HT- $CO_3$  im mit  $Na_2CO_3$  synthetisierten Precursor (Abbildung 4.49) weist der zweistufige Massenverlust in der Zersetzung der mit  $(NH_4)_2CO_3$  dargestellten Probe auf die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Hochtemperatur-Carbonate mit verschiedenen Zersetzungstemperaturen im Precursor hin.

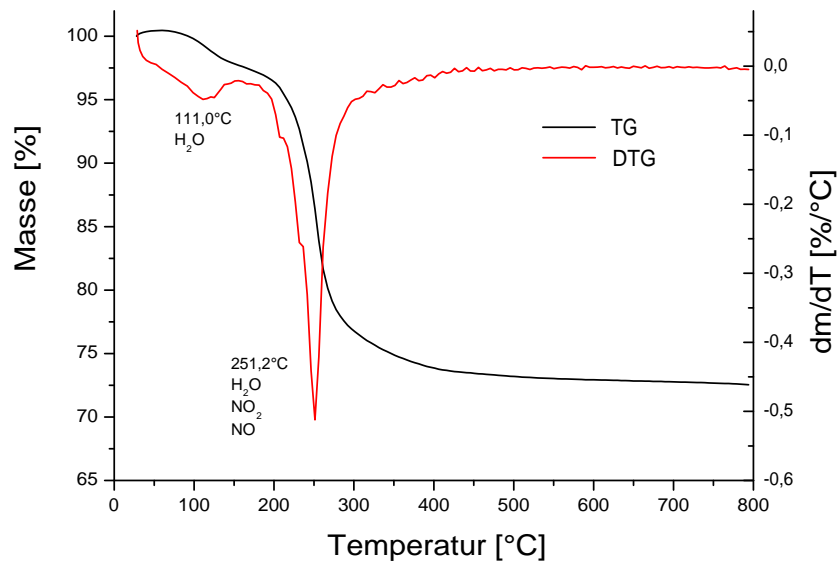


**Abbildung 4.50:** Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $(NH_4)_2CO_3$

Die Resultate der thermischen Analyse der mit  $K_2CO_3$  dargestellten Precursor zeigen ein Erscheinungsbild (Abbildung 4.51), das zwischen dem Ergebnis der mit  $Na_2CO_3$  bzw. mit  $(NH_4)_2CO_3$  gefällten Katalysatorvorstufen liegt. Der erste Massenverlust von 2,5 % wird durch die Freisetzung von Kristallwasser und Kohlendioxid aus den Hydroxycarbonaten erhalten. Mit einer Freisetzungstemperatur von 143°C liegt er exakt bei der gleichen Temperatur wie der erste Massenverlust des  $Na_2CO_3$ -Precursors.



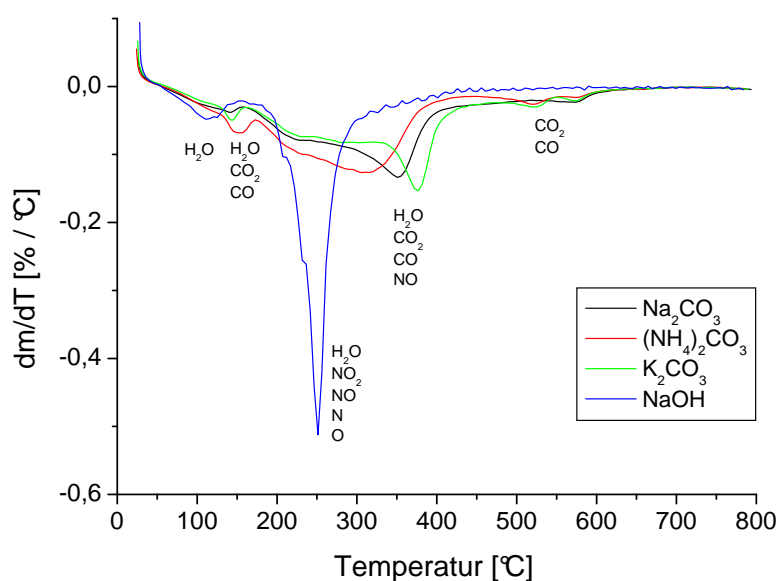
**Abbildung 4.51:** Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $K_2CO_3$



**Abbildung 4.52:** Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $NaOH$

Der nächste scharfe Massenverlust in der Zersetzung der  $K_2CO_3$ -Proben von 20 % bei 376°C besteht hauptsächlich aus den Zersetzungsprodukten  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $NO_x$ . Bei dieser Temperatur zersetzen sich die Hydroxyhydroxycarbonate Aurichalcit, Malachit und Rosasit und verursachen den gesamten Massenverlust. Die Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate tritt vergleichbar zum  $(NH_4)_2CO_3$ -Precursor in zwei Stufen auf. Die Massenverluste von 1,6 und 1,0 % bei 521°C und 571°C sind nahezu identisch zur Zersetzung der HT- $CO_3$  im mit Ammoniumcarbonat dargestellten Precursor (Abbildung 4.50) und belegen die Anwesenheit von zwei verschiedenen HT- $CO_3$ -Spezies im Precursor.

Die thermische Zersetzung der mit Natriumhydroxid gefällten Precursor (Abbildung 4.52) weist augenscheinlich Unterschiede im Vergleich zu den bisher erhaltenen Ergebnisse der mit Natrium-, Ammonium- oder Kaliumcarbonat gefällten Precursor auf. Es treten nur zwei Massenverluste mit 2,4 und 22,4 % bei Temperaturen von 111°C und 251°C auf. Beim ersten Massenverlust wird adsorbiertes und leicht gebundenes Kristallwasser freigesetzt. Bei einer Temperatur von 251°C zersetzen sich die im Precursor enthaltenen Hydroxide von Aluminium, Kupfer und Zink sowie vorhandenes Gerhardtit  $Cu_2NO_3(OH)_3$  unter Abspaltung von  $H_2O$ ,  $O_2$  und  $NO_x$  und bilden die entsprechenden Oxide von Kupfer, Zink und Aluminium [141].



**Abbildung 4.53:** Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h

In der allgemeinen Bewertung des Zersetzungsverhaltens der Precursor muss wie bei den Ergebnissen der Pulverröntgendiffraktometrie und TEM-Aufnahmen zwischen den Katalysatorvorstufen aus der Fällung mit den Carbonat-haltigen Fällungsmitteln Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat und der Fällungsreaktion mit Natriumhydroxid unterschieden werden.

In Abbildung 4.53 sind die thermischen Analysen von Precursorproben aus der Synthese mit den vier eingesetzten Fällungsmitteln dargestellt. Die thermische Zersetzung der Precursor, die mit  $\text{CO}_3^{2-}$ -haltigen Reagenzien gefällt wurden, verläuft sehr ähnlich. Der erste Massenverlust tritt in einem Temperaturbereich von 140-150°C auf und ist mit der Abgabe von Kristallwasser und adsorbiertem Kohlendioxid aus der Probe verbunden. Beim  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Precursor ist der Massenverlust leicht zu höherer Temperatur verschoben und verläuft über einen breiteren Bereich als bei  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Der zweite Massenverlust bei der Zersetzung der Hydroxycarbonate und Nitrate gestaltet sich bei den mit  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen gefällten Katalysatorvorstufen unterschiedlich. Während die Katalysatorvorstufen, die mit Natrium- und Kaliumcarbonat synthetisiert wurden, bei 350° bzw. 370° den Massenverlust in einer gut definierten Bande zeigen, erfolgt der Massenverlust des Precursor aus der  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Fällung über einen breiten Temperaturbereich. Die Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate wiederum verläuft bei den Katalysatorvorstufen aus der Fällung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit einer zweistufigen Zersetzung bei 520°C bzw. 570-580°C sehr ähnlich und weist auf die Anwesenheit zweier verschiedener HT- $\text{CO}_3$ -Spezies im Precursor hin. Die thermische Analyse des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Precursors ergibt bei 574°C nur einen Massenverlust für die Zersetzung der Hochtemperaturcarbonate.

In der thermischen Zersetzung der mit Natriumhydroxid gefällten Precursor wird zwar insgesamt im Verhältnis zu den Carbonat-Precursor ein vergleichbarer Massenverlust erhalten, jedoch findet dieser in nur zwei Stufen statt. Besonders auffällig dabei ist, dass der Hauptmassenverlust mit einer sehr scharfen Bande in einem Temperaturbereich von 250-260°C erfolgt. Die Zersetzung der Hydroxide von Aluminium, Kupfer und Zink sowie Gerhardtit  $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  läuft also innerhalb weniger Grad Celsius ab [141].

In den Ergebnissen der Mikroanalytik werden für die Precursor, deren thermische Analysen in den Abbildungen 4.49-4.53 dargestellt sind, vergleichbare Restgehalte an Kohlenstoff gefunden. Die Kohlenstoffgehalte liegen bei 1,03 wt.-% in der Synthese mit Natriumcarbonat bzw. bei 0,9 und 0,8 wt.-% für die Synthesen mit Ammonium- bzw. Kaliumcarbonat. Für die entsprechenden Precursor werden in der thermogravimetrischen Untersuchung bei der Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate Massenverluste von 1,9 wt.-% ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 2,2 wt.-% ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) und 2,6 wt.-% ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) erhalten. Daraus wird deutlich, dass aus den in der Elementaranalytik gefundenen Restgehalten an Kohlenstoff keine Rückschlüsse auf die im Precursor vorhandenen Hochtemperatur-Carbonate, deren Zersetzung in der Thermogravimetrie bestimmt wird, möglich sind. In den Katalysatorvorstufen aus der Fällung mit Natriumcarbonat, die nach den Ergebnissen der Mikroanalytik die höchsten Kohlenstoffgehalte zeigen, wird in der thermischen Analyse der geringste Massenverlust bei der Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate bei einer Temperatur von 574°C gemessen.

Die Ergebnisse der Mikroanalytik ermöglichen für die Precursor aus der Synthese mit den verschiedenen Fällungsreagenzien keine Aussage über die spätere katalytische Aktivität in der

Methanolsynthese anhand der gefundenen Restgehalte für Kohlenstoff. Ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Alkalimetallen und Kohlenstoff kann nicht belegt werden. In der Fällung mit Ammoniumcarbonat werden keine höheren Restgehalte an Kohlenstoff als in den Fällungen mit Natrium- oder Kaliumcarbonat gefunden.

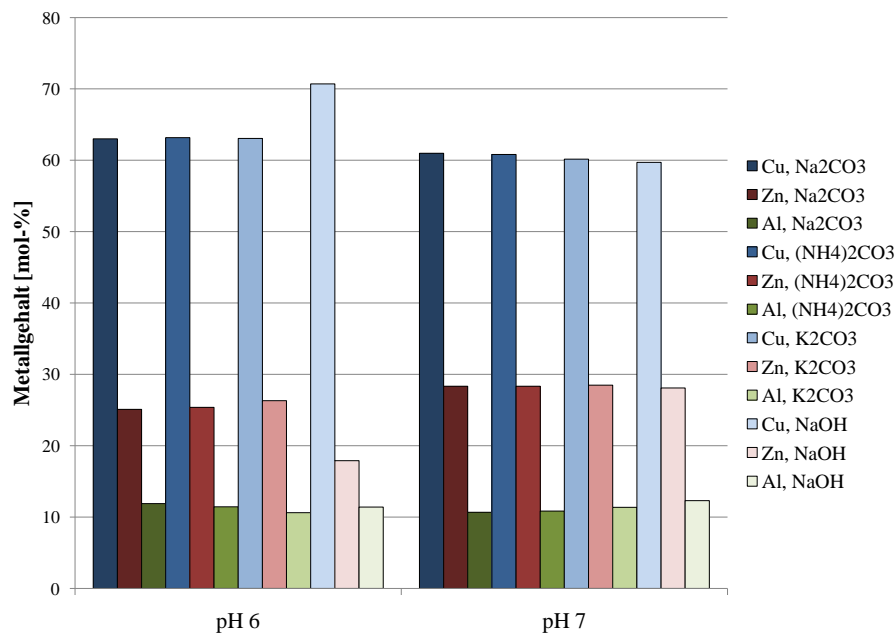
In der Betrachtung der Restgehalte der Alkalimetalle Natrium und Kalium in den Precursor-materialien für die Synthesen mit verschiedenen Fällungsmitteln über die Alterungsdauern von keiner, einer und zwei Stunden kann die Tendenz beobachtet werden, dass mit zunehmender Alterungsdauer geringere Restgehalte der Metalle in den Proben gefunden werden. Dabei handelt sich um keinen linearen Trend, jedoch werden die geringsten Rückstände an Alkalimetall meist in den für zwei Stunden gealterten  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Systemen gemessen. Dieser Effekt kann mit der längeren Zeitspanne erklärt werden, die der gefällte Precursor nach der Reaktion zur Alterung in der Mutterlauge bewahrt wird. In der Mutterlauge laufen Reorganisationsprozesse im gefällten Produkt ab, die unter Auflösung, Ionenaustausch und Rekristallisation zum Ausgleich möglicher Fehlstellen im Kristall führen. Dadurch werden mitgefällte Alkalimetalle aus dem Präzipitat zurück in Lösung überführt und im Waschprozess aus dem System entfernt.

Im Allgemeinen haben die Fällungsmittel Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid keinen Einfluss auf die Restgehalte von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Die Menge an Rückständen im Katalysatormaterial wird hauptsächlich durch den Wasch- und Kalzinierungsprozess und nicht durch die Wahl des Fällungsreagenz bestimmt. In diesen Prozessschritten werden nicht gefällte Edukte und Nebenprodukte ausgewaschen bzw. als Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und in Form von Stickoxiden aus dem Katalysatormaterial entfernt.

Aus den dargestellten Ergebnissen wird deutlich, dass die Wahl des Fällungsmittels in der Synthese der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide und ihrer Precursor entscheidend die Zusammensetzung des chemischen Systems beeinflusst. Grundlegend muss man zwischen der Reaktion mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln wie Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat und der Reaktion mit Natriumhydroxid unterscheiden. Innerhalb der Fällung mit Carbonat-Spezies werden Precursor mit ähnlichen Eigenschaften im Bereich der Metallzusammensetzung, BET-Oberflächen und TG-Analysen erhalten. Die Synthese der Precursor mit den alternativen Fällungsmitteln  $(NH_4)_2CO_3$  und  $K_2CO_3$  liefert Materialien mit höherer Kristallinität und stärkerer Ausbildung der Kristallphasen Malachit und Rosasit, welchen eine hohe katalytische Aktivität in der Methanolsynthese zugesprochen wird. In der Fällung mit Natriumhydroxid werden Precursor mit abweichenden Metallverhältnissen und deutlich geringeren BET-Oberflächen erhalten. Die Zusammensetzung der Kristallphasen und das thermische Zersetzungsverhalten unterscheiden sich aufgrund der anderen chemischen Zusammensetzung stark von den Ergebnissen der Hydroxycarbonatprecursor.

## 4.6 Einfluss des pH-Wertes

Die Synthese der Hydroxycarbonatprecursor in den neuartigen, kontinuierlich betriebenen mikroverfahrenstechnischen Anlagen mit Schlitzplattenmischer und Ventilmischer sowie im klassischen Batch-Verfahren erfolgte bei verschiedenen pH-Werten (Kapitel 4.1.1 - 4.3.2). In früheren Studien wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die katalytische Aktivität untersucht und Syntheseparameter im pH-Bereich von 6 - 7 und Temperaturen von ca. 65°C als Optimum erhalten [8]. Diese Ergebnisse wurden in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen und die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Synthese der Precursor in Mikroreaktoren untersucht.

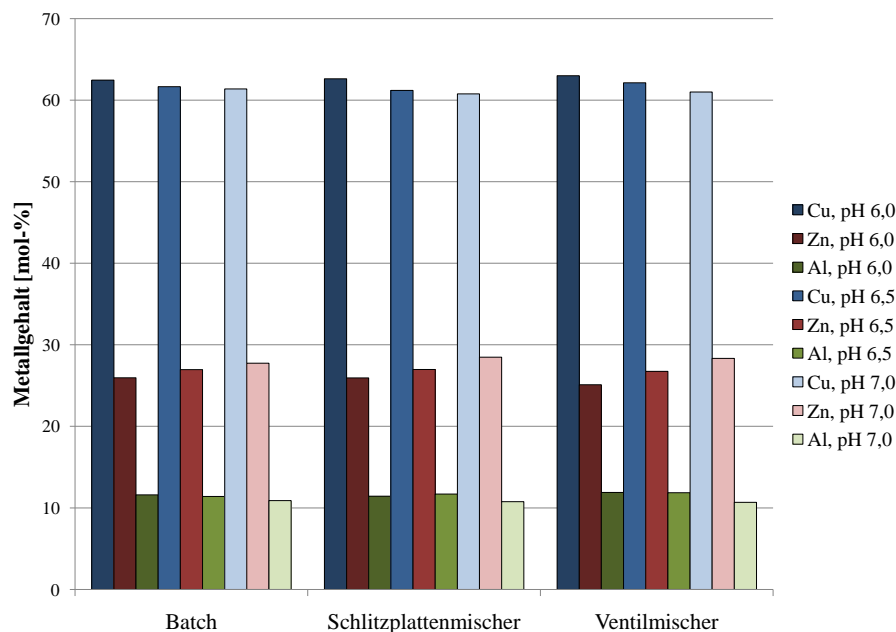


**Abbildung 4.54:** Metallgehalte der Precursor nach Fällungsmittel in Abhängigkeit des pH-Wertes - Ventilmischer/2 h

Die erhaltenen Metallanteile von Kupfer, Zink und Aluminium in den  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxiden, die in ICP-OES-Messungen ermittelt wurden, sind in Abbildung 4.54 für pH-Wert 6 und 7 dargestellt. Der Anteil von Kupfer liegt bei einem sauren pH-Wert von 6 für alle mit  $CO_3^{2-}$ -Spezies gefällten Proben mit einem Wert von 63 mol-% über dem Kupferanteil bei neutralem pH-Wert mit 60-61 mol-%. Mit 25-26 mol-% Zink in den Precursorproben für die Fällung bei pH 6 liegen die Werte etwa 3 mol-% unter den in der Fällung bei pH 7 erhaltenen Zinkgehalten von 28 mol-%. Die Aluminiumgehalte liegen unabhängig vom pH-Wert in der Fällungsreaktion bei 11-12 mol-%. Der Unterschied der Aluminiumgehalte bei den verschiedenen pH-Werten kann vernachlässigt werden und somit ein Einfluss des pH-Werts auf den Aluminiumgehalt nicht festgestellt werden.

In der Synthese der Precursor bei pH 7 wird ein molares Verhältnis von Kupfer:Zink:Aluminium von 60:28:12 gefunden, welches somit leicht vom eingesetzten Verhältnis von 60:30:10 abweicht. Bei der Fällung mit pH 6 weicht das Ergebnis mit einem Metallverhältnis von 63:25,5:11,5 für  $Cu:Zn:Al$  etwas vom erwarteten Ergebnis von 62:28:10 ab, das nach den Ergebnissen von *Spencer et al.* in Kapitel 4.1 vorausberechnet wurde [155].

Mit einem Metallverhältnis von Kupfer:Zink:Aluminium von 60:28:12 wird in der Fällung mit Natriumhydroxid bei pH-Wert 7 das selbe Ergebnis wie in den Fällungsreaktionen mit den  $CO_3^{2-}$ -haltigen Fällungsmitteln erhalten. In der Synthese bei pH 6 mit  $NaOH$  jedoch weicht das  $Cu:Zn:Al$ -Verhältnis mit 71:18:11 deutlich ab. Wie in den Abschnitten 4.4 und 4.5 bei der Interpretation der Metallgehalte bereits ausgeführt wurde, wird diese Abweichung einerseits auf das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der gefällten Hydroxide von Kupfer, Zink und Aluminium zurückgeführt [57, 138]. Im Waschprozess wird insbesondere das bei leicht saurem pH-Wert leicht lösliche, amphotere Zinkhydroxid aus dem Katalysatorsystem entfernt. Andererseits wird das gefundene Metallverhältnis durch die Abwesenheit der  $CO_3^{2-}$ -Ionen dahingehend beeinflusst, dass nach der anfänglichen Ausfällung von Kupferhydroxid eine Nachfällung von Zink in Form von Hydroxycarbonaten (Gleichung 4.2 - 4.6) nicht möglich ist.

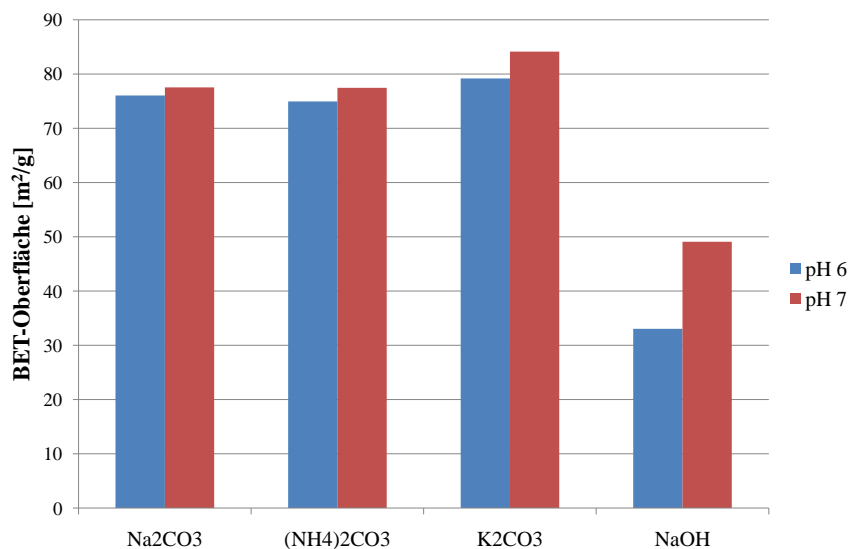


**Abbildung 4.55:** Metallgehalte der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes -  $Na_2CO_3/2\text{ h}$

Der Einfluss des pH-Wertes in der Synthese auf die Zusammensetzung der Metallanteile im Precursor ist in den Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ gleich stark ausgeprägt (Abbildung 4.55). Der Verlauf des Kupferanteils im Precursor

über die pH-Werte 6,0 und 6,5 sowie 7,0 zeigt deutlich den Trend des verstärkten Einbaus von Kupfer in das Fällungsprodukt bei sinkenden pH-Werten. Der Zinkanteil im Präzipitat nimmt dagegen mit sinkenden pH-Werten ab. Der Aluminiumgehalt im Precursor beträgt unabhängig vom pH-Wert um die 11 *mol*-%. Deutlich zu erkennen ist auch, dass sich die Metallzusammensetzung der *CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Mischoxide in Richtung eines neutralen pH-Wertes in der Fällung an das eingesetzte Verhältnis von Kuper:Zink:Aluminium von 60:30:10 annähert.

Die Ergebnisse der Stickstoff-Physisorptionsmessungen zeigen unabhängig vom Fällungsreagenz für die Precursor aus der Synthese bei einem neutralen pH-Wert von 7 größere massenspezifische BET-Oberflächen als in der Synthese bei einem sauren pH-Wert von 6. In der Synthese mit den Carbonat-haltigen Fällungsmitteln Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat fällt die Zunahme der BET-Oberfläche bei steigendem pH-Wert um 2-4 *m*<sup>2</sup>/*g* im Vergleich zur Fällung mit Natriumhydroxid mit einer Zunahme der BET-Oberfläche um 16 *m*<sup>2</sup>/*g* wesentlich geringer aus.



**Abbildung 4.56:** BET-Oberflächen der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes während der Synthese

Die über Alterungsdauer und Syntheseroute gemittelten BET-Oberflächen der Precursor aus der Synthese mit *CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>*-haltigen Fällungsmitteln ergeben Werte im Bereich von 75-84 *m*<sup>2</sup>/*g*. Dabei werden mit BET-Oberflächen von 79-84 *m*<sup>2</sup>/*g* in der Reaktion mit *K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* etwas höhere Oberflächen als mit *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* oder *(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* erhalten. In der Precursorsynthese mit Natriumhydroxid wird die stärkste Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom in der Synthese eingesetzten pH-Wert gemessen. Bei der Zunahme des pH-Wertes von pH 6 auf 7 steigt die mittlere BET-Oberfläche der Precursor von 33 auf 49 *m*<sup>2</sup>/*g* an.



Zur genaueren Untersuchung dieses Effektes, werden in Abbildung 4.57 die massenbezogenen BET-Oberflächen der Precursor aus Synthesen mit Natriumhydroxid bei pH-Werten von 6,0 und 7,0 sowie den Zwischenstufen 6,5 und 6,7 für die Synthese im Ventilmischer dargestellt. Wie bereits in den Kapiteln 4.1.1 - 4.3.2 und Abbildung 4.35 beschrieben, werden in dieser Synthesereihe für die Fällung mit *NaOH* die größten BET-Oberflächen im Vergleich zur Darstellung in Batch-Verfahren und Schlitzplattenmischer erzielt.

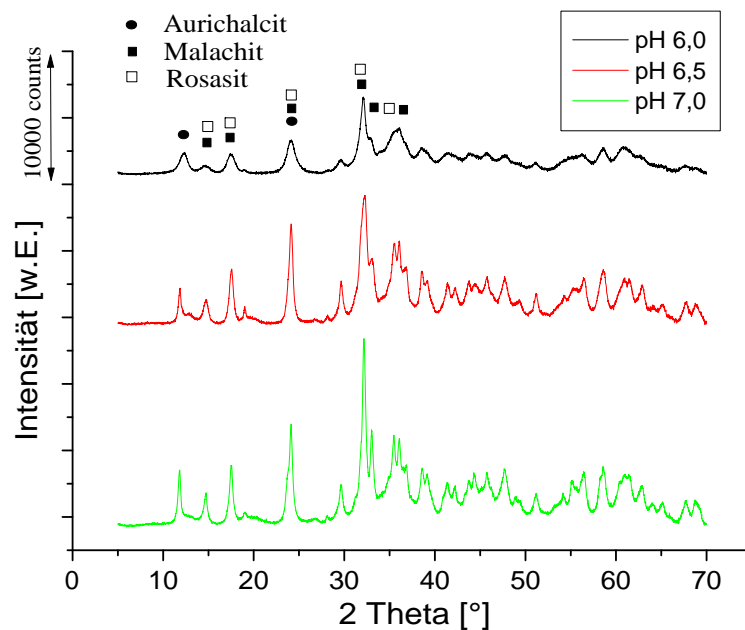


**Abbildung 4.57:** BET-Oberflächen der Precursor in Synthesen mit NaOH bei 4 pH-Werten im Ventilmischer

Aus Abbildung 4.57 wird offensichtlich, dass die BET-Oberfläche bei zunehmendem pH-Wert ansteigt. Ausgehend von BET-Oberflächen um die  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  in der Fällungsreaktion bei pH 6,0 steigen die BET-Oberflächen mit ansteigendem pH-Wert über Werte von  $43 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $51 \text{ m}^2/\text{g}$  bei pH-Wert 6,5 und 6,7 auf BET-Oberflächen von  $66 \text{ m}^2/\text{g}$  bei pH-Wert 7,0 an. Die ansteigende Entwicklung der BET-Oberflächen wird in der Synthese mit Natriumhydroxid im Ventilmischer in gleichem Maße für alle Alterungsdauern beobachtet. Unabhängig von der Alterung über keine, eine oder zwei Stunden steigt mit Zunahme des pH-Wertes die gemessene BET-Oberfläche der Precursor. Vergleichbar zum Verlauf einer Titrationskurve bei einer Säure-Base-Titration wird der größte Anstieg der BET-Oberfläche im Schritt vom leicht sauren pH-Wert 6,7 auf den neutralen pH 7,0 erzielt.

In den folgenden Abbildungen 4.58 - 4.60 sind die XRD-Profile der synthetisierten Precursor für die eingesetzten Fällungsmittel Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid in Abhängigkeit des pH-Wertes bei der Synthese dargestellt. Der pH-Wert spielt eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Kristallstrukturen in den Katalysatorvorstufen. Ein höherer bis neutraler pH-Wert bedingt einen hohen Grad an Kristallinität zusammen mit schärfer und

deutlicher ausgeprägten Malachit- und Rosasit-Strukturen in den Fällungsprodukten. Der pH-Wert während der Fällungsreaktion und dem Alterungsprozess beeinflusst die Zusammensetzung der Kristallphasen im Precursor, unabhängig ob Batch-Verfahren, Schlitzplattenmischer oder Ventilmischer eingesetzt wurden oder ob die Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaOH}$  durchgeführt wurde.

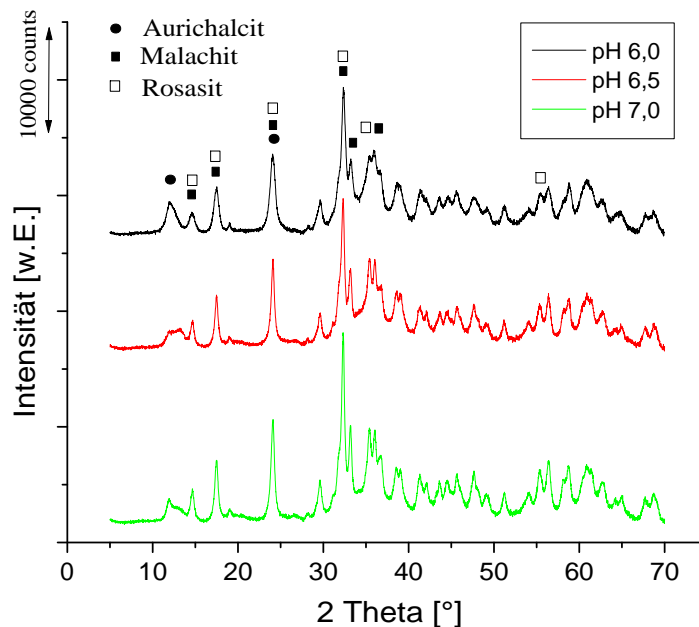


**Abbildung 4.58:** XRD-Profile der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes - Ventilmischer/2 h/ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Der Einfluss des pH-Wertes in der Fällungsreaktion wird in den XRD-Profilen der Precursor aus der Fällung mit Ammoniumcarbonat bei verschiedenen pH-Werten im Ventilmischer deutlich (Abbildung 4.58). Mit zunehmendem pH-Wert sind die Reflexe der Kristallphasen in den Hydroxycarbonaten wesentlich schärfer und intensiver ausgeprägt als bei niedrigen pH-Werten.

In den Katalysatorvorstufen aus der Synthese bei pH 7 sind die Kristallphasen Aurichalcit, Malachit und Rosasit mit den charakteristischen Reflexen bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$ ,  $2\Theta = 31,5^\circ$  und  $35,5^\circ$  sowie  $2\Theta = 32,5^\circ$  und  $34,5^\circ$  am besten zu erkennen. Die Intensität der Reflexe für die katalytisch weniger aktive Kristallphase Aurichalcit [125, 151] bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$  nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Die Ausprägung der Reflexe und damit der Anteil von Rosasit und Malachit im Precursor, die als hoch aktive Phasen in den späteren Katalysatoren gelten [27, 75], nimmt jedoch deutlich stärker zu. Die Phasen Malachit und Rosasit überwiegen anteilmäßig die Aurichalcitphase im Precursor.

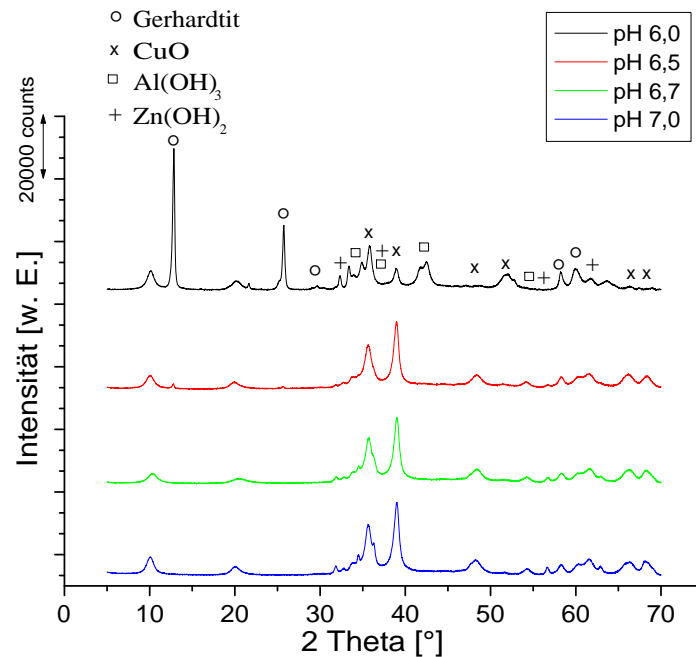
In der Synthese der Hydroxycarbonatprecursor mit Kaliumcarbonat wird ein ähnlicher Trend wie in der Fällung mit Ammoniumcarbonat erhalten (Abbildung 4.59). Je näher der pH-Wert in der Synthese an den neutralen pH 7 herankommt, desto intensiver und schärfer ausgebildet sind die Reflexe der Kristallphasen Malachit und Rosasit in den XRD-Profilen der Precursor. Abweichend von der Synthese mit  $(NH_4)_2CO_3$  ist jedoch zu bemerken, dass der Trend in der Synthese mit  $K_2CO_3$  weniger stark ausgeprägt ist. Als bedeutender Unterschied ist weiterhin zu bemerken, dass die charakteristischen Reflexe der Kristallphase Aurichalcit bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $24^\circ$  in der Synthesereihe mit  $K_2CO_3$  mit steigendem pH-Wert keine Zunahme ihrer Intensitäten zeigen. In der Fällung mit Kaliumcarbonat wird also mit steigendem pH-Wert eine verstärkte Ausbildung der erwünschten Kristallphasen Malachit und Rosasit ohne eine Zunahme der unerwünschten Aurichalcitphase erreicht.



**Abbildung 4.59:** XRD-Profil der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes - Ventilmischer/2 h/ $K_2CO_3$

Die XRD-Profil der Precursor, die im Batch-Verfahren mit Natriumhydroxid bei verschiedenen pH-Werten dargestellt wurden, zeigen ebenso einen Einfluss des pH-Wertes auf die Kristallphasen im Präzipitat (Abbildung 4.60). Das Fehlen der Reflexe der Hydroxycarbonat-Kristallphasen aufgrund der Abwesenheit von  $CO_3^{2-}$ -Ionen in der Synthese wurde bereits ausführlich in den Kapiteln 4.1 - 4.5 diskutiert. In der Synthese mit  $NaOH$  bei höheren pH-Werten werden in den XRD-Profilen der Precursor keine Reflexe der Kristallphase Gerhardtite ( $Cu_2NO_3(OH)_3$ ) bei  $2\Theta = 13^\circ$  und  $25^\circ$  mehr gefunden. Die Kupfernitrat-Verbindung wird maßgeblich für Sintervorgänge der Kupferpartikel im Katalysator und damit für geringe katalytische Aktivität in der Methanolsynthese verantwortlich gemacht [84, 148].

Die Reflexe der Hydroxide von Zink und Aluminium sowie von Kupferoxid zeigen nur geringe Veränderungen im Verlauf der pH-Stufen. Die Intensität der Reflexe von Kupferoxid bei  $2\Theta = 25^\circ$  und  $39^\circ$  nimmt mit steigendem pH leicht zu. Dieser Effekt ist auf die etwas höhere Löslichkeit des Kupferoxids in sauren Medien im Vergleich zur Unlöslichkeit bei neutralem pH-Wert zurückzuführen [57]. Im Allgemeinen ist der Einfluss des pH-Wertes allerdings in der Synthese der Precursor mit Natriumhydroxid geringer, als in der Synthese mit Carbonathaltigen Fällungsmitteln.



**Abbildung 4.60:** XRD-Profile der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes - Batch/2 h/*NaOH*

Die Kristallinität und Ausprägung der Phasenzusammensetzung in den Hydroxycarbonaten wird insbesondere bei den Synthesen in Schlitzplattenmischer und Ventilmischer bei neutralem pH-Wert verstärkt. In früheren Experimenten wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Eigenschaften von *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatorsystemen untersucht und mit dem pH-Wert bei der Fällung und der Phasenzusammensetzung korreliert [103]. Bei der Fällung der Precursor in einer klassischen Laborsynthese nach dem Batch-Prinzip wurde festgestellt, dass bei Zugabe von  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen unter Kontrolle des pH-Wertes zu den Nitraten von Kupfer und Zink, die Bildung des Feststoffes mit der Fällung von amorphem Kupferhydroxid beginnt. Erst im weiteren Verlauf der Reaktion werden Zink- und Carbonationen in das Präzipitat eingebaut und es bilden sich Hydroxycarbonate.

Die Neustrukturierung des Fällungsproduktes führt schließlich zur stärkeren Ausbildung von Malachit, Rosasit und Aurichalcit. Eine hohe Konzentration an  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen bei neutralem

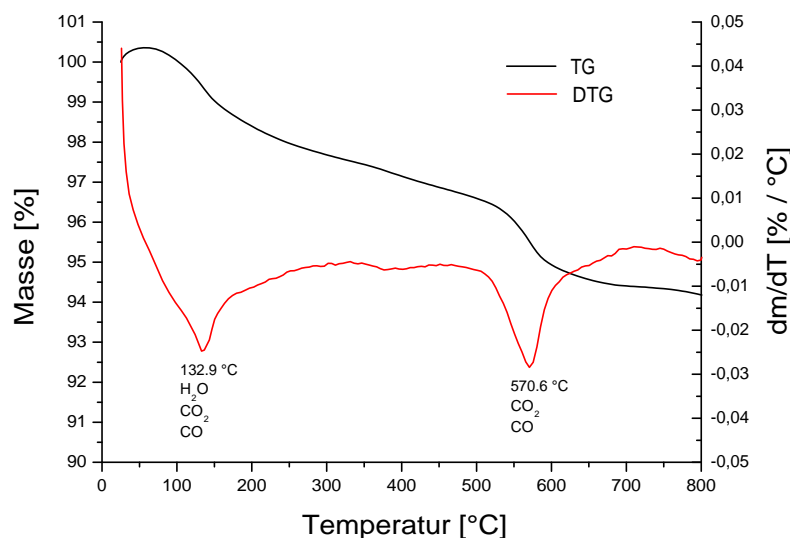
pH-Wert in der Synthese fördert die Ausbildung der Kristallphasen Aurichalcit, Malachit und Rosasit. Eine Durchführung der Synthese bei höheren pH-Werten bzw. im Basischen ergibt keine weitere Verbesserung der Kristallinität oder katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren. Bei pH-Werten größer 7 in der Fällungsreaktion werden lediglich wenig kristalline oder gänzlich XRD-amorphe Hydroxidverbindungen der Metalle Kupfer, Zink und Aluminium erhalten [8].

Aus diesen Ergebnissen wird die Bedeutung des pH-Wertes und die Kontrolle des pH-Wertes während der Synthese und der Alterungsphase der Precursor deutlich. Der pH-Wert in der Synthese bestimmt maßgeblich die Eigenschaften des erhaltenen Fällungsproduktes, wie beispielsweise die Metallzusammensetzung im Precursor, die Größe der BET-Oberflächen und die Ausbildung der Kristallphasen. Die Ergebnisse, die in früheren Untersuchungen über die Eigenschaften der Precursor von  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsystemen im Batch-Verfahren erhalten wurden [8], können sehr gut auf die Synthese in den neuartigen, kontinuierlich betriebenen Synthesen in den mikrostrukturierten Anlagen mit Schlitzplattenmischer und Ventilmischer übertragen werden.

Im Allgemeinen ist bei der Synthese von Katalysatorvorstufen für den Einsatz in der Methanolsynthese die Wahl eines neutralen pH-Wertes zu bevorzugen. Bei einem pH-Wert von 7 in der Fällungsreaktion werden  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide mit einem Metallverhältnis nahe am eingesetzten Kupfer:Zink:Aluminium-Verhältnis von 60:30:10 und hohen BET-Oberflächen erhalten. Zudem werden bei diesem pH-Wert Precursor mit der stärksten Ausbildung der Kristallphasen Malachit und Rosasit erhalten, die eine hohe katalytische Aktivität in der Methanolsynthese erwarten lassen [27, 75]. In Synthesen bei leicht sauren pH-Werten werden tendenziell mehr Anteile der Kristallphasen Aurichalcit für die Fällung mit Carbonat-haltigen Reagenzien wie Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat bzw. Gerhardtite in der Fällung mit Natriumhydroxid erhalten. Diesen Kristallphasen wird eine geringe katalytische Aktivität im späteren Katalysator zugesprochen [84, 148].

## 4.7 Charakterisierung der $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide

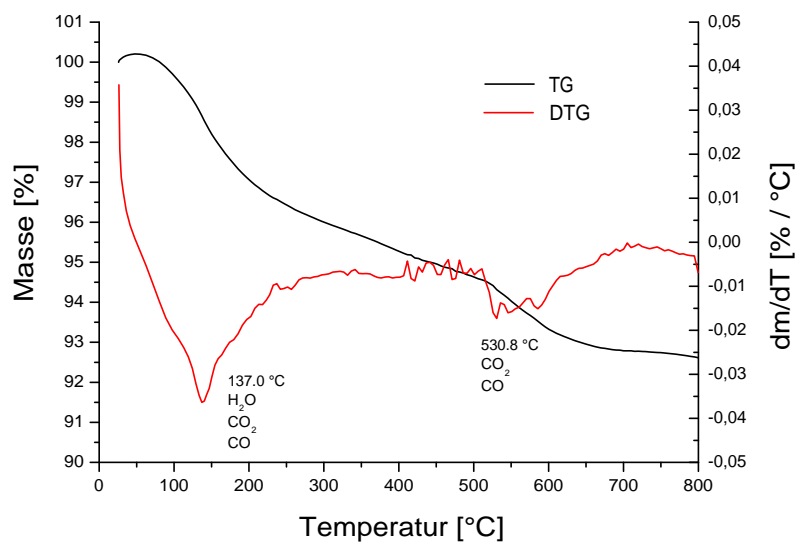
Nach dem Trocknen für 20 Stunden bei  $110^\circ\text{C}$  wurden die Hydroxycarbonatprecursor fein gemörsert und mit einer Heizrate von  $5\text{ K/min}$  bei  $350^\circ\text{C}$  für 4 Stunden unter einem Fluss von  $100\text{ ml/min}$  synthetischer Luft kalziniert. Der Prozess des Kalzinierens entfernt Kristallwasser, Nitrate, Kohlenoxide und andere flüchtige Verunreinigungen und überführt die Hydroxycarbonate in die  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide. Unter diesen Bedingungen werden nahezu alle Nitrate, Hydroxidgruppen und Carbonate aus dem Precursor entfernt, wie die Elementaranalysen in den Kapiteln 4.1.1 - 4.3.2 gezeigt haben. Eine weitere Erhöhung der Temperatur während des Kalzinierungsvorganges würde zu einer Reduzierung der erwünschten Hochtemperatur-Carbonate und einem Anstieg von Sintervorgängen in den Katalysatorvorstufen führen. Die kalzinierten Katalysatorvorstufen wurden in der Thermogravimetrie untersucht, um die Anwesenheit der Hochtemperatur-Carbonate, ebenso wie die vollständige Zersetzung der Nitrate in der Kalzinierung zu belegen.



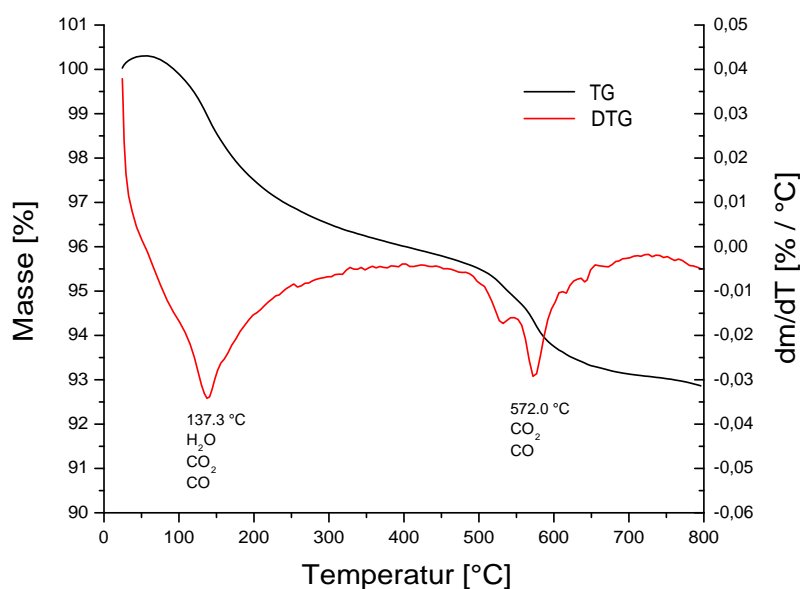
**Abbildung 4.61:** Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor  
- Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Die thermische Zersetzung der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide läuft grundsätzlich in zwei Schritten ab. Der erste Massenverlust tritt bei Temperaturen von  $130$ – $140^\circ\text{C}$  auf und ist auf die Freisetzung von Kristallwasser und schwach adsorbiertem Kohlendioxid in den Proben zurückzuführen. Diese Beobachtung kann auch bei der thermischen Analyse der Hydroxycarbonatprecursor gemacht werden (Kapitel 4.5). Der zweite Massenverlust wird durch die Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate bei Temperaturen von  $530$ – $580^\circ\text{C}$  in den Mischoxiden verursacht. In der thermischen Analyse des mit Natriumcarbonat im Schlitzplattenmischer dargestellten, kalzinierten Precursors treten die beiden genannten Massenverluste bei  $133$  und

572°C auf. Der Massenverlust durch die Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate beträgt etwa 1,8 % und wird durch die Detektion der Moleküle Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Massenspektrometer belegt. Die Anwesenheit von Hochtemperatur-Carbonaten in den Katalysatorvorstufen ist erwünscht, da durch die Hochtemperatur-Carbonate Sinter- und Desaktivierungsprozesse im aktiven Katalysator unterbunden werden.



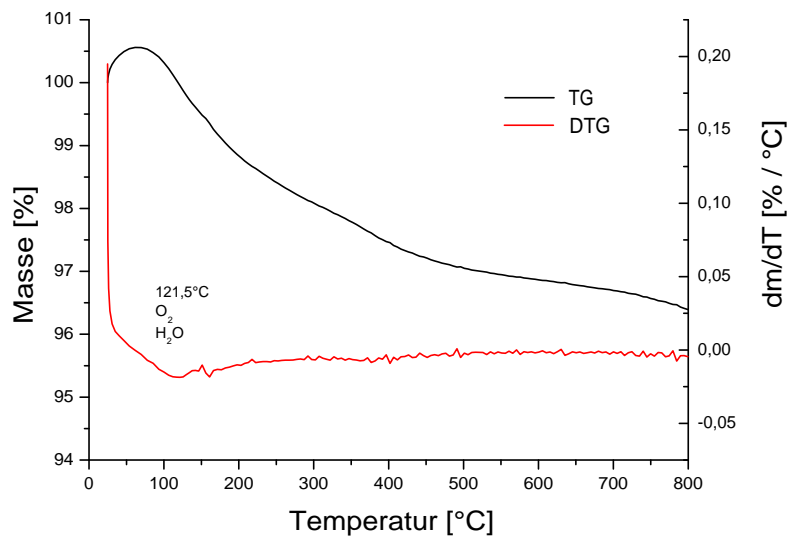
**Abbildung 4.62:** Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor  
- Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



**Abbildung 4.63:** Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor  
- Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $\text{K}_2\text{CO}_3$

In der thermischen Analyse des mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  synthetisierten Precursors treten ebenfalls zwei Massenverluste auf (Abbildung 4.62). Bei  $137^\circ\text{C}$  werden Kristallwasser und adsorbiertes Kohlendioxid abgespalten. Die Zersetzungstemperatur der Hochtemperatur-Carbonate von  $531^\circ\text{C}$  liegt etwas unter der Zersetzungstemperatur, die in mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällten Mischoxiden (Abbildung 4.61) erhalten wird. Der Massenverlust bei der Zersetzung der HT- $\text{CO}_3$  fällt mit 1,6 % in der  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Probe ebenfalls etwas geringer aus, als in der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Probe. Die Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate findet jedoch in der mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gefällten Mischoxidprobe nicht bei einer scharfen Temperaturbande, sondern über einen breiten Bereich statt. Desweiteren muss angemerkt werden, dass, obwohl bei der thermischen Analyse insgesamt ca. 1 % mehr Massenverlust als bei der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Probe erhalten wird aber aufgrund der breiten Zersetzungsbände die Menge der zersetzten HT- $\text{CO}_3$  nicht exakt quantifiziert werden kann.

Die thermische Analyse der mit Kaliumcarbonat gefällten Proben (Abbildung 4.63) ist mit zwei Massenverlusten bei scharfen Temperaturbänden von  $137$  und  $572^\circ\text{C}$  sehr ähnlich zu den Ergebnissen der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Proben. Mit einem Massenverlust von 2,2 % bei der Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate wird in den mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gefällten  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxiden der höchste Anteil an HT- $\text{CO}_3$  gefunden.



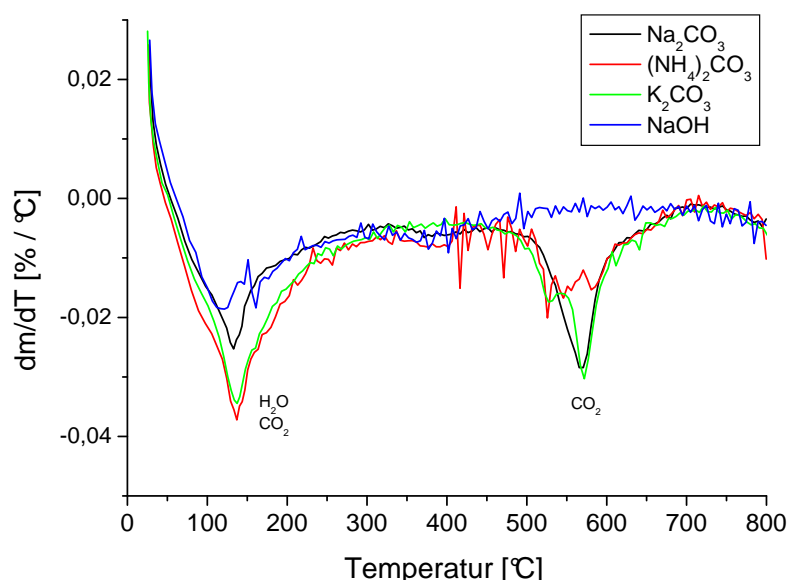
**Abbildung 4.64:** Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor  
- Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $\text{NaOH}$

In der thermogravimetrischen Analyse der mit Natriumhydroxid gefällten  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide sind außer der Abspaltung von Wasser bei  $122^\circ\text{C}$  keine weiteren Massenverluste bei definierten Temperaturbänden zu beobachten (Abbildung 4.64). Folglich wurden die



Gerhardt-Strukturen und Hydroxide von Kupfer, Zink und Aluminium im Kalzinierungsprozess bereits vollständig zersetzt. In der Fällung mit  $NaOH$  können keine zu den  $HT-CO_3$  aus der Fällung mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln äquivalenten Verbindungen erhalten werden.

Stellt man die Verläufe der thermischen Analysen für die  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide aus Synthesen mit den verschiedenen Fällungsmitteln Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid gegenüber, so erhält man sehr ähnliche Ergebnisse (Abbildung 4.65). In den Mischoxiden, die mit Carbonat-haltigen Reagenzien gefällt wurden, werden Massenverluste von 6-7 % in zwei definierten Temperaturbanden bei 130-140°C und 570°C erhalten. Die Zersetzung der  $HT-CO_3$  bei  $(NH_4)_2CO_3$ -Proben über einen breiteren Temperaturbereich weicht davon leicht ab.



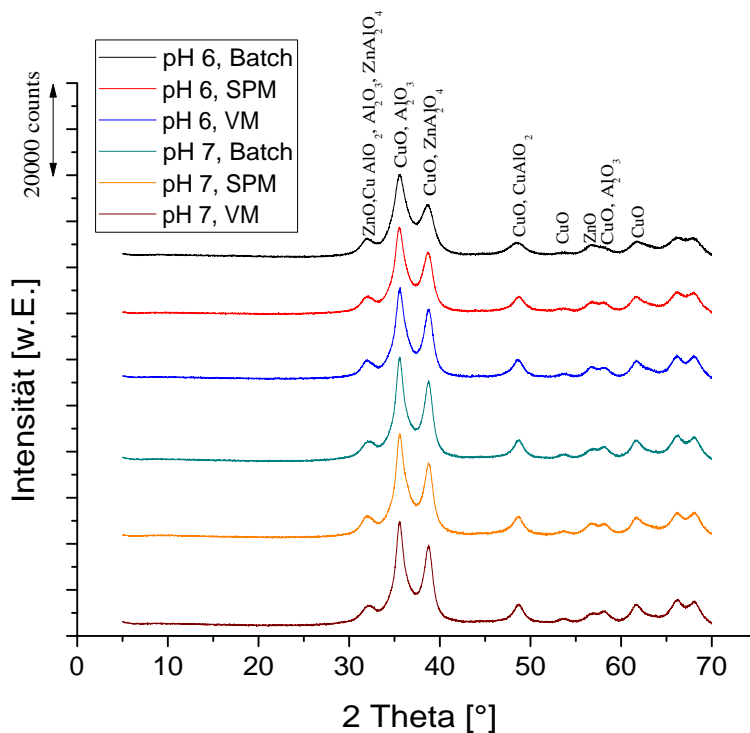
**Abbildung 4.65:** Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor  
- Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h

In der thermischen Analyse der mit Natriumhydroxid gefällten, kalzinierten Precursor wird mit einem Massenverlust von 3,5 % nur etwa die Hälfte der thermischen Verluste im Vergleich zu den mit Carbonaten gefällten Mischoxiden erhalten. Der Massenverlust von Wasser und Kohlendioxid bei 122°C liegt jedoch im selben Bereich wie bei den Mischoxiden aus der Fällung mit Carbonat-haltigen Reagenzien. Bei 570°C, der Zersetzungstemperatur der Hochtemperatur-Carbonate in den mit Carbonat-Spezies dargestellten Mischoxiden, kann jedoch bei den  $NaOH$ -Proben kein Massenverlust detektiert werden. Ebenso wie in der thermischen Analyse der unkalzinierten Precursor kann bei der Analyse der Mischoxide der

in der Elementaranalyse detektierte Restgehalt an Kohlenstoff nicht mit den Massenverlusten der Hochtemperatur-Carbonate korreliert werden.

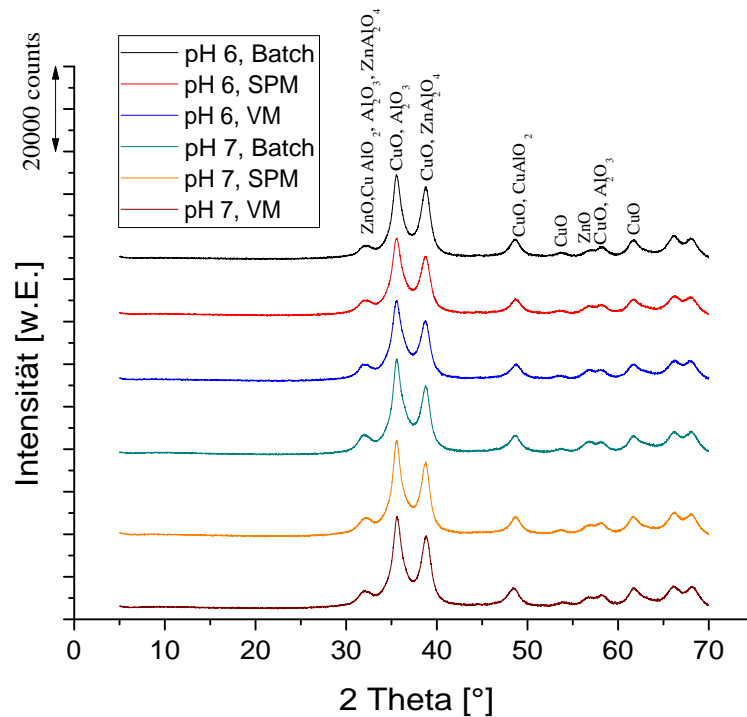
Ein Anstieg der Temperatur über  $800^\circ\text{C}$  führt zu einem weiteren Massenverlust der untersuchten Proben. Dieser Massenverlust deutet sich in den Abbildungen 4.61, 4.62 und 4.63 bereits durch ein leichtes Absinken der DTG-Kurve bei Temperaturen knapp unter  $800^\circ\text{C}$  an. Im Zersetzungsprozess freiwerdender Sauerstoff weist auf den Beginn der Reduktion des Kupfer(II)-oxides  $\text{CuO}$  zu Kupfer(I)-oxid  $\text{Cu}_2\text{O}$  hin. Ein weiterer Beleg für die einsetzende Reduktion und Messingbildung ist die rötlich-braune Färbung der Probe nach der thermischen Analyse. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die thermischen Analysen der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide nur bis zu einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Neben den unkalzinierten Katalysatorvorstufen aus der Synthese in den verschiedenen Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ mit den eingesetzten Fällungsmitteln Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid, wird auch die Kristallstruktur der kalzinierten Mischoxide untersucht. In den  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxiden werden hauptsächlich die Phasen Melakonit ( $\text{CuO}$ ), Zinkit ( $\text{ZnO}$ ) und andere oxidische Verbindungen der Metalle Kupfer, Zink und Aluminium gefunden.



**Abbildung 4.66:** XRD-Profil der kalzinierten Precursor in Abhängigkeit der Syntheseroute -  $\text{Na}_2\text{CO}_3/1\text{ h}$

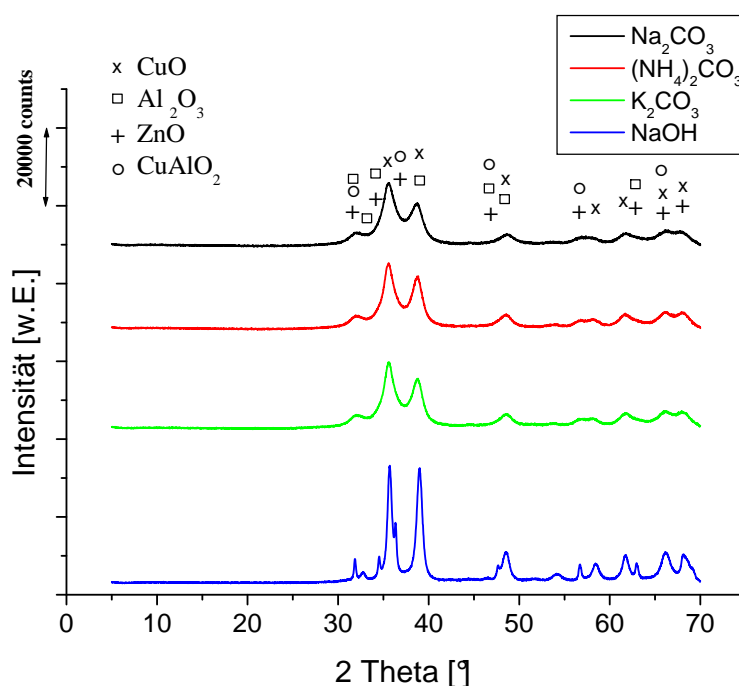
Aus den Abbildungen 4.66 und 4.67 wird deutlich, dass die XRD-Profile der kalzinierten Katalysatoren unabhängig von der Syntheseroute nahezu identisch sind. Die Reflexe für  $\text{CuO}$  sind jedoch bei höherem pH-Wert etwas kräftiger ausgebildet. Die charakteristischen Signale von  $\text{CuO}$  bei  $2\Theta = 39^\circ$  und  $\text{ZnO}$  bei  $2\Theta = 32^\circ$  und  $57^\circ$  zeigen die Anwesenheit der Kristallphasen von Melakonit und Zinkit. Es sind jedoch keine expliziten Reflexe für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den XRD-Profilen zu beobachten, die man bei Beugungswinkeln von  $2\Theta = 19^\circ, 32^\circ, 39^\circ, 45^\circ, 57^\circ$  und  $61^\circ$  erwarten würde. Die fehlenden Reflexe für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $2\Theta = 19^\circ$  und  $45^\circ$  deuten darauf hin, dass Aluminiumoxid als amorphes Material in die anderen Phasen eingebaut wird. Auch *Stone et al.* konnten in XRD-Profilen von ternären  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxiden keine Reflexe von Aluminiumoxid nachweisen und folgerten daraus, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorph in die  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ -Strukturen eingebaut sein muss [158]. Die Zugabe von Aluminiumoxid als struktureller Promotor zu den binären  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ -Katalysatorsystemen führt jedoch zu Katalysatoren mit um bis zu 50 % höheren spezifische Oberflächen.



**Abbildung 4.67:** XRD-Profile der kalzinierten Precursor in Abhängigkeit der Syntheseroute -  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/1 \text{ h}$

Die Abbildungen 4.66 und 4.67 zeigen die XRD-Profile der kalzinierten Precursor, die mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  dargestellt wurden. Alle XRD-Profile entsprechen den zuvor ausgeführten Beobachtungen. Die XRD-Profile der mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  synthetisierten Katalysatoren stimmen mit den Ergebnissen, die in der Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  erzielt wurden, überein.

In Abbildung 4.68 sind die XRD-Profile der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide aus der Synthese mit den Fällungsreagenzien Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid vergleichend gegenüber gestellt. In den XRD-Profilen der mit Carbonat-haltigen Reagenzien dargestellten Oxide können keine Unterschiede festgestellt werden. Die Reflexe der mit Natriumhydroxid dargestellten Probe zeigen das gleiche Profil wie die Proben der Fällungen mit Carbonat-Spezies, sind jedoch wesentlich schärfer und intensiver ausgeprägt. Zudem werden in der Fällung mit Natriumhydroxid Reflexe der Kristallphase von  $\text{CuAlO}_2$  gefunden. Insgesamt werden in den XRD-Profilen der Mischoxide aus der Fällung mit  $\text{NaOH}$  weniger amorphe Strukturen als in den  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxiden aus der Synthese mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln erhalten.



**Abbildung 4.68:** XRD-Profile der kalzinierten Precursor -  
Vier Fällungsmittel/Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h

Im Allgemeinen zeigen sowohl die thermogravimetrischen Untersuchungen als auch die Analyse der Kristallphasenzusammensetzung der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide eine hohe Ähnlichkeit der elementaren und strukturellen Zusammensetzung der Katalysatoren, unabhängig von der in der Synthese eingesetzten Route Batch-Verfahren, Schlitzplattenmischer oder Ventilmischer. Die Wahl des Fällungsmittels hat ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf die thermische Zersetzung sowie die XRD-Profile der kalzinierten Precursor. Innerhalb der mit Carbonat-Spezies gefällten Mischoxide werden nur sehr geringe Abweichungen festgestellt. In der Fällung mit Natriumhydroxid werden Abweichungen in der thermischen Analyse und den Kristallphasen aufgrund der fehlenden Carbonatverbindungen in der Probe erhalten.

## 4.8 Charakterisierung im katalytischen Teststand

### 4.8.1 Bestimmung der spezifischen Kupferoberfläche

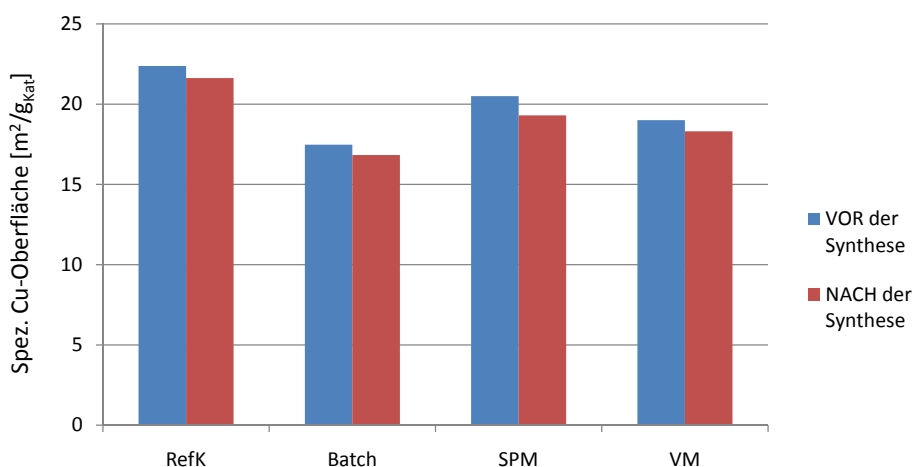
Die spezifische Kupferoberfläche der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren wird in der katalytischen Testanlage durch Reaktive Frontalchromatographie mit Distickstoffmonoxid nach dem in Kapitel 3.5.2 dargestellten Programm durchgeführt. Die Bestimmung der Kupferoberfläche in den Katalysatorproben erfolgt vor und nach Durchführung der Methanolsynthese bei einer Temperatur von 210°C und Drücken von 5 und 10 bar mit Synthesegasgemisch 1 (Parameter der Methanolsynthese siehe Kapitel 3.5.3). Die spezifischen Kupferoberflächen sind für die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme, die in den Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ mit den Fällungsreagenzien Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid bei einem pH-Wert von 6 synthetisiert und für zwei Stunden gealtert wurden, in Tabelle 4.31 gezeigt.

**Tabelle 4.31:** Spezifische Kupferoberfläche der  
 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren - pH 6/2 h

Fällungsreagenz	Batch		SPM		VM	
	$[m^2/g]$		$[m^2/g]$		$[m^2/g]$	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
	MeOH-Synthese		MeOH-Synthese		MeOH-Synthese	
$Na_2CO_3$	17,5	16,8	20,5	19,3	19,0	18,3
$(NH_4)_2CO_3$	16,8	15,5	17,2	16,4	18,6	17,8
$K_2CO_3$	4,6	2,0	16,9	10,5	18,0	12,4
$NaOH$	4,9	2,6	4,6	3,8	7,9	2,5

Als Referenzmaterial kommt ein industriell gefertigter, ternärer  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysator zum Einsatz. Für dieses Katalysatorsystem werden spezifische Kupferoberflächen von 22,4 und 21,6  $m^2/g$  vor bzw. nach dem Einsatz in der Methanolsynthese gemessen. Damit zeigt der industrielle Referenzkatalysator die größte spezifische Kupferoberfläche aller untersuchten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme. Die Katalysatoren aus den Mikromischern mit Natriumcarbonat erreichen jedoch 91,5 % bzw. 84,8 % der  $Cu$ -Oberfläche des Referenzmaterials. Mit den Fällungsmitteln Natrium- und Ammoniumcarbonat werden in den Katalysatoren die höchsten Werte für die spezifische  $Cu$ -Oberfläche erzielt. In der Synthese mit Natriumhydroxid werden die geringsten Kupferoberflächen und zugleich der größte Abbau der  $Cu$ -Oberfläche nach der Methanolsynthese mit einer mittleren Abnahme von 44 % erhalten.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Reaktiven Frontalchromatographie in Abhängigkeit der eingesetzten Syntheseroute und des Fällungsreagenzes dargestellt.



**Abbildung 4.69:** Spez. *Cu*-Oberfläche der *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatoren nach Syntheseroute -  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{pH } 6/2 \text{ h}$



**Abbildung 4.70:** Spez. *Cu*-Oberfläche der *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatoren nach Syntheseroute -  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{pH } 6/2 \text{ h}$

In den Syntheserouten „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ werden mit dem Fällungsmittel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit spezifischen *Cu*-Oberflächen von 20,5 und 19,0  $\text{m}^2/\text{g}$  die höchsten Werte erzielt (Abbildung 4.69). Mit 91,5 % und 84,8 % der *Cu*-Oberfläche des Referenzkatalysators liegen die Mikromischer deutlich über dem im Batch-Verfahren erzielten Wert von 78,1 %. Allgemein zeigen die Katalysatoren aus der Fällung mit Natriumcarbonat mit einer mittleren Abnahme der *Cu*-Oberfläche von 4,3 % nach dem Einsatz in der Methanolsynthese die höchste

Stabilität. Den geringsten Verlust an spezifischer Kupferoberfläche zeigt der Katalysator aus dem Ventilmischer, der mit einer Abnahme von nur 3,7 % dem Referenzkatalysator mit einem Wert von 3,6 % am Nächsten kommt.

In der Synthese der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren mit  $(NH_4)_2CO_3$  werden mit einer gemittelten Abnahme von 5,6 % der spezifischen  $Cu$ -Oberfläche ebenfalls sehr stabile Katalysatoren erhalten (Abbildung 4.70). Mit Oberflächen von 17,2 und 18,6  $m^2/g$  werden auch in der Fällung mit Ammoniumcarbonat in Schlitzplattenmischer und Ventilmischer höhere Ergebnisse als im Batch-Verfahren mit 16,8  $m^2/g$  erzielt. Daneben wird in der Batch-Synthese ein Rückgang der  $Cu$ -Oberfläche nach der  $MeOH$ -Synthese von 7,7 % gemessen, der nahezu doppelt so hoch wie die Rückgänge von 4,7 und 4,3 % bei den Proben aus den Mikromischern ist. Bezogen auf den Referenzkatalysator reichen die Katalysatoren aus Batch-Verfahren, Schlitzplattenmischer und Ventilmischer in der  $(NH_4)_2CO_3$ -Synthese mit 75,0 und 76,8 sowie 83,0 % nicht so nahe an die  $Cu$ -Oberfläche des Referenzmaterials heran, wie die Katalysatoren aus der Fällung mit  $Na_2CO_3$ .

Für die Fällungsmittel Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid werden für die Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ ähnliche Entwicklungen beobachten, wie in den Abbildungen 4.69 und 4.70 für die Synthesen mit Natrium- und Ammoniumcarbonat gezeigt. In der Synthese mit  $K_2CO_3$  liegt die  $Cu$ -Oberfläche im Batch-Verfahren bei 4,6  $m^2/g$  und damit fast um den Faktor 4 unter den spezifischen Kupferoberflächen von 16,9 und 18,0  $m^2/g$ , die in Schlitzplattenmischer und Ventilmischer erhalten werden. Da die BET-Oberfläche dieses Katalysators mit 93  $m^2/g$  zu den höchsten zählt und ebenso die Kristallstrukturen in den Diffraktogrammen keine Auffälligkeiten zeigen, wird diese sehr geringe Kupferoberfläche auf den hohen Restgehalt an Kalium von 0,2 wt.-% im Katalysator zurückgeführt. Die Rolle der Kaliumionen im Katalysatormaterial ist zwar noch nicht vollständig aufgeklärt, bekannt ist jedoch, dass Rückstände an Kalium zu einem verstärkten Sinterprozess mit einem erheblichen Rückgang der spezifischen Kupferoberfläche und einer Zunahme der Partikelgröße der Kupferkristalle führen [5].

Die Rückgänge der Kupferoberflächen der Katalysatoren nach der Methanolsynthese liegen mit einem Mittelwert von 41,8 % für die mit Kaliumcarbonat gefällten Proben deutlich über den Rückgängen der Proben aus Synthesen mit Natrium- und Ammoniumcarbonat. Obwohl in den Syntheserouten „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ mit Kaliumrestgehalten unterhalb der Nachweisgrenze bzw. 0,1 wt.-% wenig Kalium im  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Material enthalten ist, so verstärkt das Kalium möglicherweise in der Methanolsynthese Sintervorgänge im Katalysator und führt zu einer starken Abnahme der Kupferoberfläche. Die Katalysatoren aus der  $K_2CO_3$ -Synthese zeigen damit innerhalb der Carbonat-haltigen Fällungsreagenzien die geringsten erzielten spezifischen Kupferoberflächen und mit dem stärksten Rückgang der  $Cu$ -Oberfläche in der  $MeOH$ -Synthese die instabilsten Katalysatoren der Carbonat-Reihe.

Unabhängig von der Syntheseroute zeigen die Katalysatoren aus der Synthese mit Natriumhydroxid sehr kleine spezifische Kupferoberflächen. Mit  $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt die *Cu*-Oberfläche der Probe aus dem Ventilmischer über den Proben aus Batch-Verfahren und Schlitzplattenmischer mit  $4,9$  und  $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Bezogen auf den industriellen Referenzkatalysator erreichen die Hydroxidproben lediglich 20 - 35 % der *Cu*-Oberfläche. Neben den kleinsten spezifischen *Cu*-Oberflächen zeigen die Katalysatoren aus der Fällung mit *NaOH* die stärkste Abnahme der Kupferoberfläche während der Methanolsynthese. Die *Cu*-Oberfläche nimmt während der *MeOH*-Synthese bei den *NaOH*-Proben im Mittel um 44,2 % ab.

Die Ergebnisse der Reaktiven Frontalchromatographie zeigen, wie die Ergebnisse der bisherigen Charakterisierungsmethoden, den deutlichen Unterschied zwischen den Carbonathaltigen Spezies und der Fällung mit Natriumhydroxid. Die geringen spezifischen Kupferoberflächen der *NaOH*-Proben korrelieren mit den geringen BET-Oberflächen, die für diese Proben gemessen werden. Die BET-Oberflächen liegen im Batch-Verfahren vergleichbar zu den *Cu*-Oberflächen um den Faktor 4 unter den Katalysatoren aus Fällungen mit Carbonathaltigen Reagenzien. Die BET-Oberflächen der mit Carbonat-Spezies gefällten Katalysatoren können nicht direkt mit den erhaltenen Kupferoberflächen korreliert werden. Die *CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Mischoxide zeigen sehr ähnliche BET-Oberflächen (Abbildung 4.44), wobei die mit Kaliumcarbonat gefällten Proben die höchsten Oberflächen zeigen. In der Reaktiven Frontalchromatographie werden jedoch in den Proben aus der Fällung mit Kaliumcarbonat die geringsten spezifischen Kupferoberflächen, der mit Carbonathaltigen Reagenzien gefällten Katalysatoren erhalten. Dies wird auf die Beschleunigung der Sinterungsvorgänge durch Rückstände an Kaliumionen zurückgeführt.

Zur abschließenden Beurteilung des Einflusses der Syntheserouten auf die in den synthetisierten *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatoren erhaltenen spezifischen Kupferoberflächen wird in Tabelle 4.32 jeweils die Syntheseroute angegeben, die für die Carbonathaltigen Fällungsreagenzien das Maximum bzw. Minimum der spezifischen Kupferoberfläche und deren relativer Abnahme zeigt.

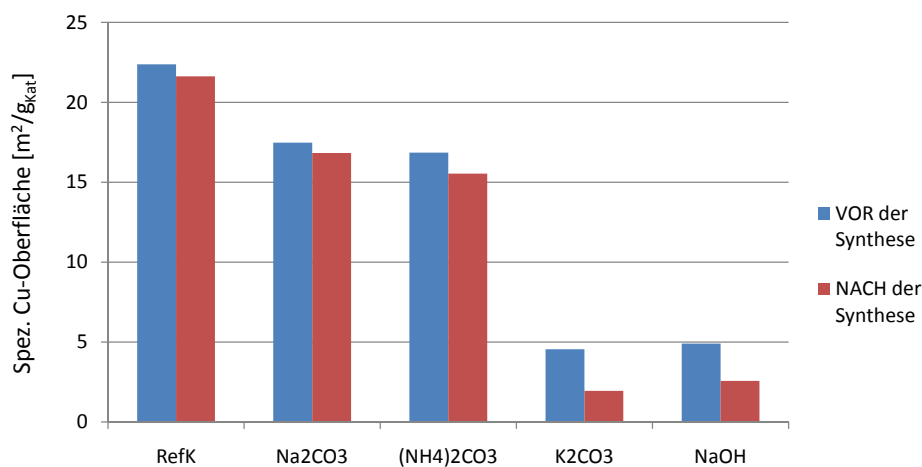
**Tabelle 4.32:** Überblick über spezifische Kupferoberflächen der *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatoren nach Syntheseroute

Fällungsreagenz	Spez. <i>Cu</i> -Oberfläche		Rel. Abnahme <i>Cu</i> -Oberfläche	
	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum
<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	SPM	Batch	SPM	VM
<i>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	VM	Batch	Batch	SPM
<i>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	VM	Batch	Batch	VM



Aus der Darstellung in Tabelle 4.32 wird der Vorteil der neuartigen, kontinuierlich betriebenen Syntheserouten in Mikromischern gegenüber dem klassischen Batch-Verfahren deutlich. Das Maximum der spezifischen Kupferoberfläche wird entweder im Schlitzplattenmischer oder im Ventilmischer erreicht, wohingegen das Minimum der  $Cu$ -Oberfläche in der Fällung mit Carbonat-Spezies jeweils im Batch-Prozess erreicht wird. Ebenso wird das Minimum der relativen Abnahme der Kupferoberfläche im Vergleich vor und nach Durchführung der Methanolsynthese immer in einem der Mikromischer erzielt. Das Maximum des Rückgangs der  $Cu$ -Oberfläche wird in der Fällung mit  $Na_2CO_3$  im Schlitzplattenmischer und für die Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  und  $K_2CO_3$  im Batch-Verfahren erhalten. Somit werden die bevorzugten Ergebnisse in allen Fällen in den innovativen Syntheserouten mit Mikromischern erhalten. Im konventionellen Batch-Verfahren dagegen liegen die Ergebnisse in 5 von 6 Fällen am unerwünschten Ende der Skala.

Die Abhängigkeit der spezifischen Kupferoberfläche, die in der Reaktiven Frontalchromatographie erhalten werden, vom Fällungsreagenz, welches in der Synthese der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren eingesetzt wurde, wird deutlich, wenn man die  $Cu$ -Oberflächen innerhalb einer Syntheseroute betrachtet. Abbildung 4.71 zeigt die  $Cu$ -Oberflächen der Katalysatoren, die im Batch-Verfahren mit den verschiedenen Fällungsmitteln dargestellt wurden.

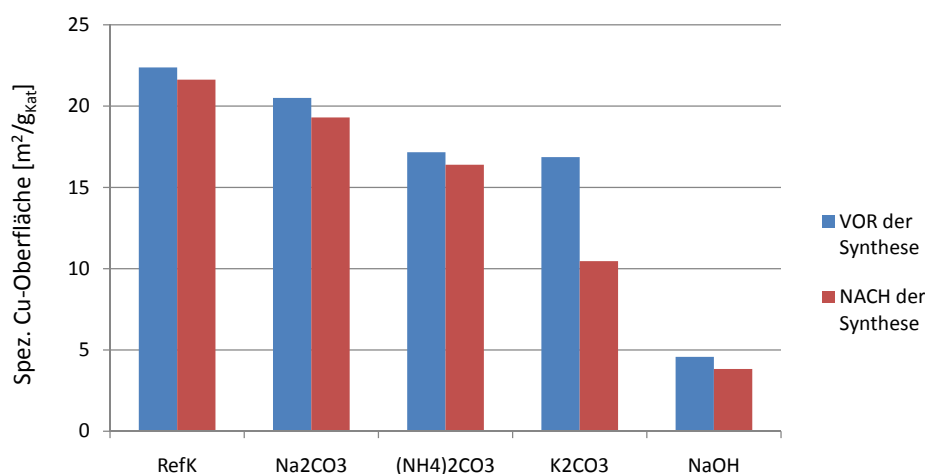


**Abbildung 4.71:** Spez.  $Cu$ -Oberfläche der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Batch-Verfahren/pH 6/2 h

Die spezifischen  $Cu$ -Oberflächen der mit  $Na_2CO_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$  gefällten Katalysatoren weisen vor und nach der  $MeOH$ -Synthese ähnliche Werte auf, wobei die Werte der  $(NH_4)_2CO_3$ -Proben etwas kleiner sind. Im Vergleich dazu sind die Kupferoberflächen der Katalysatoren aus der Fällung mit  $K_2CO_3$  und  $NaOH$  nur ein Viertel so groß. Zudem liegt die Abnahme der  $Cu$ -Oberfläche nach der Methanolsynthese für die Katalysatoren aus der

Synthese mit Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid mit  $2,33$  bzw.  $2,61 \text{ m}^2/\text{g}$  deutlich über den Werten der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Proben mit  $0,65$  und  $1,31 \text{ m}^2/\text{g}$ .

In der Reaktiven Frontalchromatographie der Katalysatorproben aus dem Schlitzplattenmischer (Abbildung 4.72) wird ein sehr ähnlicher Verlauf der spezifischen Kupferoberflächen wie in der Batch-Synthese gefunden. Die mit Natrium- und Ammoniumcarbonat dargestellten Proben weisen neben dem Referenzkatalysator die höchsten spezifischen Kupferoberflächen auf, wobei die  $\text{Cu}$ -Oberfläche der  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Probe im Schlitzplattenmischer etwas unter der des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Katalysators liegt.



**Abbildung 4.72:** Spez.  $\text{Cu}$ -Oberfläche der  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h

Die spezifische Kupferoberfläche des mit Kaliumcarbonat gefällten Katalysators liegt im Schlitzplattenmischer deutlich über dem Wert aus dem Batch-Verfahren. Mit  $16,9 \text{ m}^2/\text{g}$  erreicht die  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Probe nahezu den Wert der  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Probe mit  $17,2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Allerdings wird bei diesem Katalysator mit  $6,4 \text{ m}^2/\text{g}$  der höchste, absolute Rückgang der  $\text{Cu}$ -Oberfläche nach Durchführung der Methanolsynthese gemessen. Der mit Natriumhydroxid synthetisierte Katalysator liegt mit  $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$  im Bereich der Batch-Synthese und etwa um den Faktor 4 unter den mit Carbonat-Spezies erzielten Kupferoberflächen.

Die im Ventilmischer dargestellten Katalysatoren zeigen qualitativ den gleichen Verlauf der spezifischen Kupferoberflächen (Tabelle 4.31) wie in Batch-Verfahren und Schlitzplattenmischer. In der Reihenfolge Referenzkatalysator, Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid nimmt die spezifische  $\text{Cu}$ -Oberfläche ab. Die Kupferoberflächen der Carbonat-Spezies liegen vor der  $\text{MeOH}$ -Synthese mit  $18,0$ - $19,0 \text{ m}^2/\text{g}$  sehr eng zusammen. Die Kaliumcarbonat-Probe zeigt mit einem Rückgang der Kupferoberfläche von  $5,6 \text{ m}^2/\text{g}$  jedoch eine wesentlich höhere Abnahme als die mit Natrium- und Ammoniumcarbonat ( $0,7$  und

0,8  $m^2/g$ ) gefällten Proben. Für die Synthese mit Natriumhydroxid wird im Ventilmischer der höchste Wert für die spezifische Kupferoberfläche der  $NaOH$ -Proben mit 7,9  $m^2/g$  gemessen. Allerdings zeigt dieser mit Natriumhydroxid dargestellte Katalysator mit einem Rückgang der  $Cu$ -Oberfläche von 5,4  $m^2/g$ , was einer Abnahme von 68,4 % entspricht, nach Durchführung der Methanolsynthese die höchste relative Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche aller dargestellten Katalysatoren.

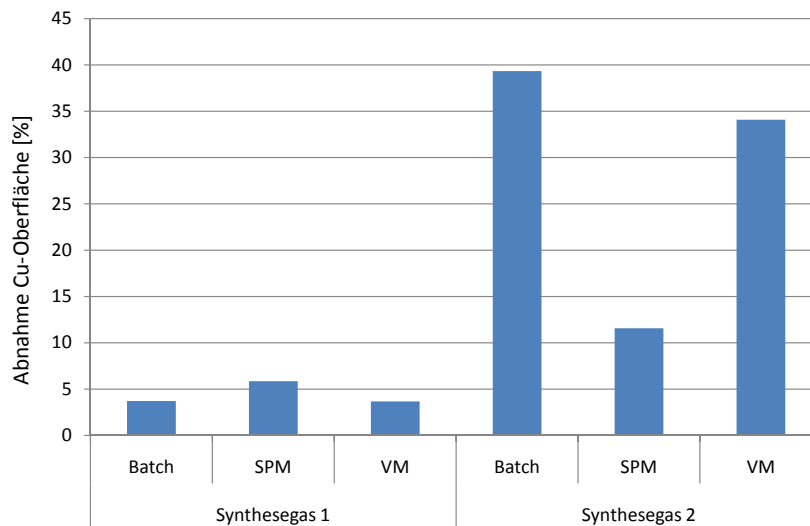
Aus den Ergebnissen der Reaktiven Frontalchromatographie kann für die Synthesen in Batch-Verfahren, Schlitzplattenmischer und Ventilmischer ein klarer Trend für die erhaltenen Kupferoberflächen für die Fällungsmittel Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid abgeleitet werden. In der Abfolge industrieller ternärer Referenzkatalysator,  $Na_2CO_3$ -,  $(NH_4)_2CO_3$ -,  $K_2CO_3$ - und  $NaOH$ -Katalysator nimmt die gemessene spezifische Kupferoberfläche ab, wobei die Katalysatoren aus der Fällung mit  $Na_2CO_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$  sehr ähnliche Ergebnisse erzielen und nahe an den Referenzkatalysator herankommen. Der Einfluss der Fällungsreagenzien auf die erhaltene, spezifische Kupferoberfläche in der RFC wird in Tabelle 4.33 zusammengefasst.

**Tabelle 4.33:** Überblick über spezifische Kupferoberflächen der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz

Syntheseroute	Spez. $Cu$ -Oberfläche		Rel. Abnahme $Cu$ -Oberfläche	
	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum
Batch	$Na_2CO_3$	$K_2CO_3$	$K_2CO_3$	$Na_2CO_3$
SPM	$Na_2CO_3$	$NaOH$	$K_2CO_3$	$(NH_4)_2CO_3$
VM	$Na_2CO_3$	$NaOH$	$NaOH$	$Na_2CO_3$

Aus dieser Übersicht wird deutlich, dass bezüglich der erhaltenen spezifischen Kupferoberfläche das Fällungsmittel Natriumcarbonat die Katalysatoren mit den besten Eigenschaften hervorbringt. In allen drei eingesetzten Syntheserouten werden in der Fällung mit  $Na_2CO_3$  die Katalysatoren mit der höchsten spezifischen Kupferoberfläche und bis auf die Synthese im Schlitzplattenmischer auch mit der geringsten relativen Abnahme der  $Cu$ -Oberfläche nach Durchführung der  $MeOH$ -Synthese erhalten. Mit dem Fällungsmittel Natriumcarbonat werden somit Katalysatoren mit hoher spezifischer Kupferoberfläche und hoher Stabilität für die Methanolsynthese erhalten. Die Katalysatorsynthese mit dem alternativen Fällungsreagenz Ammoniumcarbonat liefert jedoch Proben, deren spezifische Kupferoberflächen und Stabilität in der  $MeOH$ -Synthese nur wenige Prozentpunkte hinter den  $Na_2CO_3$ -Proben liegen. Der Einsatz der Fällungsreagenzien Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid dagegen bringt Katalysatoren mit geringen  $Cu$ -Oberflächen und starker Abnahme der  $Cu$ -Oberfläche in der Methanolsynthese hervor.

Neben dem Einfluss der Syntheserouten und der Fällungsmittel auf die spezifische Kupferoberfläche der dargestellten Katalysatoren, wurde der Einfluss des Synthesegasgemisches während der Methanolsynthese auf die Entwicklung der spezifischen Kupferoberflächen untersucht. Die Katalysatoren aus der Synthese mit Natriumcarbonat aus Batch-Verfahren, Schlitzplattenmischer und Ventilmischer wurden in der Methanolsynthese mit unterschiedlichen Synthesegasmischungen betrieben. Die Ergebnisse der reaktiven Frontalchromatographie nach der *MeOH*-Synthese mit Synthesegasgemisch 1 mit 6 Vol.-% Kohlenmonoxid und 8 Vol.-% Kohlendioxid wurden bereits diskutiert. Die spezifischen Kupferoberflächen dieser  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Proben werden nach der Methanolsynthese mit einem Kohlenmonoxid-reichen Synthesegasgemisch von 12 Vol.-% Kohlenmonoxid und 2 Vol.-% Kohlendioxid ebenfalls mittels Reaktiver Frontalchromatographie vermessen. Die relative Abnahme der spezifischen Kupferoberfläche der Katalysatoren in Abhängigkeit des Synthesegasgemisches in der Methnolsynthese sind in Abbildung 4.73 dargestellt.



**Abbildung 4.73:** Abnahme der spez. *Cu*-Oberfläche in Abhängigkeit des Synthesegasgemisches

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die Kupferkatalysatoren nach der Methanolsynthese mit *CO*-reichem Synthesegas wesentlich mehr an spezifischer Kupferoberfläche verloren haben, als im Betrieb mit Synthesegas mit geringerem *CO*-Anteil. In der *MeOH*-Synthese im *CO*-reichen Gasgemisch verlieren die Katalysatoren 11,6 - 39,3 % ihrer Kupferoberfläche, wohingegen die Katalysatoren aus der *MeOH*-Synthese mit Synthesegasgemisch 1 nur 4,0 - 5,9 % der Kupferoberfläche verlieren. Der hohe Anteil von Kohlenmonoxid im Synthesegas verursacht einen starken Rückgang der freien, spezifischen Kupferoberfläche, die in der Reaktiven Frontalchromatographie bestimmt wird und verringert die katalytische Aktivität der  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme in der Methanolsynthese [25]. Durch die Anwesenheit des reduktiven

Kohlenmonoxids im Synthesegasgemisch wird die Interaktion des Kupfers mit der Zinkoxidmatrix verringert und die Bildung größerer Kupferpartikel beschleunigt. Somit werden die Sinterungsprozesse im Katalysator verstärkt und die Kuperoberfläche nimmt ab [94, 130]. Weiterhin wird bei hohen *CO*-Anteilen im Reaktionsgas die Bildung von Kupfercarbonylspezies diskutiert, die die frei zugängliche Kupferoberfläche im Katalysator verringern. Möglicherweise sind bestimmte Kupfercarbonylverbindungen flüchtig und die aktive Kupferspezies wird somit aus dem Katalysator ausgetragen [17, 126].

Die Größe und Stabilität der spezifischen Kupferoberfläche wird demnach neben den Synthesebedingungen in der Katalysatorsynthese mit den verschiedenen Syntheserouten und Fällungsmitteln ebenso von den Parametern in der Methanolsynthese bestimmt.

### 4.8.2 Aktivität in der Methanolsynthese

Die Messung der katalytischen Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme in der Methanolsynthese erfolgte in der katalytischen Schnelltestanlage FAST (Kapitel 3.5). Die Methanolsynthese wurde - nach Reduktion der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide und nach der Reaktiven Frontalchromatographie - bei einer Temperatur von 210°C und Drücken von 5 und 10 bar durchgeführt (Programm siehe Tabelle 3.3). Die erhaltenen Aktivitäten der Katalysatoren, die in Batch-Verfahren, Schlitzplattenmischer und Ventilmischer mit den Fällungsmitteln Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid bei pH-Wert 6 dargestellt und für zwei Stunden gealtert wurden, werden in Tabelle 4.34 aufgeführt.

**Tabelle 4.34:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren - pH 6/2 h

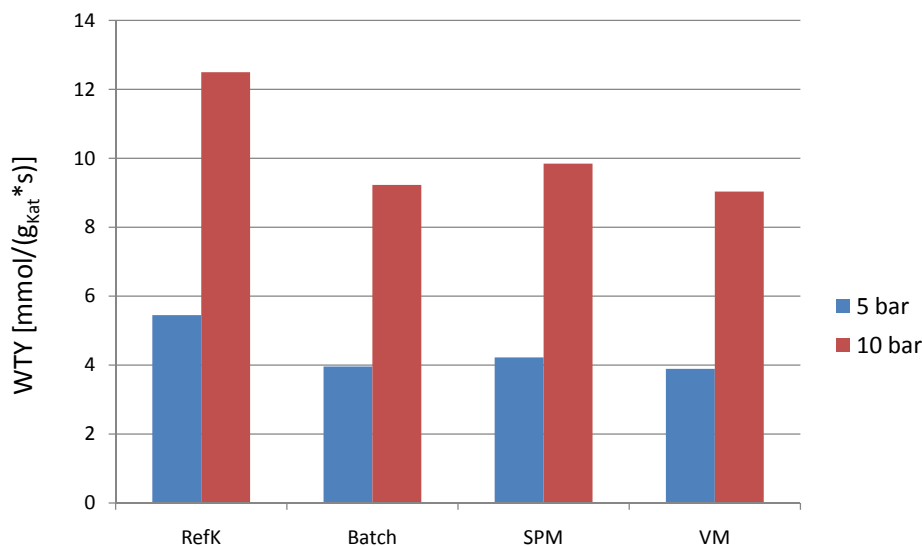
Fällungsreagenz	Batch		SPM		VM	
	5 bar	10 bar	5 bar	10 bar	5 bar	10 bar
	$[mmol/(g_{Kat} \cdot s)]$		$[mmol/(g_{Kat} \cdot s)]$		$[mmol/(g_{Kat} \cdot s)]$	
$Na_2CO_3$	4,0	9,2	4,2	9,9	3,9	9,0
$(NH_4)_2CO_3$	3,6	8,3	4,7	11,2	4,3	10,1
$K_2CO_3$	0,7	1,4	3,7	8,8	3,7	9,4
$NaOH$	1,9	4,3	3,0	6,5	2,9	5,5

Zur Beurteilung der Aktivität der dargestellten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in der katalytischen Methanolsynthese wird ein industrieller Referenzkatalysator unter denselben Reaktionsbedingungen vermessen. Das ternäre  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Referenzmaterial zeigt eine Methanolproduktion von 5,5 und 12,5  $mmol/(g_{Kat} \cdot s)$  bei 5 bzw. 10 bar Reaktionsdruck. Der industrielle Referenzkatalysator zeigt somit neben der höchsten spezifischen Kupferoberfläche auch die höchste Aktivität in der  $MeOH$ -Synthese aller dargestellten und untersuchten Katalysatoren.

Die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren aus der Synthese mit Ammoniumcarbonat in der neuartigen, kontinuierlich betriebenen Syntheseroute im Schlitzplattenmischer reichen jedoch bis auf 86 bzw. 89 % an die Aktivität des Referenzkatalysators heran und zeigen die höchste katalytische Aktivität der dargestellten Katalysatoren. Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass mit den alternativen Fällungsmitteln Ammoniumcarbonat und Kaliumcarbonat in den mikroverfahrenstechnischen Anlagen Katalysatoren mit höherer oder zumindest gleicher Aktivität wie im klassischen Batch-Verfahren mit Natriumcarbonat erhalten werden können. Die Proben aus der Synthese mit Natriumhydroxid zeigen mit Ausnahme der Batch-Probe aus der

$K_2CO_3$ -Synthese die geringste Aktivität in der Methanolsynthese. Dies steht in Einklang mit den geringen spezifischen Kupferoberflächen, die in der Reaktiven Frontalchromatographie erhalten werden.

In den Abbildungen 4.74 und 4.75 ist die katalytische Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren aus der Synthese mit  $Na_2CO_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$  in Abhängigkeit der eingesetzten Syntheseroute dargestellt.

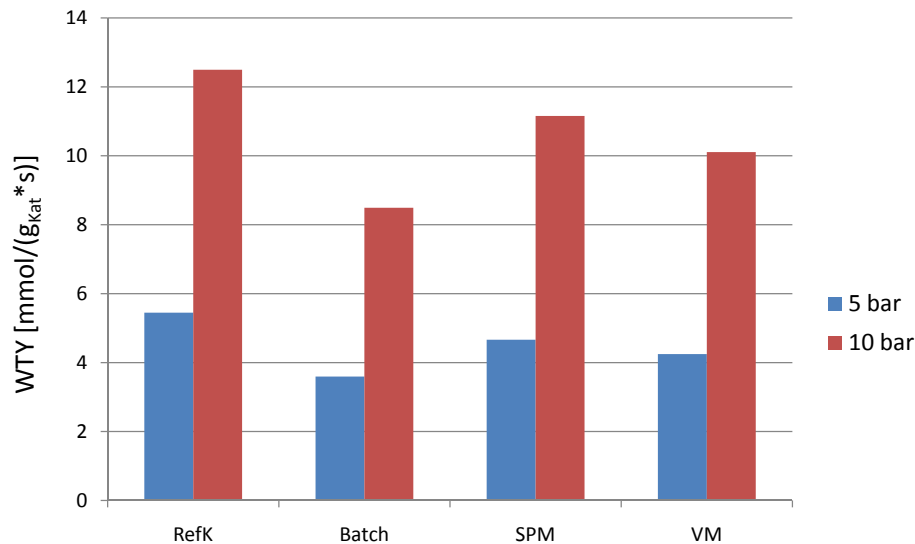


**Abbildung 4.74:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Syntheseroute -  $Na_2CO_3$ /pH 6/2 h

In der Synthese der ternären Katalysatoren mit dem Fällungsmittel Natriumcarbonat werden in den drei Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“, Katalysatoren mit nahezu gleich hoher Aktivität in der Methanolsynthese erhalten. Die Methanolkonzentrationen liegen alle im Bereich von 71 - 79 % der Konzentrationen, die mit dem industriellen Referenzkatalysator erreicht werden. Mit Methanolproduktionsraten von 4,2 und 9,9  $mmol/(g_{Kat} \cdot s)$  zeigt die Katalysatorprobe aus dem Schlitzplattenmischer in der Reaktion bei 5 und 10 bar jeweils die höchste Aktivität. Die Aktivität der Katalysatoren aus dem Ventilmischer liegt etwa 2,5 % unter den Batch-Proben. Der erhaltene Verlauf der katalytischen Aktivität weicht in Bezug auf die gemessenen spezifischen Kupferoberflächen von der Reihenfolge der Katalysatoren ab (Abbildung 4.69), in dem die Katalysatoren aus den Mikromischern über dem Katalysator aus dem Batch-Verfahren liegen.

Die Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren aus der Synthese mit Ammoniumcarbonat (Abbildung 4.75) dagegen korreliert mit dem Verlauf der spez. Kupferoberflächen der Proben (Abbildung 4.70). Die Katalysatoren aus den Mikromischern sind deutlich besser als der Katalysator aus dem klassischen Batch-Verfahren. Mit Methanolproduktionsraten von

4,7 und 4,3  $\text{mmol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{s})$  bei 5 bar und 11,2 und 10,1  $\text{mmol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{s})$  bei 10 bar zeigen die  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Proben aus dem Schlitzplattenmischer und dem Ventilmischer die höchsten Aktivitäten aller synthetisierten Katalysatoren in der Methanolsynthese. Die  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Katalysatoren erreichen damit 78-89 % der katalytischen Aktivität des industriellen Referenzkatalysators.



**Abbildung 4.75:** Methanolproduktion der  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren nach Syntheseroute -  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{pH } 6/2 \text{ h}$

Die katalytische Aktivität der Katalysatoren aus der Synthese mit Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid in den Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ (Tabelle 4.34) zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Proben (Abbildung 4.75). Die Aktivität der Katalysatoren aus den Mikromischern liegt deutlich über der Methanolproduktion der Proben aus dem Batch-Verfahren.

Mit einer Methanolbildung von 0,7 und 1,4  $\text{mmol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{s})$  bei 5 und 10 bar weist die mit Kaliumcarbonat im Batch-Verfahren gefällte Probe die geringste Aktivität aller synthetisierten Proben auf. Dieser Katalysator erreichte bereits in der Reaktiven Frontalchromatographie mit einem Wert von 4,6  $\text{m}^2/\text{g}$  die kleinste Kupferoberfläche. Ursächlich für die geringe Kupferoberfläche und die geringe katalytische Aktivität der  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Probe aus dem Batch-Verfahren ist der hohe Restgehalt an Kalium, der zu 0,2 wt.-% in der Probe bestimmt wurde. Rückstände von Kaliumionen aus dem Fällungsmittel Kaliumcarbonat führen zu einem verstärkten Sintervorgang der Kupferpartikel im Katalysator und somit zur schnellen Abnahme der Kupferoberfläche und der katalytischen Aktivität in der Methanolsynthese [5]. Mit einer BET-Oberfläche von 93  $\text{m}^2/\text{g}$  besitzt dieser Katalysator eine der höchsten, gemessenen BET-Oberflächen aller dargestellten Katalysatoren. Daraus wird deutlich, dass die



BET-Oberflächen aus der Physisorptionsmessung nicht mit der Kupferoberfläche und der katalytischen Aktivität der Katalysatoren korreliert werden können und nur wenig Vorhersagen über diese erlaubt. Die mit Kaliumcarbonat gefällten Katalysatoren aus Schlitzplattenmischer und Ventilmischer sind in der Methanolsynthese wesentlich aktiver als der Batch-Katalysator und erreichen etwa die Aktivität der Katalysatoren aus der Fällung mit  $Na_2CO_3$ .

Die Katalysatoren aus der Fällung mit Natriumhydroxid zeigen sehr geringe Aktivitäten in der Methanolsynthese (Tabelle 4.34). Die Katalysatoren aus beiden Mikromischern erreichen 44-55 % der Aktivität des Referenzkatalysators und sind aktiver als die Katalysatoren aus dem Batch-Verfahren mit jeweils 34 % der Aktivität der industriellen Vergleichsprobe. Die geringe Methanolproduktion dieser Katalysatoren stimmt mit den geringen spezifischen Kupferoberflächen überein, die in der Reaktiven Frontalchromatographie erhalten werden.

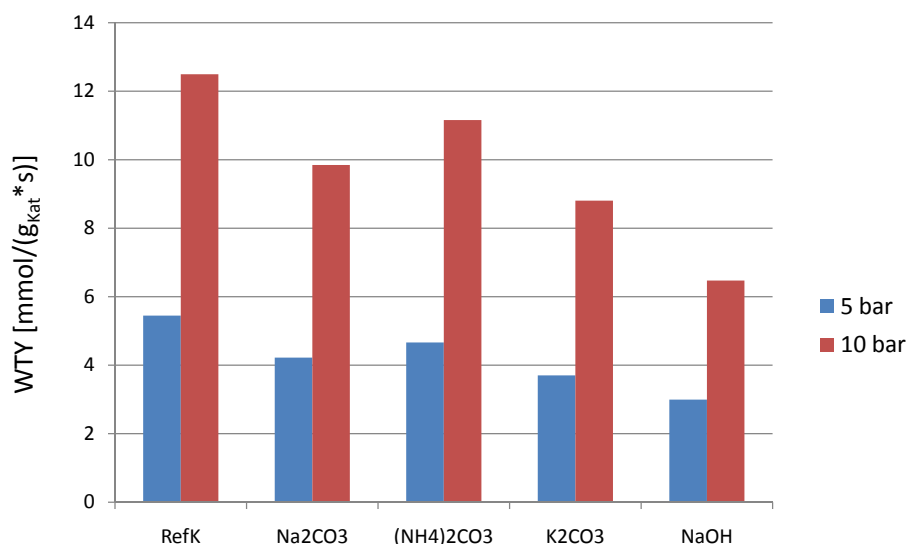
Um den Einfluss der Syntheserouten auf die katalytische Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme darzustellen, sind in Tabelle 4.35 jeweils die Syntheserouten mit der maximalen und minimalen Methanolproduktion für die verschiedenen Fällungsreagenzien aufgeführt.

**Tabelle 4.35:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Syntheseroute

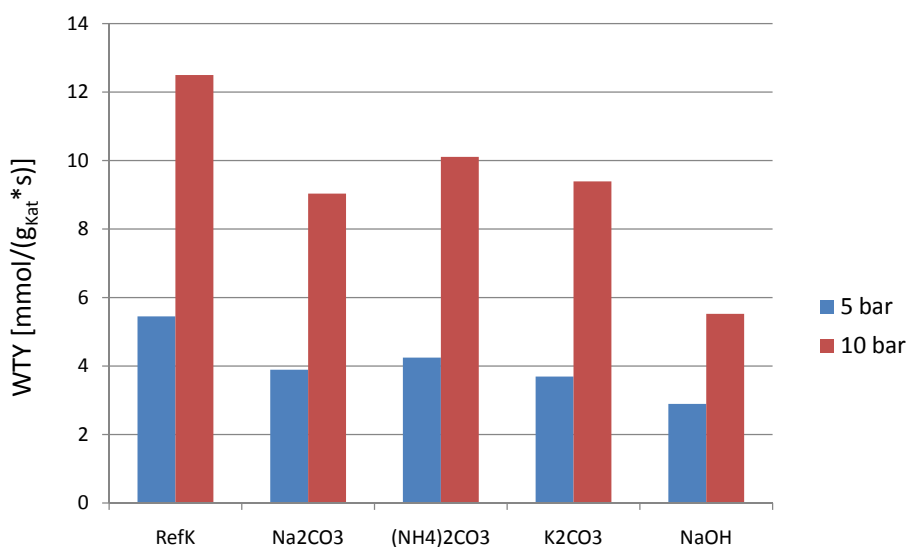
Fällungsreagenz	Methanolproduktion	
	Maximum	Minimum
$Na_2CO_3$	SPM	VM
$(NH_4)_2CO_3$	SPM	Batch
$K_2CO_3$	VM	Batch
$NaOH$	SPM	Batch

Unabhängig vom eingesetzten Fällungsmittel wird für alle dargestellten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren das Maximum für die katalytische Aktivität in der Methanolsynthese bei Katalysatoren aus der Synthese in den neuartigen, kontinuierlich betriebenen Syntheserouten mit Mikromischern erhalten. Das Minimum der katalytischen Aktivität wird für die Synthesen mit  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  und  $NaOH$  im klassischen Batch-Verfahren gefunden. In der Synthese mit  $Na_2CO_3$  wird das Minimum der Aktivität in der  $MeOH$ -Synthese im Ventilmischer gefunden, wobei die Aktivitäten der  $Na_2CO_3$ -Katalysatoren sehr ähnlich sind. Aus Tabelle 4.35 wird das Potential der mikroverfahrenstechnischen Anlagen mit einem Mikromischer als zentralem Baustein für die Synthese von  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren mit kontinuierlicher Betriebsweise als Alternative zum klassischen Batch-Verfahren deutlich.

Die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in der Methanolsynthese vom Fällungsreagenz wird offensichtlich, wenn man die Methanolproduktion der ternären Katalysatoren innerhalb einer Syntheseroute betrachtet. Die Aktivität der mit Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid im Schlitzplattenmischer (Abbildung 4.76) und im Ventilmischer (Abbildung 4.77) gefällten Katalysatoren sind im Folgenden dargestellt.



**Abbildung 4.76:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h



**Abbildung 4.77:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Ventilmischer/pH 6/2 h

In der Methanolsynthese zeigt der mit  $(NH_4)_2CO_3$  gefällte Katalysator bei 5 und 10 bar Reaktionsdruck die höchste Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme aus der Syntheserieihe im Schlitzplattenmischer (Abbildung 4.76). In der Reaktion wird eine Methanolproduktionsrate von 4,7 bzw. 11,2  $mmol/(g_{Kat} \cdot s)$  erhalten. Die  $(NH_4)_2CO_3$ -Probe erreicht somit 86 % der Leistung des industriellen Referenzkatalysators bei 5 bar und 89 % bei 10 bar. Die Katalysatoren aus der Fällung mit Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat weisen eine geringere Aktivität auf und liegen bei etwa 77-79 % und 68-70 % der Leistung des Referenzmaterials. Die geringste katalytische Aktivität in der  $MeOH$ -Synthese zeigt die  $NaOH$ -Probe mit einer Methanolproduktionsrate von 3,0 und 6,5  $mmol/(g_{Kat} \cdot s)$  bei 5 und 10 bar Druck.

In der Syntheserieihe aus dem Ventilmischer wird die höchste Aktivität in der Methanolsynthese ebenfalls mit dem Katalysator aus der Ammoniumcarbonat-Fällung erzielt (Abbildung 4.77). Mit einer Methanolproduktion von 4,3 und 10,1  $mmol/(g_{Kat} \cdot s)$  bei 5 und 10 bar Reaktionsdruck erreicht der Katalysator jedoch nur 78 bzw. 81 % der Leistung des industriellen  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Referenzkatalysators. Bei der Fällungsreaktion mit Natrium- und Kaliumcarbonat im Ventilmischer zeigen die Katalysatoren sehr ähnliche katalytische Aktivitäten. Die erzielten Methankonzentrationen liegen im Bereich von 68-75 % der mit dem Referenzmaterial erzielten  $MeOH$ -Konzentration. Vergleichbar zu den Ergebnissen aus dem Schlitzplattenmischer erreicht der Katalysator aus der Synthese mit Natriumhydroxid mit 2,9 und 5,5  $mmol/(g_{Kat} \cdot s)$  nur 53 bzw. 44 % des Referenzkatalysators und damit die geringste Aktivität der im Ventilmischer dargestellten ternären Katalysatoren.

In der Fällung im Batch-Verfahren erzielen alle dargestellten Katalysatoren mit Ausnahme der  $Na_2CO_3$ -Probe die geringste katalytische Aktivität in der Methanolsynthese im Vergleich zu den Syntheserouten in Schlitzplattenmischer und Ventilmischer (Tabelle 4.34). Der mit Natriumcarbonat gefällte Katalysator erzielt mit einer Methanolproduktion von 4,0 und 9,2  $mmol/(g_{Kat} \cdot s)$  die höchste Aktivität der Batch-Proben. Das Maximum der Aktivität im Batch-Reaktor liegt jedoch mit 73 bzw. 74 % der Leistung des Referenzmaterials deutlich unter den katalytischen Aktivitäten, die in den beiden Mikromischern erzeugt werden. Die sehr geringe Aktivität der  $K_2CO_3$ -Probe aus der Batch-Synthese wird, wie bereits beschrieben, durch den hohen Rückstand an Kalium von 0,2 wt.-% im Katalysator verursacht.

In der Auswertung der Ergebnisse der katalytischen Methanolsynthese kann im Vergleich zu den Ergebnissen aus der Reaktiven Frontalchromatographie kein eindeutiger Trend abgeleitet werden. Die Darstellung der ternären  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme in den Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ mit den Fällungsreaktionen Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid ergibt, in Übereinstimmung mit den spezifischen Kupferoberflächen für die Fällung mit Natriumhydroxid, Katalysatoren mit der niedrigsten Kupferoberfläche und geringsten katalytischen Aktivität in der Methanolsynthese. Hohe Methanolproduktionsraten werden insbesondere in den Mikromischern mit den Fällungsmitteln  $(NH_4)_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  erhalten, welche annähernd

die Methanolproduktion des industriellen Referenzkatalysators erreichen. In der Synthese der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren mit Kaliumcarbonat können ebenfalls Katalysatoren mit hoher Aktivität in der  $MeOH$ -Synthese erhalten werden. Dabei muss besonders auf einen ausreichenden Waschschrift geachtet werden, um Rückstände an Kaliumionen aus der Probe zu entfernen, welche als Katalysatorgift wirken. Der Einfluss der eingesetzten Fällungsmittel in der Katalysatorsynthese auf die katalytische Aktivität der Proben aus den verschiedenen Syntheserouten in der Methanolsynthese ist in Tabelle 4.36 zusammenfassend dargestellt.

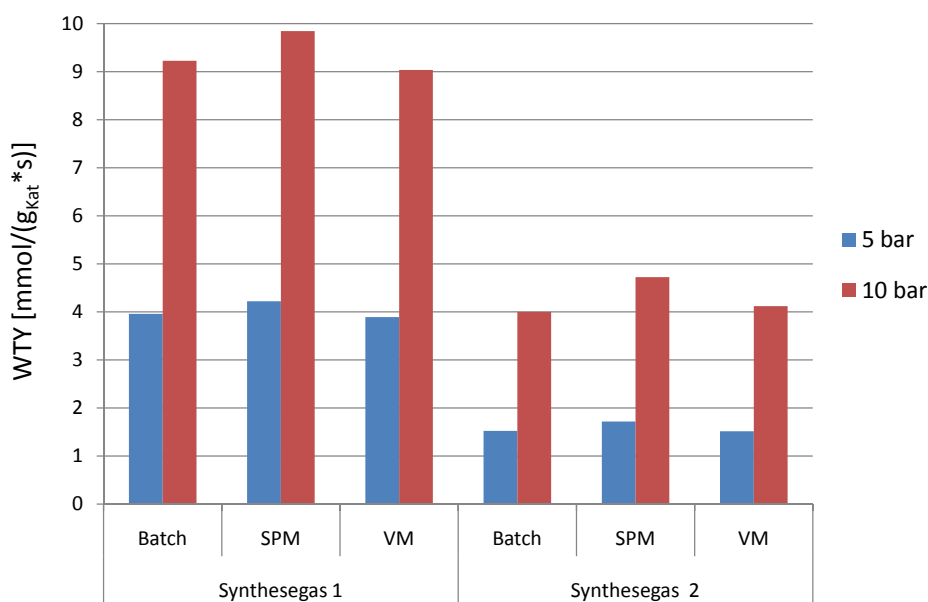
**Tabelle 4.36:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz

Syntheseroute	Methanolproduktion	
	Maximum	Minimum
Batch	$Na_2CO_3$	$K_2CO_3$
SPM	$(NH_4)_2CO_3$	$NaOH$
VM	$(NH_4)_2CO_3$	$NaOH$

Aus Tabelle 4.36 wird deutlich, dass mit dem alternativen Fällungsmittel Ammoniumcarbonat insbesondere in den neuartigen, kontinuierlich betriebenen Syntheseverfahren mit Mikromischern sehr aktive Katalysatoren für die Methanolsynthese dargestellt werden können. Hohe Aktivitäten werden ebenfalls mit den anderen Carbonat-haltigen Fällungsmitteln Natrium- und Kaliumcarbonat erhalten. Die geringe Methanolproduktion der  $K_2CO_3$ -Probe aus dem Batch-Verfahren kann als Ausreißer aufgrund des hohen Rückstands an Kaliumionen im Katalysatormaterial gesehen werden. Die anderen Katalysatoren aus der Fällung mit Kaliumcarbonat zeigen durchaus vergleichbare Aktivitäten zu den  $Na_2CO_3$ -Katalysatoren.

Sehr geringe Konzentrationen an Methanol in der Synthesereaktion werden grundsätzlich mit den Katalysatoren aus der Fällung mit Natriumhydroxid erhalten. Die  $NaOH$ -Katalysatoren erreichen im Durchschnitt nur 45 % der Leistung des industriellen Referenzkatalysators. Dabei muss beachtet werden, dass auch in der Fällung mit Natriumhydroxid in den neuartigen Syntheserouten der Mikroverfahrenstechnik wesentlich aktivere Katalysatoren als im klassischen Batch-Verfahren erhalten wurden. Grundsätzlich scheint dieses Fällungsreagenz jedoch für den Einsatz in der Darstellung von ternären  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren für die Methanolsynthese wenig geeignet.

Die Katalysatoren aus der Fällung mit Natriumcarbonat in den verschiedenen Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ wurden in der Methanolsynthese mit zwei unterschiedlichen Synthesegasgemischen getestet (Kapitel 7.2). Das zweite Synthesegasgemisch unterscheidet sich in den Anteilen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit 12 bzw. 2 Vol.-% vom ursprünglichen Synthesegas mit Anteilen von 6 und 8 Vol.-% für  $CO$  bzw.  $CO_2$ . Der Volumenanteil der Inertgaskomponenten Argon und Helium sowie von Wasserstoff bleibt unverändert. Damit soll neben dem Einfluss der Syntheseroute und der Fällungsreagenzien der Einfluss der Zusammensetzung des Reaktionsgases auf die Methanolproduktion der Katalysatoren untersucht werden. Die katalytische Aktivität der Katalysatoren in der Methanolsynthese in Abhängigkeit des eingesetzten Synthesegases ist in Abbildung 4.78 dargestellt.



**Abbildung 4.78:** Methanolproduktion in Abhängigkeit des Synthesegasgemisches -  $Na_2CO_3$ /Batch/ph 6/2 h

Aus der Darstellung der Ergebnisse wird deutlich, dass, unabhängig von der Zusammensetzung des Synthesegasgemisches, in der Reaktion für die Katalysatoren der verschiedenen Syntheserouten der gleiche Verlauf der Methanolproduktion erhalten wird. Der Katalysator aus der Synthese im Schlitzplattenmischer zeigt bei 5 und 10 bar Reaktionsdruck die höchste Aktivität in der  $MeOH$ -Synthese mit dem  $CO$ -reichen Synthesegasgemisch. Die  $Na_2CO_3$ -Proben aus Batch-Verfahren und Ventilmischer erreichen sehr ähnliche Methanolkonzentrationen in der Reaktion.

Die Methanolproduktionsraten, die mit dem  $CO$ -reichen Synthesegas erzielt werden, liegen im Bereich von 40 - 50 % der Werte, die mit dem  $CO_2$ -reichen Synthesegas erreicht werden. Nach den Ergebnissen thermodynamischer Berechnungen liegt die in der Synthesereaktion erzielbare  $MeOH$ -Konzentration unter den gewählten Reaktionsbedingungen für das  $CO$ -reiche Reaktionsgas über den Werten, die mit dem  $CO_2$ -reichen Synthesegas erhalten werden können (Tabelle 4.37). Die thermodynamisch berechnete Gleichgewichtskonzentration für Methanol liegt im  $CO$ -reichen Reaktionsgas für 5 und 10 bar Druck jeweils um den Faktor 1,9 über den Methanolkonzentrationen im  $CO_2$ -reichen Synthesegas. In der Reaktion mit dem stark  $CO$ -haltigen Gasgemisch sollten somit höhere Methanolkonzentrationen als mit dem  $CO_2$ -reichen Reaktionsgas erzielt werden.

**Tabelle 4.37:** Molanteil Methanol im thermodynamischen Gleichgewicht

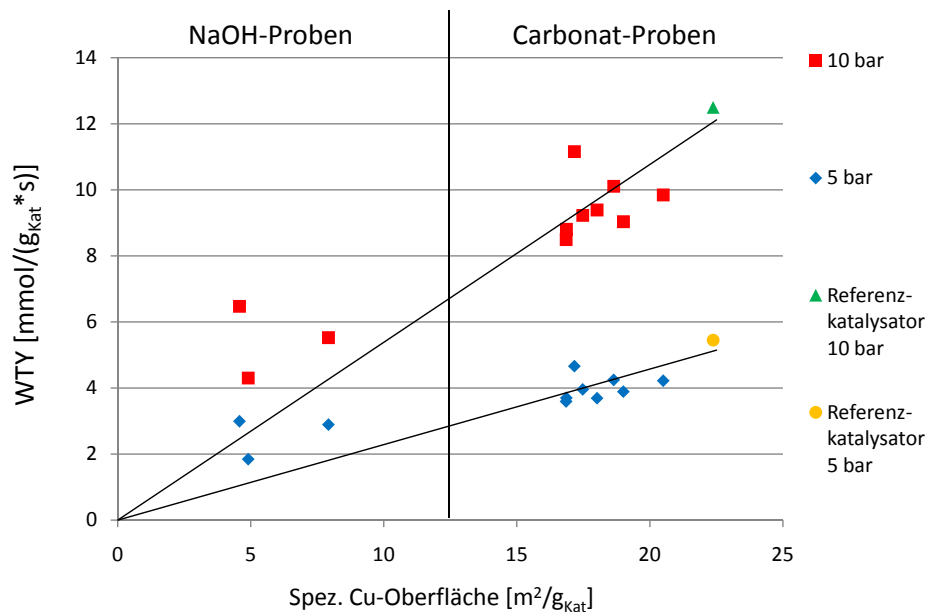
Reaktionsdruck	Synthesegasgemisch	
	$CO_2$ -reich	$CO$ -reich
[bar]	[mol-% $MeOH$ ]	[mol-% $MeOH$ ]
5	0,53	1,01
10	1,74	3,27

Die Abweichung der gemessenen Methanolkonzentrationen in der katalytischen Reaktion von den theoretisch berechneten Werten kann durch zwei Faktoren erklärt werden. Wie in Kapitel 2.1.2 dargelegt, wird die Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionsgases in der Methanolsynthese von drei Reaktionen (Gleichungen 2.1 - 2.3) bestimmt. Neben den Hydrierungsreaktionen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu Methanol ist dies die Wassergasshiftreaktion. In der Methanolsynthese wird Methanol hauptsächlich über die Hydrierung von Kohlendioxid erzeugt [105, 117]. In der Reaktion mit  $CO$ -reichem Synthesegas kann Methanol erst über den Zwischenschritt der Wassergasshiftreaktion aus dem entstehenden Kohlendioxid gebildet werden. Somit kann für die Bildung von Methanol aus einem  $CO$ -reichen Synthesegasgemisch nur eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit für Methanol und damit eine geringere Methanolkonzentration erzielt werden, obwohl die Bildung von Methanol gegenüber dem Synthesegas mit weniger  $CO$  thermodynamisch bevorzugt wäre.

Ein weiterer Aspekt ist die Verringerung der katalytisch aktiven, spezifischen Kupferoberfläche und der damit verbundene Rückgang der katalytischen Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren durch Synthesegasgemische mit hohem Anteil an Kohlenmonoxid. Im Katalysator wird durch Kohlenmonoxid die Interaktion des Kupfers mit der Trägermatrix verringert und dadurch die Sintervorgänge der Kupferpartikel beschleunigt [25, 94, 130]. Hohe Anteile von Kohlenmonoxid tragen zudem zur Bildung von Kupfercarbonyl-Spezies bei, die einerseits die freie Kupferoberfläche verringern und andererseits als flüchtige Spezies

Kupfer aus dem Katalysatorsystem austragen [17, 126]. Mit dem Einsatz von Synthesegas mit hohem Kohlendioxidanteil kann damit trotz thermodynamischer Limitierung eine höhere Methanolproduktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen erzielt werden.

Die spezifische Kupferoberfläche eines ternären  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorsystems zum Einsatz in der Methanolsynthese wird häufig als Kriterium zur Vorhersage der katalytischen Aktivität in der Reaktion mit Synthesegas eingesetzt [43]. Im Folgenden wird die katalytische Aktivität der im Batch-Verfahren und in den Mikromischern mit den Fällungsmitteln Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid dargestellten Katalysatoren mit der spezifischen Kupferoberfläche der Proben korreliert. In Abbildung 4.79 sind die  $\text{Cu}$ -Oberfläche und die erhaltene Methanolproduktionsrate in der Synthese gegeneinander aufgetragen.



**Abbildung 4.79:** Methanolproduktion der  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren in Relation zur spezifischen Kupferoberfläche

Aus der Darstellung in Abbildung 4.79 ist gut zu erkennen, dass der industrielle Referenzkatalysator bei 5 und 10 bar Druck in der Methanolsynthese jeweils die höchste spezifische Kupferoberfläche und die höchste Methanolproduktionsrate zeigt. Die Katalysatoren aus der Fällung mit Carbonat-haltigen Reagenzien weisen etwas geringere Kupferoberflächen und Methanolkonzentrationen in der Synthese auf.

Mit Natriumhydroxid gefällte  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren besitzen wie in den Kapiteln 4.8.1-4.8.2 bereits dargestellt, jeweils die kleinsten Kupferoberflächen und die geringsten Methanolbildungsraten. Die Katalysatorprobe aus der Synthese im Batch-Verfahren mit

Kaliumcarbonat wurde aufgrund der stark abweichenden Werte für die spezifische Kupferoberfläche (Tabelle 4.31) und der Methanolproduktion (Tabelle 4.34) in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

Die Werte des ternären Referenzkatalysators und der Katalysatoren aus der Fällung mit Carbonat-Spezies liegen in einem Bereich um die Trendlinie. Für die Katalysatoren, die mit Natriumhydroxid gefällt wurden, liegen die Werte bei 5 und 10 bar jeweils deutlich über der Trendlinie. Betrachtet man die Methanolproduktionsraten bezogen auf die spezifische Kupferoberfläche der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme, so erreichen die  $NaOH$ -Proben im Mittel  $0,47 \text{ mmol}/(m^2 \cdot s)$  bei 5 bar und  $1,0 \text{ mmol}/(m^2 \cdot s)$  bei 10 bar Druck in der Methanolsynthesereaktion. Mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln dargestellte Katalysatoren erreichen Methanolproduktionsraten pro Kupferoberfläche von  $0,21 \text{ mmol}/(m^2 \cdot s)$  bei 5 bar und  $0,50 \text{ mmol}/(m^2 \cdot s)$  bei 10 bar. Der industrielle Referenzkatalysator liegt mit Werten von  $0,24$  und  $0,56 \text{ mmol}/(m^2 \cdot s)$  bei 5 bzw. 10 bar nur knapp über den mit Carbonat-Spezies synthetisierten Katalysatorproben.

Die Synthese der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren mit Natriumhydroxid ergibt Proben, die pro Quadratmeter spezifischer Kupferoberfläche etwa doppelt so viel Methanol produzieren wie Katalysatoren die mit Natrium-, Ammonium- oder Kaliumcarbonat gefällt wurden. Die Katalysatoren aus der Fällung mit Natriumhydroxid sind somit bezogen auf die in der Reaktiven Frontalchromatographie bestimmten, spezifischen Kupferoberflächen wesentlich aktiver als die Katalysatorsysteme aus der Fällung mit Carbonat-haltigen Reagenzien. Da die  $NaOH$ -Katalysatoren jedoch nur etwa ein Viertel der spezifischen Kupferoberfläche der mit Carbonat-Spezies gefällten Katalysatoren aufweisen, werden mit den  $NaOH$ -Proben in der Methanolsynthese nur ca. 50 % der Methanolproduktionsraten der „Carbonat“-Katalysatoren erreicht.



### 4.8.3 Aktivitätsmessung in der High-Throughput-Anlage

Neben der Messung der katalytischen Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme in der Methanolsynthese in der Schnelltestanlage FAST wurden weitere Katalysatorproben bei der Süd-Chemie AG in Heufeld in einer High-Throughput-Anlage (HTU) untersucht. In der HTU wurden Katalysatorproben vermessen, die in den Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ mit den Fällungsreagenzien Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid bei pH-Wert 7 dargestellt und für zwei Stunden in der Mutterlauge gealtert wurden (Tabelle 8.2). Die Prozessparameter der Methanolsynthese in der HTU sind in Tabelle 4.38 aufgeführt.

**Tabelle 4.38:** Parameter der Methanolsynthese in der High-Throughput-Anlage

Parameter	Einheit	Wert
Time on stream	[h]	268
Temperatur	[°C]	210
	[°C]	250
Druck	[bar g]	60
Gesamtvolumenstrom	[NmL/min]	1200 @ 210°C
Synthesegas	[NmL/min]	2000 @ 250°C
Volumenstrom Helium	[NmL/min]	3
Downstream		
Einwaage Katalysator	[mg]	200
Synthesegas		
$CO_2$	[Vol.-%]	8,0
$CO$	[Vol.-%]	5,9
$CH_4$	[Vol.-%]	19,7
$H_2$	[Vol.-%]	59,5
$N_2$	[Vol.-%]	6,9

Im Vergleich zur Durchführung der Methanolsynthese in der FAST Schnelltestanlage weichen im 16-fach Parallelreaktor einige Parameter deutlich ab. In der HTU-Anlage wird die Synthesereaktion bei einem Druck von 60 bar anstelle von 5 bzw. 10 bar und einem Volumenstrom von 75 NmL/min Synthesegas bei 210°C bzw. 125 NmL/min bei 250°C pro Reaktor anstelle

von 78 NmL/min in der Schnelltestanlage durchgeführt. Ebenso unterscheidet sich die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegasgemisches. Die Volumenanteile an Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff des Synthesegases, welches in der HTU verwendet wird, sind identisch mit den Anteilen dieser Komponenten in Synthesegasmischung 1 (Kapitel 7.2). Die Volumenanteile von 25 Vol.-% Helium und 1,5 Vol.-% Argon werden jedoch durch 19,7 Vol.-% Methan und 6,9 Vol.-% Stickstoff ersetzt.

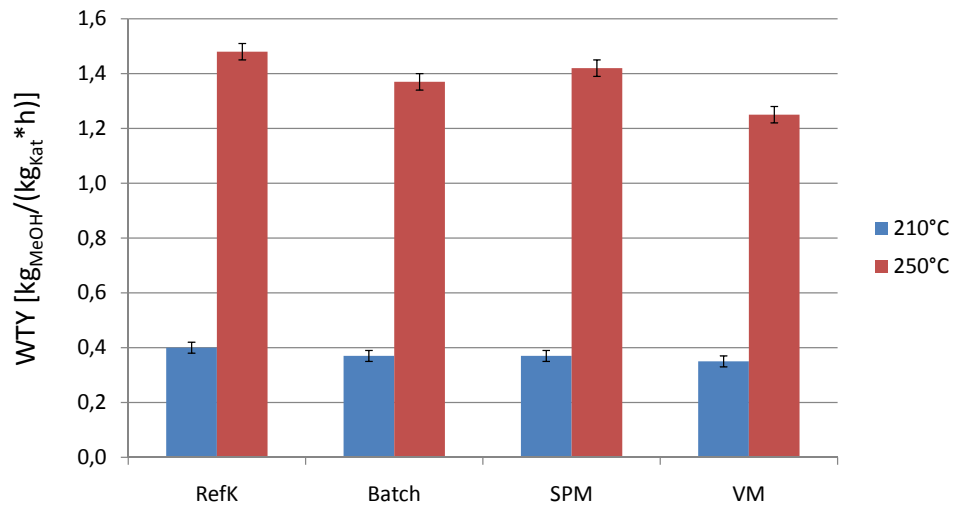
Die katalytischen Aktivitäten der untersuchten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in der High-Throughput-Anlage sind in Tabelle 4.39 zusammengefasst. Zur Bewertung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren aus dem Batch-Verfahren und den Mikromischern wurde ein industrieller, ternärer  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysator unter identischen Reaktionsbedingungen als Referenzmaterial vermessen. Das Referenzmaterial erreicht eine Methanolproduktion von  $0,4 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei einer Reaktionstemperatur von  $210^\circ\text{C}$  und  $1,48 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei  $250^\circ\text{C}$ . Damit weist das Referenzmaterial die höchste Aktivität der ausgewählten und in der HTU untersuchten Katalysatoren auf.

**Tabelle 4.39:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in der High-Throughput-Anlage

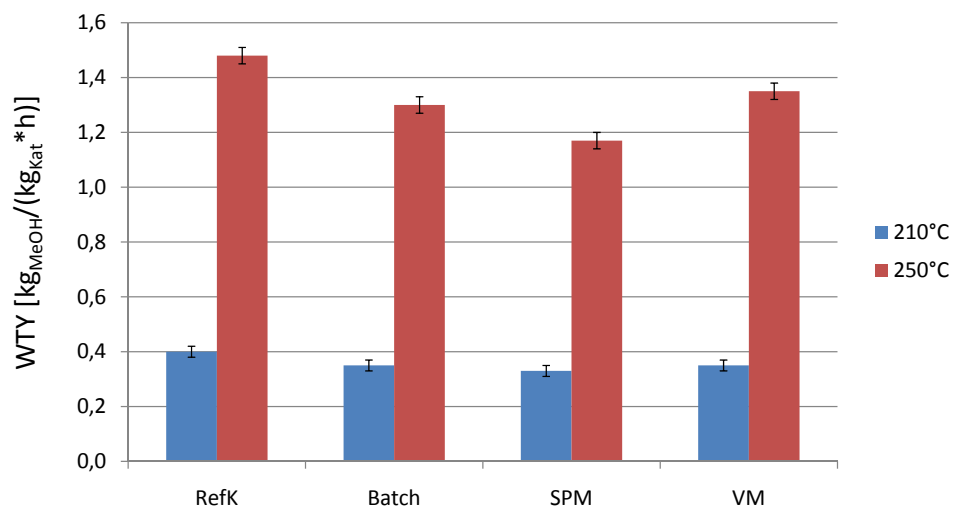
Fällungsreagenz	Batch		SPM		VM	
	210°C	250°C	210°C	250°C	210°C	250°C
	$[\text{kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)]$		$[\text{kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)]$		$[\text{kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)]$	
$Na_2CO_3$	0,37	1,37	0,37	1,42	0,35	1,25
$(NH_4)_2CO_3$	0,35	1,30	0,33	1,17	0,35	1,35
$K_2CO_3$	0,36	1,37	0,32	1,19	0,06	0,22
$NaOH$	0,12	0,44	0,03	0,11	0,21	0,72

Die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren zeigen mit Werten von 80-96 % der katalytischen Leistung des Referenzkatalysators im Allgemeinen sehr hohe Aktivitäten in der Methanolsynthese. Der Katalysator aus der Fällung im Schlitzplattenmischer mit Natriumcarbonat weist mit 0,37 und  $1,42 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei  $210^\circ\text{C}$  bzw.  $250^\circ\text{C}$  die höchste Aktivität der synthetisierten Proben auf. Diese Methanolproduktionsraten entsprechen 92 bzw. 96 % der Leistung des industriellen Katalysators. Mit Ausnahme der  $K_2CO_3$ -Probe aus dem Schlitzplattenmischer sind die Katalysatoren, die mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln dargestellt wurden, sehr aktiv in der  $MeOH$ -Synthese. Die Katalysatoren aus der Synthese mit Natriumhydroxid dagegen zeigen in der Methanolsynthese deutlich geringere Aktivitäten. Die Katalysatorprobe aus dem Ventilmischer erreicht als aktivster Katalysator der  $NaOH$ -Reihe mit einer Methanolproduktion von 0,21 und  $0,72 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei  $210^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  lediglich 49 bzw. 53 % des Referenzkatalysators.

Um den Einfluss der Syntheseroute auf die katalytische Aktivität der dargestellten Katalysatoren bewerten zu können, werden die Ergebnisse der *MeOH*-Synthese in der HTU für die Fällungsmittel  $Na_2CO_3$  (Abbildung 4.80) und  $(NH_4)_2CO_3$  (Abbildung 4.81) in Abhängigkeit der eingesetzten Syntheseroute dargestellt.



**Abbildung 4.80:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in der HTU nach Syntheseroute -  $Na_2CO_3$ /pH 7/2 h



**Abbildung 4.81:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in der HTU nach Syntheseroute -  $(NH_4)_2CO_3$ /pH 7/2 h

Aus den Abbildungen 4.80 und 4.81 wird deutlich, dass alle mit Natrium- und Ammoniumcarbonat synthetisierten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren eine hohe Aktivität in der Methanolsynthese aufweisen, die nahe an den industriellen Referenzkatalysator heranreicht.

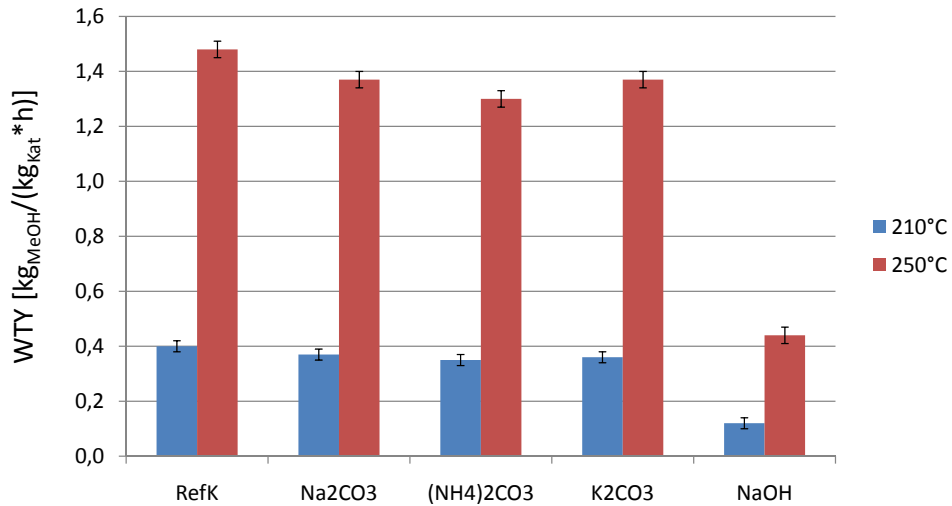
In der Syntheserieihe mit Natriumcarbonat erreichen die Katalysatoren 85-96 % des Referenzmaterials bei 210°C Reaktionstemperatur. Bei einer Temperatur von 250°C erreichen die  $Na_2CO_3$ -Proben 88-93 % des industriellen Katalysators. In der  $(NH_4)_2CO_3$ -Reihe liegen die katalytischen Aktivitäten mit 88-91 % und 83-88 % der Referenz bei 210°C bzw. 250°C etwas unter den Aktivitäten der  $Na_2CO_3$ -Katalysatoren. Anders als bei den Ergebnissen der Methanolsynthese in der FAST Schnelltestanlage (Kapitel 4.8.2) ist bei den Ergebnissen der  $MeOH$ -Synthese in der High-Throughput-Anlage kein Trend der katalytischen Aktivität bezüglich der in der Synthese der Katalysatoren eingesetzten Syntheseroute zu erkennen. Diese Beobachtung gilt sowohl für die Synthesereien mit  $Na_2CO_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$ , als auch für die Reihen mit  $K_2CO_3$  und  $NaOH$ .

Das Maximum der katalytischen Aktivität liegt in der Syntheserieihe mit dem Fällungsmittel Ammoniumcarbonat bei der Katalysatorprobe aus dem Ventilmischer. Der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysator erreicht in der  $MeOH$ -Synthese eine Aktivität von  $0,37 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei 210°C und  $1,42 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei 250°C, was 96 bzw. 93 % des Referenzkatalysators entspricht. In der Syntheserieihe mit Ammoniumcarbonat weist der Katalysator aus dem Ventilmischer mit  $0,33$  und  $1,35 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  für die beiden Reaktionstemperaturen etwa 91 bzw. 88 % der Leistung des Referenzmaterials auf. Die sehr geringe katalytische Aktivität des mit Kaliumcarbonat im Ventilmischer dargestellten Katalysators kann aus den bisher dargelegten Ergebnissen der Charakterisierung nicht erklärt werden. Weder die elementare Zusammensetzung des Katalysators, mögliche Rückstände oder die Zusammensetzung der Kristallphasen können die niedrige Methanolbildungsrate erklären.

Betrachtet man die Aktivität der ternären  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren innerhalb einer Syntheseroute, so wird der Einfluss des Fällungsreagenzes auf die Aktivität des Katalysators deutlich. Die Methanolproduktion der mit Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid im Batch-Verfahren bei pH-Wert 7 gefällten Katalysatoren ist in Abbildung 4.82 dargestellt.

In der Synthese im klassischen Batch-Verfahren wird für die synthetisierten Katalysatoren in der Methanolsyntheseaktivität bei 210°C eine Reihenfolge von  $Na_2CO_3 > K_2CO_3 > (NH_4)_2CO_3 > NaOH$  erzielt. In der Methanolsynthese bei 250°C wird die Reihenfolge  $Na_2CO_3 = K_2CO_3 > (NH_4)_2CO_3 > NaOH$  erhalten. Das  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsystem aus der Fällung mit Natriumcarbonat erreicht mit  $0,37 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei 210°C und  $1,37 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei 250°C die höchsten Methanolsyntheseraten der Batch-Katalysatoren. Damit weisen die beiden dargestellten Katalysatoren jeweils 92,5 % der katalytischen Aktivität des industriellen Referenzkatalysators auf. Mit einer Methanolproduktion von  $0,35 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei einer Temperatur von 210°C und  $1,30 \text{ kg}_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei 250°C zeigen die Katalysatoren aus der Fällungsreaktion mit Ammoniumcarbonat eine etwas geringere katalytische Aktivität. Die  $(NH_4)_2CO_3$ -Proben erzielen bei 210°C und 250°C Reaktionstemperatur jeweils ca. 87 % des Referenzkatalysators. Die geringste Aktivität in der

Methanolsynthese erreichen in der Darstellung im Batch-Verfahren die mit Natriumhydroxid gefällten Katalysatoren. Die  $NaOH$ -Proben erbringen mit einer Methanolproduktion von 0,12 bzw. 0,44  $kg_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei Temperaturen von 210°C und 250°C nur ca. 30 % des Referenzmaterials.



**Abbildung 4.82:** Methanolproduktion der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Batch/pH 7/2 h

In den Syntheserouten mit den Mikromischern ergeben sich in der Reihenfolge der Aktivitäten für die Katalysatoren aus der Synthese mit einem Carbonat-haltigen Fällungsmittel kleinere Abweichungen. Die mit Carbonat-Spezies dargestellten ternären  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme sind jedoch bis auf eine Ausnahme, die mit Kaliumcarbonat im Schlitzplattenmischer gefällte Probe, deutlich aktiver als die mit Natriumhydroxid gefällten Katalysatoren.

Die Messung der katalytischen Aktivität in der Methanolsynthese bei einem Reaktionsdruck von 60 bar in der High-Throughput-Anlage hat gezeigt, dass die in den neuartigen, kontinuierlich betriebenen Syntheserouten mit Mikromischern und alternativen Fällungsmitteln, wie Ammonium- und Kaliumcarbonat, dargestellten Katalysatoren hohe Aktivitäten aufweisen und teilweise bis zu 96 % der Aktivität eines industriell eingesetzten Referenzkatalysators erreichen.

## 4.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Synthesen der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren, ihrer physiko-chemischen Charakterisierung sowie der Reaktiven Frontalchromatographie und der Aktivitätsmessungen in der Methanolsynthese, die in den Kapiteln 4.1 - 4.8 ausführlich dargelegt und diskutiert wurden, sollen im Folgenden zusammengefasst und die wichtigsten Trends herausgearbeitet werden.

Die Metallzusammensetzung der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide wurde mit Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt. Unabhängig vom Fällungsmittel und der Syntheseroute wurden alle Syntheseansätze der Katalysatoren mit einem  $Cu:Zn:Al$ -Verhältnis von 60:30:10 durchgeführt. In der Synthese der Proben im Batch-Verfahren und verschiedenen Mikromischern bei pH-Wert 7 wurde das eingesetzte Metallverhältnis in den Katalysatoren sehr gut wiedergefunden. Bei Durchführung der Synthese bei pH 6 wurden jedoch Abweichungen in der Metallzusammensetzung erhalten. In der Fällung mit Carbonat-Spezies werden Verhältnisse von 62:27:11 mit erhöhten Werten für Kupfer und Aluminium sowie verringerten Zinkgehalten gefunden. Diese Beobachtungen stehen jedoch in Einklang mit zu erwartenden Effekten des vom pH-Wert abhängigen Fällungsvorgangs, wenn der pH während der Fällung vom neutralen pH 7 abweicht [103, 155]. Die basische Fällung von wässrigen Nitratlösungen der Metalle Kupfer, Zink und Aluminium beginnt mit der Bildung von amorphem Kupferhydroxid und reagiert mit Zink- und Carbonationen weiter zu gemischten Hydroxycarbonaten. Wird die Fällungsreaktion in leicht sauren Medien durchgeführt, so werden Carbonationen durch Protonen in der Lösung zu Kohlensäure protoniert und entweichen nach der Zersetzung als Kohlendioxid aus dem Reaktionsmedium. Somit wird der Einbau von Zink in die Hydroxycarbonatprecursor erschwert.

Beim Einsatz der Fällungsmittel Ammoniumcarbonat und Natriumhydroxid tragen weitere Effekte zur Verschiebung des eingesetzten Metallverhältnisses bei. In der Synthese der Hydroxycarbonatprecursor mit  $(NH_4)_2CO_3$  bei pH-Wert 7 bilden sich in der Mutterlauge Kupferamin-Komplexe, die an der charakteristischen Blaufärbung erkannt werden und im Waschprozess aus dem Reaktionssystem entfernt werden. Dadurch werden in Katalysatoren aus der Fällung mit  $(NH_4)_2CO_3$  leicht verringerte Kupfergehalte detektiert. In der Fällung mit Natriumhydroxid bei pH 6 in den Mikromischern wird mit einem Verhältnis von 70:18:12 ein stark erhöhter Einbau von Kupfer und ein deutlich verringerter Zinkeinbau festgestellt. Ursächlich hierfür ist zum Einen die höhere Löslichkeit von Zinkhydroxiden in leicht sauren, wässrigen Lösungen [57] und zum Anderen ist in der Fällung mit  $NaOH$  ohne Carbonat-Spezies die Reorganisation des Präzipitats mit einem nachträglichen Einbau von Zink- und Carbonationen in das anfänglich gebildete Kupferhydroxid nicht möglich. Durch die verstärkte Vermischung und den besseren Stofftransport in den mikrostrukturierten Reaktoren ist dieser Effekt in den mikroverfahrenstechnischen Anlagen deutlich ausgeprägter als in der Fällung im Batch-Verfahren bei pH 6 zu beobachten.

Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass die gewählte Syntheseroute in der Darstellung der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide einen geringeren Einfluss auf die Zusammensetzung der Metalle in den Proben hat, als die Wahl des Fällungsmittels und insbesondere die Wahl des pH-Wertes während der Synthese und in der Mutterlauge während des Alterungsprozesses. Die Dauer der Alterungsprozesse dagegen zeigt keinen Einfluss auf die Metallanteile im Precursor. Die Reorganisation des Präzipitats unter Einbau von Zink in die Hydroxycarbonatstruktur scheint sehr schnell während der Reaktionsdauer abzulaufen und von der Alterung nicht beeinflusst zu werden.

Zur Bestimmung der Rückstände von Edukten oder Nebenprodukten in den gefällten, ternären  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen werden die Elementgehalte von Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff ermittelt. Speziell die Gehalte an Natrium [85, 162] und Kalium [5] sind von Bedeutung, da sie im späteren  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Material als Katalysatorgift wirken. Nach der Fällungsreaktion mit entsprechender Alterungsdauer in der Mutterlauge werden alle Precursor demselben Post-Processing unterzogen. Dabei werden die Hydroxycarbonate drei Mal mit je 400 mL UPW gewaschen, getrocknet und kalziniert. Die Ergebnisse der Mikroanalytik zeigen, dass die gewählten Bedingungen des Wasch- und Kalzinierungsprozesses bei sorgfältiger Durchführung ausreichend sind, um sehr geringe Anteile an unerwünschten Rückständen in den Katalysatorproben zu erzielen. In einem Großteil der mit Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid gefällten Proben wird der gewünschte Restgehalt an Natrium von  $\leq 0,15$  wt.-% erreicht [162].

Die Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff lassen keinen Einfluss der Alterungsdauer in der Mutterlauge erkennen. Bei den Alkalimetallen wird mit zunehmender Dauer des Alterungsprozesses ein Trend zur Abnahme der Restgehalte an Natrium und Kalium gefunden. Während der Alterung der Fällungssuspension laufen nach den Primärprozessen, Keimbildung und Kristallwachstum, die Sekundärprozesse Alterung und Ionenaustausch im Precursor ab. Dabei können mitgefällte Alkaliionen aus dem Kristallgitter entfernt und durch Ionen von Kupfer, Zink oder Aluminium ersetzt werden. Der Anteil der Rückstände und Restgehalte wird maßgeblich durch die Prozesse während der Alterung und die Wahl des Fällungsmittels beeinflusst. Ein Einfluss der Syntheserouten im Batch-Verfahren und in den Mikromischern ist nicht zu erkennen.

Die Oberflächen der Mischoxiddkatalysatoren werden mittels Physisorption von Stickstoff gemessen und nach der BET-Methode ausgewertet. Die Katalysatoren aus der Synthese mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln erreichen BET-Oberflächen von 60-90  $\text{m}^2/\text{g}$ , wohingegen die Proben aus der Fällung mit Natriumhydroxid mit 11-68  $\text{m}^2/\text{g}$  deutlich geringere Oberflächen aufweisen. Unabhängig vom Einsatz von Natrium-, Ammonium- oder Kaliumcarbonat, erreichen die mit Carbonat-Spezies gefällten  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systeme, über die Alterungsdauer gemittelt, hohe und annähernd gleiche BET-Oberflächen im Bereich von 71-81  $\text{m}^2/\text{g}$ . Mit Natriumhydroxid werden dagegen lediglich 40  $\text{m}^2/\text{g}$  erhalten. Das Maximum wird von der

$K_2CO_3$ -Probe aus dem Batch-Verfahren mit  $100\text{ m}^2/g$  nach zwei Stunden Alterung erreicht. Das Minimum der BET-Oberfläche erhält man in der  $NaOH$ -Probe aus dem Batch-Ansatz ohne Alterung mit  $11\text{ m}^2/g$ .

Innerhalb der Syntheserieihe mit Carbonat-Spezies als Fällungsreagenz kann kein Einfluss der Syntheseroute auf die Oberfläche der dargestellten Mischoxide beobachtet werden. Die Synthese der Katalysatoren mit Natriumhydroxid jedoch zeigt mit dem Einsatz der mikrostrukturierten Mischer eine starke Zunahme der spezifischen Oberfläche. Die Fällung in den Schlitzplatten- und Ventilmischern führt nahezu zu einer Verdopplung der gemessenen BET-Oberfläche in der Fällungsreaktion mit  $NaOH$ . Vergleicht man die erhaltenen BET-Oberflächen bei pH-Wert 6 und 7, so wird bei neutralem Fällungs-pH für die mit Carbonathaltigen Fällungsmittel dargestellten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren eine mittlere Zunahme der Oberfläche von  $2\text{--}4\text{ m}^2/g$  gemessen. In der Synthese mit Natriumhydroxid wird ein Anstieg der Oberfläche von  $16\text{ m}^2/g$  erzielt. Den größten Einfluss auf die Oberflächen der synthetisierten Katalysatoren zeigt jedoch die Dauer des Alterungsprozesses. Nach einer Alterungsphase von zwei Stunden in der Mutterlauge werden durchwegs die höchsten Oberflächen der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide erreicht. Im Verlauf der Alterung steigen die BET-Oberflächen teilweise bis zu 40 %.

Die Zusammensetzung der Kristallphasen der Hydroxycarbonatprecursor wurde qualitativ mit Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Die Struktur der Hydroxycarbonate im Precursor bestimmt die Aktivität der Katalysatoren in der Methanolsynthese. Diesen Effekt bezeichnet man als „chemisches Gedächtnis“ [14]. Aktive Katalysatoren gehen demnach aus Precursormaterialien hervor, die großteils aus den Kristallphasen Malachit und Rosasit und nur zu geringen Teilen aus Aurichalcit und amorphen Anteilen bestehen [9, 27, 75]. Precursor, welche in den Syntheserouten mit den Mikromischern dargestellt wurden, zeigen in der Fällung mit Carbonathaltigen Fällungsreagenzien stärker ausgeprägte Kristallphasen der Kupfer-/Zink-Hydroxycarbonate als im Batch-Verfahren. Die starke Ausbildung der Phasen von Malachit, Rosasit und Aurichalcit zusammen mit den geringen Anteilen an amorphem Material wird den effizienten Mischprozessen in den Mikromischern zugeschrieben. Im Verlauf der Alterungsphase bzw. mit zunehmender Alterungsdauer wird eine Auflösung der Aurichalcitphase bei gleichzeitiger Stabilität der Kristallphasen Malachit und Rosasit beobachtet. Der Alterungsprozess von 2 Stunden sollte somit die Katalysatoren mit der höchsten Aktivität in der Methanolsynthese hervorbringen.

Die Synthese der Precursor mit Ammoniumcarbonat liefert Hydroxycarbonate mit hoher Kristallinität und scharf ausgeprägten Reflexen der Kristallphasen, insbesondere von Malachit und Rosasit sowie geringe amorphe Anteile. Der Einsatz der Fällungsmittel Natrium- und Kaliumcarbonat bringt Katalysatorvorstufen mit vergleichbaren Kristallstrukturen, jedoch



geringerer Kristallinität hervor. In den Katalysatorvorstufen aus der Syntheserieihe mit Natriumhydroxid werden Reflexe der Kristallphasen Gerhardtit, Kupfer-, Zink- und Aluminiumhydroxid sowie Kupferoxid erhalten. Die XRD-Profile der mit  $NaOH$  gefällten Precursor unterscheiden sich damit deutlich von den Profilen der mit Carbonat-Spezies gefällten Precursor. Die  $NaOH$ -Proben weisen keine Kristallphasen auf, denen hohe Aktivitäten in der späteren  $MeOH$ -Synthese zugeschrieben werden.

Der pH-Wert spielt eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Kristallphasen in den Katalysatorvorstufen. Ein hoher bis neutraler pH-Wert führt zu einem hohen Grad an Kristallinität, verbunden mit scharf und deutlich ausgeprägten Malachit- und Rosasit-Strukturen in den Fällungsprodukten. Mit zunehmendem pH-Wert sind die Reflexe der Kristallphasen in den Hydroxycarbonaten wesentlich schärfer und intensiver als bei sauren pH-Werten. Dieser Effekt des pH-Wertes während der Fällungsreaktion und des Alterungsprozesses tritt auf, unabhängig davon ob im Batch-Betrieb oder kontinuierlich synthetisiert bzw. ob die Fällung mit  $Na_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  oder  $NaOH$  durchgeführt wurde.

In den neuartigen, kontinuierlich mit Mikromischern betriebenen Syntheserouten und dem Einsatz alternativer Fällungsmittel wie Ammonium- und Kaliumcarbonat werden Hydroxycarbonatprecursor mit intensiv ausgeprägten Reflexen und den katalytisch aktiven Kristallphasen Malachit und Rosasit erhalten. Die Wahl eines neutralen pH-Wertes in der Fällungsreaktion und während der Alterungsphase von zwei Stunden in der Mutterlauge führt zu einer stärkeren Ausbildung von Malachit und Rosasit gegenüber der Kristallphase Aurichalcit. Damit erreichen die Synthesen in den mikrostrukturierten Mischern höhere Kristallinitäten und höhere Anteile von Malachit bzw. Rosasit als im klassischen Batch-Verfahren.

Die thermische Zersetzung der Hydroxycarbonatprecursor wurde in einer mit einem Massenspektrometer gekoppelten Thermowaage (TG-MS) analysiert. Die Zersetzung der Hydroxycarbonatprecursor aus der Fällung mit Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat erfolgt in drei Schritten. Nach der Freisetzung von Kristallwasser und schwach gebundenem Kohlendioxid aus der Probe bei 130-150°C erfolgt bei ca. 350°C die Abspaltung struktureller Hydroxylgruppen unter Abgabe von Wasser sowie die Zersetzung der Kristallphasen Rosasit, Malachit, Aurichalcit und anderer Carbonat-haltiger Phasen unter Bildung von Kohlendioxid. Im letzten Schritt erfolgt die Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate in zwei Schritten im Bereich von 430-630°C. In der Fällung der Katalysatorvorstufen mit den Carbonat-Spezies zeigt die eingesetzte Syntheseroute keinen Einfluss auf den grundsätzlichen Verlauf des Zersetzungs Vorgangs. Lediglich die exakten Zersetzungstemperaturen der einzelnen Schritte sind leicht zueinander verschoben.

In der Synthese der Katalysatoren mit Natriumhydroxid wird ein ähnlicher Trend für den Einfluss der Syntheserouten „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ und „Ventilmischer“ gefunden. Die thermische Zersetzung verläuft aufgrund der anderen chemischen Zusammensetzung der Katalysatorvorstufen in zwei Schritten, zunächst mit der Freisetzung von schwach gebundenem Kristallwasser aus der Probe bei 110-140°C, gefolgt von der Zersetzung der Hydroxide und Gerhardtit unter Freisetzung von Wasser, Stickoxiden und Sauerstoff bei 230-260°C. Für die verschiedenen Syntheserouten wird allerdings, wie bei den Carbonat-Spezies, nur eine Verschiebung der Zersetzungstemperaturen beobachtet, aber keine Veränderung des allgemeinen Zersetzungsverhaltens.

Die Morphologie und Partikelgrößenverteilung der dargestellten  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide wird in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) für ausgewählte Proben betrachtet. Auch hier ist wieder eine klare Unterscheidung zwischen den Katalysatoren aus der Synthese mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln und der Synthese mit Natriumhydroxid zu treffen. Die TEM-Aufnahmen der Carbonat-Proben zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße der kalzinierten Precursor und der in der Fällungsreaktion eingesetzten Syntheseroute. Die mittleren Partikelgrößen liegen in einem Bereich von 7,1-7,6 nm. Zudem liefern das Batch-Verfahren und die Synthesen in den beiden mikroverfahrenstechnischen Anlagen innerhalb der Synthesereihen mit den Fällungsmitteln Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat runde und ovale Partikel mit ähnlicher Morphologie.

In der Synthesereihe mit Natriumhydroxid werden mittlere Partikelgrößen von 42-54 nm gefunden, die damit ca. um den Faktor 6-7 über den Partikelgrößen der Carbonat-Proben liegen. Zudem erstrecken sich die Partikelgrößenverteilungen der  $\text{NaOH}$ -Proben über einen deutlich breiteren Bereich. Die Morphologie der mit Natriumhydroxid gefällten Partikel ist sehr uneinheitlich. Es werden große unförmige Partikel sowie kleinere Partikel mit runder bzw. ovaler Form gefunden. Betrachtet man die TEM-Aufnahmen der untersuchten  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide, die mit Carbonat-Spezies und Natriumhydroxid in den verschiedenen Syntheserouten gefällt wurden, so wird deutlich, dass die Wahl des Fällungsmittels einen höheren Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung und Morphologie als die Syntheseroute hat.

Die kalzinierten Precursor bzw.  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischoxide werden neben der Charakterisierung mittels ICP-OES, TEM und Stickstoffphysisorption ebenso in thermogravimetrischen Experimenten und der Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Sowohl die thermogravimetrischen Untersuchungen als auch die Analyse der Kristallphasenzusammensetzung der  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren zeigen, unabhängig von der in der Fällungsreaktion eingesetzten Syntheseroute „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ oder „Ventilmischer“, eine sehr hohe Ähnlichkeit der elementaren und strukturellen Zusammensetzung.

Die thermische Zersetzung der Mischoxidkatalysatoren aus der Synthese mit Carbonathaltigen Fällungsmitteln erfolgt in zwei Schritten. Bei Temperaturen von 130 - 140°C werden schwach gebundenes Kristallwasser und adsorbiertes Kohlendioxid freigesetzt. Der zweite Massenverlust wird durch Zersetzung der Hochtemperatur-Carbonate in den Mischoxiden bei Temperaturen von 530 - 580°C verursacht. Die Zersetzungstemperaturen für Proben aus den verschiedenen Syntheserouten stimmen dabei sehr gut überein.  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme aus der Synthese mit Natriumhydroxid weisen in der thermischen Analyse dagegen lediglich einen geringen Massenverlust bei 122°C mit der Freisetzung von adsorbiertem Wasser auf.

Die XRD-Profile der kalzinierten Oxide zeigen unabhängig von der eingesetzten Syntheseroute und dem Fällungsmittel nahezu eine identische Zusammensetzung der Kristallphasen mit Reflexen der Oxide von Kupfer (Melakonit), Zink (Zinkit) und Aluminium. Die Profile der Katalysatoren aus der Fällung mit Carbonat-Spezies unterscheiden sich teilweise geringfügig in der Intensität der Reflexe. Die Reflexe der mit Natriumhydroxid dargestellten Proben zeigen das gleiche Profil, sind jedoch wesentlich schärfer und intensiver ausgeprägt und zeigen weniger amorphe Anteile.

Die spezifischen Kupferoberflächen der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren werden nach der Reduktion mit Wasserstoff mittels Reaktiver Frontalchromatographie mit Distickstoffmonoxid in der katalytischen Schnelltestanlage FAST bestimmt. Es wurden Katalysatorproben untersucht, die bei pH-Wert 6 in allen Syntheserouten mit den Fällungsmitteln Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid dargestellt und für zwei Stunden gelagert wurden. Die Messung der  $Cu$ -Oberflächen erfolgt vor und nach Durchführung einer Methanolsynthesereaktion bei 210°C Temperatur und Reaktionsdrücken von 5 und 10 bar. Das Maximum der spezifischen Kupferoberfläche erreicht der industrielle  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Referenzkatalysator mit  $22,4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Kupferoberflächen der dargestellten Katalysatorproben reichen jedoch bis zu ca. 92 % an das Referenzmaterial heran.

Die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren aus der Fällungsreaktion mit den neuartigen, kontinuierlich betriebenen mikroverfahrenstechnischen Anlagen erreichen durchwegs höhere spezifische Kupferoberflächen als die Katalysatorproben aus dem konventionellen Batch-Verfahren. Zudem zeigen die Katalysatoren aus den Mikromischern einen geringeren Rückgang der Kupferoberfläche während der Methanolsynthese. Die Synthese in Mikromischern bringt also Katalysatoren mit höherer und sehr stabiler Kupferoberfläche hervor. Betrachtet man die eingesetzten Fällungsmittel in der Katalysatorsynthese, so werden mit Natriumcarbonat, gefolgt von Ammoniumcarbonat, die höchsten Kupferoberflächen mit hoher Stabilität erhalten. Mit Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid werden geringe spezifische Kupferoberflächen und eine hohe Abnahme der  $Cu$ -Oberflächen in der Methanolsynthese erhalten.

Wird in der Methanolsynthese ein Synthesegasgemisch mit hohem Anteil an Kohlenmonoxid eingesetzt, führt dies zu einem sehr hohen Rückgang der Kupferoberfläche von bis zu 40 %. Bei einem Gasgemisch mit geringem  $CO$ -Anteil wird dagegen nur ein Rückgang im Bereich von 4-6 % erhalten. Dies wird auf die Belegung der Kupferoberfläche mit Kohlenmonoxid unter Bildung von Kupfercarbonylspezies und die Beschleunigung von Sintervorgängen der Kupferkristalle durch eine Verringerung der Metall-Träger-Wechselwirkung von Kupfer und Zinkoxid, hervorgerufen durch Kohlenmonoxid, zurückgeführt.

Die katalytische Aktivität der in den verschiedenen Syntheserouten mit den Fällungsmitteln Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid dargestellten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren, deren spezifische Kupferoberfläche bestimmt wurde, wird ebenfalls in der Schnelltestanlage FAST analysiert. Bei Drücken von 5 und 10 bar weist das industrielle Referenzmaterial mit 5,5 und 12,5  $mmol/(g_{Kat} \cdot s)$  die höchsten Methanolproduktionsraten der untersuchten Proben auf. Die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren aus der Synthese mit Ammoniumcarbonat in der neuartigen, kontinuierlich betriebenen Syntheseroute im Schlitzplattenmischer reichen jedoch bis auf 86 bzw. 89 % an die Aktivität des Referenzkatalysators heran und zeigen die höchste katalytische Aktivität der dargestellten Katalysatoren. Unabhängig vom eingesetzten Fällungsmittel in der Synthese wird für alle dargestellten Katalysatorproben das Maximum der katalytischen Aktivität in der Methanolsynthese bei Proben aus der Synthese in den innovativen mikroverfahrenstechnischen Anlagen mit Mikromischern erhalten. Das Minimum der katalytischen Aktivität wird zu 75 % bei Proben aus der Synthese im klassischen Batch-Verfahren erhalten.

In den Mikromischern wird der aktivste Katalysator in der Fällung mit Ammoniumcarbonat erhalten. Im Batch-Verfahren wird der aktivste Katalysator mit Natriumcarbonat dargestellt. Im Allgemeinen können mit Natrium- und Ammoniumcarbonat  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme mit hoher Aktivität erhalten werden. Die Katalysatoren aus der Fällung mit Kaliumcarbonat zeigen eine Aktivität in der Methanolsynthese, die ca. 10 % unter derjenigen der anderen vermessenen Carbonat-haltigen Spezies liegt. Die mit Natriumhydroxid gefällten Proben erreichen dagegen jeweils nur etwa 50 % der katalytischen Aktivität des aktivsten Katalysators der Synthesereihe.

Wird die Methanolproduktionsrate der Katalysatoren auf die spezifische Kupferoberfläche bezogen, so erreichen die  $NaOH$ -Proben im Mittel 0,47  $mmol/(m^2 \cdot s)$  bei 5 bar und 1,0  $mmol/(m^2 \cdot s)$  bei 10 bar Druck und liegen damit um den Faktor 2 über den Katalysatoren aus der Synthese mit Carbonat-Spezies mit Werten von 0,21 bzw. 0,50  $mmol/(m^2 \cdot s)$ . Pro Quadratmeter spezifischer Kupferoberfläche erzeugen die  $NaOH$ -Proben etwa doppelt so viel Methanol wie die Katalysatoren, die mit Natrium-, Ammonium- oder Kaliumcarbonat gefällt wurden. Aufgrund der geringen Kupferoberfläche der mit Natriumhydroxid gefällten Katalysatoren erreichen sie jedoch nur ca. 50 % der Methanolproduktionsraten der „Carbonat“-Katalysatoren.

In der Methanolsynthese mit dem  $CO$ -reichen Synthesegasgemisch werden nur etwa 40-50 % der Methanolproduktionsraten mit dem  $CO_2$ -reichen Synthesegasgemisch erzielt. Die Katalysatoren aus der Synthese im Schlitzplattenmischer bzw. im Ventilmischer weisen auch hier eine höhere Methanolproduktion als die Batch-Probe auf. Die geringe katalytische Aktivität kann zum Einen durch die Desaktivierung der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren mit Kohlenmonoxid durch vermehrte Sintervorgänge und den damit verbundenen Abbau der aktiven Kupferoberfläche erklärt werden. Die Interaktion des metallischen Kupfers mit dem Zinkoxidträger wird verringert und die Dispersion der Kupferpartikel nimmt ab. Zum Anderen erfolgt die Bildung von Methanol großteils durch die Hydrierung von Kohlendioxid. In der Reaktion mit  $CO$ -reichem Synthesegas kann Methanol erst über den Zwischenschritt der Wassergasshiftreaktion aus dem entstehenden Kohlendioxid gebildet werden. Somit kann für die Produktion von Methanol aus einem  $CO$ -reichen Synthesegasgemisch nur eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit und damit eine geringere Methanolkonzentration gemessen werden.

Die katalytische Aktivität ausgewählter  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme in der Methanolsynthese wurde in einer High-Throughput-Anlage der Süd-Chemie AG in Heufeld vermessen. Die Synthese wurde bei 60 bar Druck und Temperaturen von 210°C und 250°C mit den jeweiligen Gesamtvolumenströmen für Synthesegas von 1200 bzw. 2000  $NmL/min$  durchgeführt. Das industrielle Referenzmaterial erreicht eine Methanolproduktionsrate von 0,4  $kg_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei einer Reaktionstemperatur von 210°C und 1,48  $kg_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei 250°C und damit das Maximum der untersuchten Proben dieser Syntheserieihe in der HTU. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren zeigen jedoch mit 80-96 % der Aktivität des Referenzkatalysators im Allgemeinen sehr hohe katalytische Aktivität in der Methanolsynthese. Mit 0,37 und 1,42  $kg_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  weist der Katalysator aus der Fällung im Schlitzplattenmischer mit Natriumcarbonat die höchste Aktivität der synthetisierten Proben auf und erreicht 92 bzw. 96 % der Leistung des Referenzkatalysators. In der Aktivitätsmessung der Katalysatoren in der HTU ist kein einheitlicher Trend bezüglich der in der Fällungsreaktion eingesetzten Syntheserouten zu erkennen. Katalysatoren aus der Fällung mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln erreichen unabhängig von der Syntheseroute hohe Aktivitäten in der Methanolsynthese. Katalysatoren aus der Fällung mit Natriumhydroxid erreichen dagegen mit einer Methanolproduktion von 0,12 bzw. 0,44  $kg_{MeOH}/(g_{Kat} \cdot h)$  bei Temperaturen von 210°C und 250°C lediglich ca. 30 % des Referenzmaterials und damit die geringsten Aktivitäten in der Methanolsynthese.



## 5 Zusammenfassung

Methanol ist ein wichtiger Grundstoff der chemischen Industrie und Grundlage für viele Chemikalien wie Formaldehyd, Essigsäure, Kunststoffmonomere wie Methacrylsäuremethylester und Dimethylterephthalat sowie vieler weiterer organischer Verbindungen. Daneben gilt Methanol aufgrund des hohen Wasserstoff-zu-Kohlenstoffverhältnisses als effizienter Energieträger und Wasserstoffspeicher mit hohem Zukunftspotential im Energie- und Verkehrssektor, beispielsweise in der Brennstoffzellentechnik. Methanol ist bereits heute mit einer Weltjahresproduktion von ca. 52 Mio. Tonnen nach Ammoniak und Schwefelsäure die dritthäufigst, heterogen katalytisch dargestellte Basischemikalie mit stetig wachsender Nachfrage. Die Synthese von Methanol erfolgt heutzutage aus Synthesegas an  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsystemen nach dem ICI-Niederdruckverfahren. Aufgrund der hohen Wachstumspotentiale des Methanols ist eine Optimierung der Methanolsynthese, der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren und insbesondere der Katalysatorsynthese aus betriebs- und umwelttechnischen Aspekten erforderlich.

Die Darstellung der Methanolsynthesekatalysatoren erfolgte bisher großtechnisch durch die wässrige Cofällung der Metallnitratlösungen mit Natriumcarbonat. Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass dabei die Syntheseparameter wie pH-Wert, Temperatur und Alterungszeit die physiko-chemischen Eigenschaften der Katalysatorvorstufen und damit auch die katalytische Aktivität des späteren  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysators wesentlich beeinflussen. In konventionellen Batch-Reaktoren sind Temperaturkontrolle und effiziente Durchmischung der Reaktanden, trotz eindrucksvoller Fortschritte im Bereich von Effizienz und Sicherheit, nach wie vor große Herausforderungen in der Synthese nanostrukturierter Materialien. Eine exakte Einhaltung der Syntheseparameter ist nur schwer zu erzielen. Die Mikroverfahrenstechnik dagegen bietet aufgrund des um den Faktor 500 größeren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses eine verbesserte Steuerung der Prozessparameter und durch die sehr kurzen Diffusionsstrecken innerhalb der Mikrostrukturen eine effiziente Vermischung und vermeidet so Konzentrationsgradienten. Die Entwicklungen der Mikroverfahrenstechnik ermöglichen innovative Syntheserouten zur Darstellung nanostrukturierter Katalysatoren unter Einhaltung exakt definierter und über die gesamte Reaktionsdauer konstanter Syntheseparameter. Desweiteren können die Fällungsreaktionen in den mikroverfahrenstechnischen Anlagen kontinuierlich betrieben werden. In der Synthese der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme kann somit ein stationärer Zustand in der Fällungsreaktion mit exakt definierten Prozessparametern erhalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in mikroverfahrenstechnischen Anlagen mit Mikromischern im kontinuierlichen Betrieb dargestellt. Die Fällungsreaktionen wurden in einem Schlitzplattenmischer und in einem Ventilmischer mit wässriger Cofällung aus den Metallnitraten von Kupfer, Zink und Aluminium und einem basischen Fällungsreagenz durchgeführt. In den Eduktlösungen werden die Metalle Kupfer, Zink und Aluminium in einem molaren Verhältnis von 60:30:10 angesetzt, welches in den ternären Katalysatoren typischerweise Anwendung findet. Als Fällungsmittel wurden Natrium-, Ammonium-, Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid eingesetzt. Die Fällung der Katalysatoren wird bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt: 6,0; 6,5; 6,7 und 7,0. Die Synthese der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systeme wird nach der „constant pH method“ durchgeführt, d.h. der pH-Wert wird während der Fällungsreaktion und der folgenden Alterungsphase durch Titration mit einem automatischen Titrator konstant gehalten. Die Fällungsreaktion und der Alterungsprozess finden bei einer Temperatur von 65°C statt. Das primäre Fällungsprodukt wird für unterschiedliche Alterungsdauern von 0, 1 und 2 Stunden in der Mutterlauge gealtert. Im anschließenden Post-Processing wird das Präzipitat gewaschen, filtriert, getrocknet und kalziniert. Neben der Darstellung der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in den neuartigen Syntheserouten wurden Vergleichsproben in einem Batch-Reaktor nach dem klassischen Cofällungsverfahren synthetisiert.

Die Charakterisierung der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme erfolgte durch die Bestimmung der Oberfläche der kalzinierten Mischoxide mittels Physisorption von Stickstoff und die Analyse der Metallzusammensetzung von Kupfer, Zink und Aluminium mit Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. In Elementaranalysen wurden die Restgehalte von Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff aus Eduktrückständen oder Nebenprodukten bestimmt. Die Morphologie und Partikelgrößenverteilung der Partikel der Mischoxide wurden aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) erhalten. Die Kristallphasen der Hydroxycarbonatprecursor wurden qualitativ mit Pulverröntgendiffraktometrie bestimmt. In thermogravimetrischen Untersuchungen wurde das thermische Zersetzungsverhalten der Precursor und  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide in einer Thermowaage mit Massenspektrometer analysiert. Die spezifische Kupferoberfläche der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren wurde nach Reduktion mit Wasserstoff durch Reaktive Frontalchromatographie mit Distickstoffmonoxid in der katalytischen Schnelltestanlage FAST durchgeführt. Die Messung der katalytischen Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in der Methanolsynthese aus Synthesegas erfolgte in der Schnelltestanlage und der High-Throughputanlage der Süd-Chemie AG in Heufeld.

Die Untersuchung der physiko-chemischen und katalytischen Eigenschaften der in den neuartigen, kontinuierlich betriebenen Syntheserouten mit dem Schlitzplattenmischer bzw. dem Ventilmischer dargestellten ternären Katalysatorsysteme zeigte, dass diese Katalysatoren bessere oder zumindest gleichwertige Charakteristika wie im klassischen Batch-Verfahren dargestellte



Katalysatoren besitzen. Bei den eingesetzten Fällungsmitteln wiesen vor allem mit Natriumcarbonat und dem neu eingesetzten Ammoniumcarbonat synthetisierte  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren erwünschte Eigenschaften, wie hohe Kristallinität, hohe spezifische Kupferoberfläche und hohe Aktivität in der katalytischen Testreaktion auf.

Der Katalysatordarstellung mit den Carbonat-haltigen Fällungsreagenzien Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat liegt in der Fällungsreaktion und während der Alterung ein vollkommen anderes chemisches System als in der Fällung mit Natriumhydroxid zu Grunde. Die Fällung der Nitrate von Kupfer, Zink und Aluminium beginnt nach Zugabe einer alkalischen Lösung mit der Bildung von amorphem Kupferhydroxid. In dieses primäre Präzipitat werden Zink- und Carbonationen zu einem gemischten Hydroxycarbonat eingebaut. In der Fällungsreaktion mit Natriumhydroxid dagegen fehlen diese Carbonat-Spezies und der Einbau von Zink in das primär gebildete Kupferhydroxid ist erschwert. Insbesondere bei den Synthesen bei leicht sauren pH-Werten wird der verringerte Einbau von Zink in der Untersuchung der Metallzusammensetzungen der Katalysatoren deutlich. Durch die Anwesenheit von Protonen werden Carbonationen zu Kohlensäure protoniert und zu Wasser und Kohlendioxid zersetzt. In der Synthese bei leicht sauren pH-Werten und mit Natriumhydroxid werden somit Metallverhältnisse von 62:27:11 in den Mischoxiden gefunden. Bei neutralen pH-Werten werden die eingesetzten Molverhältnisse für Kupfer, Zink und Aluminium sehr gut in den Katalysatoren wiedergefunden. Im Gegensatz zu Fällungsmittel und pH-Wert zeigen die eingesetzten Syntheserouten und die Dauer des Alterungsprozesses einen nur sehr geringen Einfluss auf die Metallzusammensetzung der Katalysatoren. Auf die Rückstände von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff kann ebenfalls kein Einfluss der Syntheseroute, des pH-Wertes oder der Alterungsphase erkannt werden. Für die Gehalte von Natrium und Kalium wird jedoch mit zunehmender Alterung eine Abnahme der Restgehalte gefunden. Während der Alterung in der Mutterlauge findet eine Reorganisation des Fällungsproduktes mit Auflösung, Ionenaustausch und Rekristallisation statt, in der Einschlüsse von Fehlionen wie Natrium und Kalium aus dem Präzipitat entfernt werden können. Mit steigender Dauer dieses Schrittes können mehr Fehlstellen in den Kristallen ausgeglichen werden.

In der Betrachtung der BET-Oberflächen der dargestellten  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide wird der Unterschied der chemischen Systeme sehr deutlich. Katalysatoren aus der Synthese mit Carbonat-haltigen Reagenzien erreichen unabhängig von der Syntheseroute „Batch-Verfahren“, „Schlitzplattenmischer“ oder „Ventilmischer“ über die Alterungsdauer gemittelte Oberflächen im Bereich von 71-81  $m^2/g$ . In der Reaktion mit Natriumhydroxid werden im Mittel nur Oberflächen von 40  $m^2/g$  erzielt. In der Synthese der Katalysatoren mit Natriumhydroxid wird ein starker Einfluss der Syntheserouten auf die erhaltene Oberfläche sichtbar. Der Einsatz der Mikromischer führt fast zu einer Verdoppelung der Oberflächen. Im Allgemeinen zeigt jedoch die Dauer des Alterungsprozesses den größten Einfluss auf die Oberflächen der Mischoxide. Eine Alterungsphase von zwei Stunden in der Mutterlauge führt zu einem Anstieg der gemessenen BET-Oberfläche von bis zu 40 %.

Die unkalzinierten Hydroxycarbonatprecursor bestehen maßgeblich aus den Kristallphasen Aurichalcit, Malachit, Rosasit und Gerhardtite. Nach aktuellem Stand der Forschung geht man davon aus, dass aus den Precursor mit den Kristallphasen Malachit und Rosasit  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren mit hoher Aktivität in der Methnolsynthese hervorgehen. In den Syntheserouten mit einem Schlitzplattenmischer und mit einem Ventilmischer werden Katalysatoren mit hoher Kristallinität und scharf ausgeprägten Reflexen der Kristallphasen Malachit und Rosasit erhalten. Im klassischen Batch-Verfahren entstehen Precursor mit geringerer Kristallinität, mehr amorphen Anteilen und höheren Anteilen der Kristallphase Aurichalcit. Vor allem der Einsatz des Fällungsmittels Ammoniumcarbonat bringt Hydroxycarbonate mit hoher Kristallinität und scharf ausgebildeten Reflexen der Phasen Malachit und Rosasit sowie geringen amorphen Anteilen hervor. In der Synthese mit Natrium- und Kaliumcarbonat entstehen Katalysatorvorstufen mit vergleichbaren Kristallstrukturen, aber geringerer Kristallinität. Mit zunehmender Dauer der Alterungsphase wird eine höhere Aktivität der Katalysatoren erwartet, da sich die Phase Aurichalcit auflöst wohingegen die Intensitäten der Phasen Malachit und Rosasit stabil sind.

In den Katalysatorvorstufen aus der Fällung mit Natriumhydroxid werden Reflexe der Kristallphasen Gerhardtite, Kupfer-, Zink- und Aluminiumhydroxid sowie Kupferoxid gefunden. Im Gegensatz zu den Hydroxycarbonatprecursor aus der Fällung mit Carbonat-Spezies weisen die Natriumhydroxidproben keine Kristallphasen auf, die eine hohe Aktivität in der Methanolsynthese erwarten lassen.

Die Fällung der Precursor bei hohem bis neutralem pH-Wert führt zu Proben mit höherer Kristallinität und deutlich ausgeprägteren Malachit- und Rosasit-Strukturen als in der Fällung bei leicht saurem pH-Wert. Dieser Einfluss des pH-Wertes kann unabhängig von Fällungsmittel und Syntheseroute beobachtet werden. In den neuartigen, kontinuierlich betriebenen Syntheseanlagen mit Mikromischern und dem alternativen Fällungsmittel Ammoniumcarbonat werden Hydroxycarbonatprecursor mit der deutlichsten Ausprägung der Phasen Malachit und Rosasit erhalten.

Die Morphologie und Partikelgrößenverteilung der  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxide wurde für ausgewählte Proben mittels elektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) untersucht. In der Synthese der Carbonat-Spezies wird unabhängig vom Fällungsmittel und der eingesetzten Syntheseroute eine mittlere Partikelgröße von 7,1 - 7,6 nm mit runden und ovalen Partikeln erzielt. Die Katalysatorproben aus dem Schlitzplattenmischer und dem Ventilmischer zeigen dabei nur unwesentlich kleinere Partikeldurchmesser als die Proben aus dem Batch-Verfahren. Das Maximum der Partikelgrößen der kalzinierten Precursor liegt bei den Carbonat-Spezies bei etwa 15 nm. In der Fällungsreaktion mit Natriumhydroxid werden mittlere Partikelgrößen von 42 - 54 nm und Maxima der Partikelgrößen bei Durchmessern von 195 nm gefunden. Die mittleren Partikeldurchmesser liegen somit bei den Natriumhydroxidproben um den Faktor

6 - 7 über den Durchmessern der Mischoxide aus der Synthese mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln. Zudem ist die Partikelgrößenverteilung der *NaOH*-Proben deutlich breiter als die der Carbonat-Proben. Die Morphologie und Partikelgröße der dargestellten *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatoren wird maßgeblich von der Wahl des Fällungsmittels und nicht von der eingesetzten Syntheseroute beeinflusst.

Die spezifische Kupferoberfläche der *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatorsysteme wird als Indiz der späteren katalytischen Aktivität nach Reduktion der Katalysatoren in der Reaktiven Frontalchromatographie bestimmt. Die Bestimmung der Kupferoberfläche erfolgte vor und nach Durchführung der katalytischen Testreaktion. Die dargestellten Katalysatorsysteme reichen dabei bis auf 92 % an den industriellen Referenzkatalysator heran, der mit 22,4 m<sup>2</sup>/g das Maximum erreicht. Die *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatoren aus der Synthese in den innovativen Syntheserouten mit Mikromischern erreichen im Allgemeinen höhere spezifische Kupferoberflächen als Proben aus der Synthese im klassischen Batch-Reaktor. Ein weiterer Vorteil der Synthesen in Schlitzplattenmischer und Ventilmischer ist die höhere Stabilität der gemessenen Kupferoberfläche. Die Katalysatoren aus der kontinuierlich betriebenen Fällungsreaktion zeigen nach Durchführung der Methanolsynthese einen deutlich geringeren Rückgang der Kupferoberfläche als die Batch-Proben. Aus der Reihe der Fällungsmittel ergeben vor allem die Synthesen mit Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Systeme mit hohen spezifischen Kupferoberflächen mit guter Stabilität. Dagegen werden mit Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid geringe Kupferoberflächen und hohe Rückgänge der Oberfläche in der Methanolsynthese gefunden.

Die Vorteile der neuartigen, mikroverfahrenstechnischen Syntheserouten werden auch in der katalytischen Methanolsynthese in der Schnelltestanlage deutlich. Das Aktivitätsmaximum der Katalysatoren in der Synthesereaktion wird unabhängig vom eingesetzten Fällungsmittel von *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatoren aus dem Schlitzplattenmischer oder dem Ventilmischer erreicht. Das Minimum der katalytischen Aktivität wird nahezu immer bei Katalysatorproben aus dem klassischen Batch-Verfahren gefunden. Aus der Reihe der dargestellten Katalysatoren erreicht der *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysator aus der Fällungsreaktion mit Ammoniumcarbonat im Schlitzplattenmischer die höchste Aktivität mit 86 bzw. 89 % des industriellen Referenzmaterials. Generell werden in der Fällung mit Natrium- und Ammoniumcarbonat ternäre Katalysatoren mit hoher Aktivität erhalten. In der Reaktion mit Kaliumcarbonat werden Katalysatoren erhalten, deren Aktivität ca. 10 % hinter derjenigen der anderen Carbonat-Spezies liegt. Die Synthese mit Natriumhydroxid liefert die Katalysatoren mit der geringsten Aktivität, welche nur ca. 50 % der aktivsten Katalysatoren erreichen. Wird die Methanolsynthese mit einem *CO*-reichen Synthesegas durchgeführt, werden nur etwa 40-50 % der Methanolproduktionsraten erzielt, die mit dem *CO<sub>2</sub>*-reichen Synthesegasgemisch erhalten werden. Die *Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Katalysatoren aus den mikroverfahrenstechnischen Anlagen weisen jedoch auch in dieser Testreaktion höhere Methanolproduktionsraten als die Katalysatoren aus dem Batch-Verfahren auf.

Die Untersuchungen der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme in der HTU der Süd-Chemie AG bestätigen die hohen Aktivitäten der Katalysatoren aus den Syntheserouten mit Mikromischern. Die ternären Katalysatoren aus der Synthese mit Carbonat-haltigen Fällungsmitteln weisen für alle Syntheserouten hohe Methanolproduktionsraten auf. Das Maximum der katalytischen Aktivität erreicht der mit Natriumcarbonat im Schlitzplattenmischer dargestellte Katalysator mit ca. 96 % der Aktivität des industriellen Referenzkatalysators. Die Katalysatorsysteme aus der Synthese mit Natriumhydroxid erreichen mit 30 % der katalytischen Leistung des Referenzmaterials die geringsten Aktivitäten in der Methanolsynthese beim Test in der HTU.

Die Ergebnisse, die im Zuge dieser Arbeit erhalten wurden, zeigen, dass die Darstellung ternärer  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme in innovativen Syntheserouten mit mikrostrukturierten Mixern als kontinuierliche Fällungsreaktion durchgeführt werden kann. In der Fällungsreaktion mit Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat im Schlitzplattenmischer bzw. im Ventilmischer wurden Katalysatoren mit gleichwertigen bzw. bevorzugten physikochemischen Eigenschaften im Vergleich zum klassischen Batch-Verfahren erhalten. In der Zusammensetzung der Kristallphasen der Hydroxycarbonatprecursor, der spezifischen Kupferoberfläche und der katalytischen Aktivität zeigen die Katalysatoren aus den Mikroreaktoren industriell interessante Eigenschaften. Insbesondere die Messungen der Aktivität der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in der Methanolsynthese belegen, dass in innovativen, kontinuierlich betriebenen Syntheserouten mit Mikromischern und alternativen Fällungsreagenzien Katalysatoren mit hoher Aktivität erzeugt werden können. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und zur Synthese der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren eingesetzten mikroverfahrenstechnischen Syntheserouten weisen das Potential auf, die klassische Batch-Synthese zu verbessern bzw. zu erweitern und eine kontinuierliche Synthese der Methanolsynthesekatalysatoren zu erzielen.

## 6 Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse bezüglich der kontinuierlichen Durchführung der Synthese ternärer  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in mikroverfahrenstechnischen Anlagen mit Mikromischern bilden die Grundlage für weitere Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der kontinuierlichen Feststoffsynthese in Fällungsreaktionen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine kontinuierliche Partikelsynthese mit der Fällung in Mikroreaktoren erfolgreich durchgeführt werden kann. Im Fokus der Forschung weiterführender Arbeiten muss die apparative Entwicklung von Anlagen stehen, die eine vollständige Katalysatorsynthese, vom Einsatz der Eduktlösungen bis zum  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ -Mischoxid, ermöglichen. Neben der Fällungsreaktion umfasst diese das Post-Processing mit Alterungsphase, Waschen, Filtration, Trocknung und Kalzinieren. Die Automatisierung des Post-Processings führt zu einer Erhöhung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit durch die Verringerung systematischer Fehler in der Darstellung der Katalysatorsysteme.

Die kontinuierliche Ausführung der Alterungsphase wird durch die Koppelung der mikroverfahrenstechnischen Anlagen zur Fällung der Katalysatoren mit einem Rohrreaktor als Alterungsreaktor ermöglicht. Durch die passende Auslegung des Volumenstroms, des Reaktordurchmessers und der Reaktorlänge ist eine exakte Kontrolle der Alterungsdauer möglich. In diesem fortlaufend betriebenen Verweilzeitreaktor können die Reaktionsparameter wie pH-Wert, Temperatur und Konzentration zeitlich und örtlich konstant gehalten werden. Im Zuge dieser Arbeit wurden bereits vielversprechende Vorversuche zur kontinuierlichen Alterung der Hydroxycarbonatprecursor in einem temperierten PVC-Schlauch durchgeführt. Eine an die kontinuierliche Fällung und Alterung anschließende Trocknung in einem Sprühtrockner erlaubt den kontrollierten Abbruch der Alterungsreaktion und die schnelle Trocknung des Präzipitats. Hauptaufgabe ist die Entwicklung und Optimierung einer kontinuierlich betriebenen Syntheseanlage für die Komplettsynthese der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren. Dazu müssen für die Teilschritte Waschen, Filtration und Kalzinieren die entsprechenden Versuche aufgebaut und mit der kontinuierlich betriebenen Fällung und Alterung gekoppelt werden.

Eine weitere Fragestellung ist die Untersuchung der Katalysatorsysteme aus der Synthese in einem Schlitzplattenmischer und in einem Ventilmischer hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität und Desaktivierung in der Methanolsynthese, insbesondere unter industriellen Bedingungen. Neben dem Einfluss der Syntheseroute auf die katalytische Aktivität ist der Einfluss der alternativen Fällungsreagenzien weiter zu untersuchen. Die Katalysatoren aus der Synthese mit

Ammoniumcarbonat haben hohe Aktivitäten in der Methanolsynthese gezeigt. Das Potenzial dieses Fällungsreagenzes sollte in detaillierten Studien mit Analyse des Produktspektrums, der Langzeitstabilität und umwelttechnischer Aspekte ermittelt werden.

Ein nächster interessanter Aspekt ist die detaillierte Analyse der strukturellen und textuellen Beschaffenheit der spezifischen Kupferoberfläche der dargestellten  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatorsysteme. Die Katalysatoren aus der Synthese mit Natriumhydroxid weisen deutlich geringere Kupferoberflächen als die Proben aus der Fällung mit Carbonat-Spezies auf.  $NaOH$ -Katalysatoren sind jedoch in der Methanolproduktion pro Kupferoberfläche wesentlich aktiver als die Carbonat-Katalysatoren. Weitere Charakterisierungen der Katalysatoren können einen wichtigen Beitrag zum Studium der Metall-Träger-Wechselwirkung und der Struktur der Kupferoberfläche in Abhängigkeit des eingesetzten Fällungsmittels leisten. Aus diesen Experimenten könnten wichtige Hinweise auf die Optimierung der Synthesebedingungen erhalten und damit eine Verbesserung der katalytischen Aktivität pro Kupferoberfläche in den industriell eingesetzten Methanolsynthesekatalysatoren erzielt werden.

Eine weitere Optimierung der Methanolproduktion pro spezifischer Kupferoberfläche kann durch die Bestimmung der Einflussfaktoren auf die Größe und vor allem die Stabilität der Kupferoberfläche erzielt werden. Abhängig von Syntheseroute und Fällungsmittel in der Darstellung der  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren zeigen die Materialien während der Durchführung der Methanolsynthese deutliche Unterschiede in der Stabilität der Kupferoberflächen. Die Aufklärung der Abläufe auf struktureller Ebene der Katalysatoroberfläche während der Methanolsynthese in den Katalysatoren aus der Synthese mit verschiedenen Fällungsmitteln kann einen wichtigen Beitrag dazu leisten, die Stabilität der erzielten, spezifischen Kupferoberfläche zu erhöhen. Ein hohe Stabilität der Kupferoberfläche führt zu einem aktiven Katalysator mit hoher Langzeitstabilität.

Teil II

Anhang





# 7 Chemikalien und Geräte

## 7.1 Chemikalien

Alle Chemikalien und Betriebsmittel werden ohne weitere Behandlung oder Aufreinigung in den gelieferten Reinheitsgraden eingesetzt.

- Aluminiumnitrat Nonahydrat, Riedel-de Haën, Reinheit: puriss, p.a., ACS Reagenz, min. 98,5 %
- Ammoniumcarbonat, Merck, Reinheit: p.a.
- Ammoniumhydroxid, Lösung ca. 24 % Fluka, Reinheit: purum
- CertiPUR<sup>®</sup>-ICP Mehrelementstandardlösung IV, Merck
- CertiPUR<sup>®</sup>-ICP Natriumstandardlösung, Merck
- Kaliumcarbonat, Sigma-Aldrich, Reinheit: ACS Reagenz,  $\geq 99$  %
- Kupfer(II)-nitrat Trihydrat, Fluka, Reinheit: puriss, p.a. 99,0-104 %
- Natriumcarbonat wasserfrei, Fluka, Reinheit: purum, p.a.  $\geq 99$  %
- Natriumhydroxid, Merck, Reinheit: p.a.
- Salpetersäure, Merck, Konzentration 65 %, Reinheit: p.a.
- Salzsäure, Riedel-de Haën, Konzentration 32 %, Reinheit: puriss, p.a.
- Zinknitrat Hexahydrat, Fluka, Reinheit:  $\geq 99$  %

Alle weiteren Chemikalien: Fa. Sigma-Aldrich und Fa. Merck.

## 7.2 Gase

- Argon, Westfalen AG, Reinheit: 5.0
- Distickstoffmonoxid/Helium, Westfalen AG, 0,99 Vol.-%  $N_2O$  (Reinheit: 5.0), 99,01 Vol.-%  $He$  (Reinheit: 6.0)
- Helium, Westfalen AG, Reinheit: 6.0
- Kohlenstoffdioxid, Westfalen AG, Reinheit: 5.0
- Kohlenstoffdioxid/Helium, Westfalen AG, 6,08 Vol.-%  $CO_2$  (Reinheit: 5.5), 93,92 Vol.-%  $He$  (Reinheit: 6.0)
- Kohlenstoffmonoxid, Westfalen AG, Reinheit: 4.7
- Methanol/Helium, Westfalen AG, 2941 ppm  $MeOH$ , 99,71 Vol.-%  $He$  (Reinheit: 6.0)
- Stickstoff, Westfalen AG, Reinheit: 5.0
- Synthesegas 1, Westfalen AG, 8 Vol.-%  $CO_2$  (Reinheit: 5.5), 6 Vol.-%  $CO$  (Reinheit: 4.7), 25 Vol.-%  $He$  (Reinheit: 6.0), 59,5 Vol.-%  $H_2$  (Reinheit: 6.0), 1,5 Vol.-%  $Ar$  (Reinheit: 6.0)
- Synthesegas 2, Westfalen AG, 2 Vol.-%  $CO_2$  (Reinheit: 5.5), 12 Vol.-%  $CO$  (Reinheit: 4.7), 25 Vol.-%  $He$  (Reinheit: 6.0), 59,5 Vol.-%  $H_2$  (Reinheit: 6.0), 1,5 Vol.-%  $Ar$  (Reinheit: 6.0)
- Synthetische Luft, Westfalen AG, 20 Vol.-%  $O_2$  (Reinheit: 5.0), 80 Vol.-%  $N_2$  (Reinheit: 5.6)
- Wasserstoff, Westfalen AG, Reinheit: 6.0
- Wasserstoff/Helium, Westfalen AG, 2,16 Vol.-%  $H_2$  (Reinheit: 6.0), 97,84 Vol.-%  $He$  (Reinheit: 6.0)

## 7.3 Geräte

- Analysensiebe, 250 - 355  $\mu m$ , Fa. Retsch
- DMS-Titrino 716, Metrohm AG
- FAST-Schnelltestanlage, Katalytischer Teststand
- Feinwaage, AG245, Mettler Toledo
- Filterpapier, 150 mm, grade 3hw, Sartorius Stedim
- Filterpapier, 90 mm, qualitativ 413, VWR brand
- Gasdurchflussmessgerät, Bios Definer 220
- Hebelpresse, LP-15, Fa. Lightpath Optical Ltd.
- Heizrührer, VM5-D, VWR
- HPLC-Pumpen, Smartline Pump 100, Fa. Knauer Berlin, 10 und 50 ml Pumpenkopf
- ICP-OES-Spektrometer, SpectroFlame Typ FTMOA81A, Fa. Spectro Analytical Instruments
- Kältethermostat, Fisherbrand FBC 720
- Kalzinierofen, Linn Elektrotherm
- Kontaktthermometer, VT-5, VWR
- Massenspektrometer, OmniStar GSD 301 O Quadrupol, Fa. Pfeiffer Vacuum mit Dry Scroll Pumpe Varian SH-110, Varian Inc.
- Massenspektrometer, OmniStar GSD 301 O Quadrupol, Fa. Pfeiffer Vacuum mit Öldrehschieberpumpe Varian DS-102, Varian Inc. und Katalysatorfalle URB 025, Fa. Pfeiffer Vacuum
- Membran-Vakuumpumpe MZ 2C, Vacuumbrand
- Muffelofen, Typ ELF 11/6, Fa. Carbolite
- pH-Elektrode, SCHOTT, pH 0...14/ -75...175°C

- pH-Elektrode, Metrohm 6.0233.100, pH 0...14/ 0...80°C, 3M KCl
- Physisorptionsmessgerät NOVA 4000e, Fa. Quantachrome Instruments
- Röntgendiffraktometer X-Pert Typ 3040/60 MPD Pro DY 1467, Fa. Phillips
- Schlauchpumpe, Typ TL/150 E, Fa. Medorex
- Schlauchpumpe, VP-Antrieb, ISMATEC SA
- Schlitzplattenmischer LH 25, Fa. Ehrfeld Mikrotechnik BTS
- Siebmaschine, Typ AS 200 Control, Fa. Retsch
- Temperatur-Regler, Eurotherm 2132, Fa. Eurotherm
- Thermowaage, STA 409C, Fa. Netzsch
- Thermostat, Typ MGW M12 MS/2, Lauda
- TitroLine *alpha plus*, SCHOTT Instruments
- Transmissionselektronenmikroskop, Typ JEM 100CX mit Wolfram-Kathode, Fa. JEOL
- Trockenschrank, Typ T 5050 EK, Fa. Heraeus
- Ventilmischer, Fa. Ehrfeld Mikrotechnik BTS

## 8 Katalysatoren

In Tabelle 8.1 sind die in Batch-Verfahren, Schlitzplattenmischer und Ventilmischer mit Natrium-, Ammonium- und Kaliumcarbonat sowie Natriumhydroxid dargestellten ternären  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit in der katalytischen Schnelltestanlage FAST mittels reaktiver Frontalchromatographie und Aktivitätstest in der Methanolsynthese untersucht wurden.

**Tabelle 8.1:** In der FAST-Schnelltestanlage vermessene  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren

Bezeichnung	Fällungsreagenz	Syntheseroute	pH-Wert	Alterung [h]
GSL6_B_13.2	$Na_2CO_3$	Batch	6	2
GSL6_SPM_14.2	$Na_2CO_3$	SPM	6	2
GSL6_VM_15.2	$Na_2CO_3$	VM	6	2
GSL6_B_16.2	$(NH_4)_2CO_3$	Batch	6	2
GSL6_SPM_17.2	$(NH_4)_2CO_3$	SPM	6	2
GSL6_VM_18.2	$(NH_4)_2CO_3$	VM	6	2
GSL6_B_19.2	$K_2CO_3$	Batch	6	2
GSL6_SPM_20.2	$K_2CO_3$	SPM	6	2
GSL6_VM_21.2	$K_2CO_3$	VM	6	2
GSL6_B_19.2	$NaOH$	Batch	6	2
GSL6_SPM_20.2	$NaOH$	SPM	6	2
GSL6_VM_21.2	$NaOH$	VM	6	2
RefK	Industrieller Referenzkatalysator			

In Tabelle 8.2 sind die  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren aufgeführt, deren katalytische Aktivität in der Methanolsynthese in einem 16-fach Parallelreaktor der Süd-Chemie AG in Heufeld vermessen wurde.

**Tabelle 8.2:**  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren zur Aktivitätsmessung in der HTU der Süd-Chemie AG

Bezeichnung	Fällungsreagenz	Syntheseroute	pH-Wert	Alterung [h]
GSL7_B_1.2	$Na_2CO_3$	Batch	7	2
GSL7_SPM_2.2	$Na_2CO_3$	SPM	7	2
GSL7_VM_3.2	$Na_2CO_3$	VM	7	2
GSL7_B_4.2	$(NH_4)_2CO_3$	Batch	7	2
GSL7_SPM_5.2	$(NH_4)_2CO_3$	SPM	7	2
GSL7_VM_6.2	$(NH_4)_2CO_3$	VM	7	2
GSL7_B_7.2	$K_2CO_3$	Batch	7	2
GSL7_SPM_8.2	$K_2CO_3$	SPM	7	2
GSL7_VM_9.2	$K_2CO_3$	VM	7	2
GSL7_B_10.2	$NaOH$	Batch	7	2
GSL7_SPM_11.2	$NaOH$	SPM	7	2
GSL7_VM_12.2	$NaOH$	VM	7	2
GSL6_VM_18.2	$(NH_4)_2CO_3$	VM	6	2
RefK	Industrieller Referenzkatalysator			

## 9 Tabellenverzeichnis

2.1	Syntheseparameter bei der Fällung der Precursor für <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren . . . . .	15
2.2	Kristallphasen im Präzipitat [42, 63] . . . . .	19
2.3	Parameter beim Post-Processing der Precursor für <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren . . . . .	20
2.4	Charakteristische XRD-Reflexe zur Bestimmung der Kristallphasen bei $2\Theta$ . .	26
3.1	Reduktionsprogramm der kalzinierten Precursor . . . . .	53
3.2	Programm Reaktive Frontalchromatographie . . . . .	54
3.3	Programmschritte der Methanolsynthese . . . . .	57
4.1	Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Batch/pH 6 . . . . .	60
4.2	Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Batch/pH 6/ <i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> . . . . .	63
4.3	Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Batch/pH 6/( <i>NH<sub>4</sub></i> ) <sub>2</sub> <i>CO<sub>3</sub></i> . . . . .	63
4.4	Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Batch/pH 6/ <i>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> . . . . .	64
4.5	Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Batch/pH 6/ <i>NaOH</i> . . . . .	64
4.6	Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Batch/pH 7 . . . . .	70
4.7	Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Batch/pH 7/ <i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> . . . . .	71
4.8	Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Batch/pH 7/( <i>NH<sub>4</sub></i> ) <sub>2</sub> <i>CO<sub>3</sub></i> . . . . .	71
4.9	Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Batch/pH 7/ <i>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> . . . . .	72
4.10	Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Batch/pH 7/ <i>NaOH</i> . . . . .	72
4.11	Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6 . .	77
4.12	Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ <i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> . . . . .	78

4.13 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	79
4.14 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $K_2CO_3$ . . . . .	79
4.15 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $NaOH$ . . . . .	79
4.16 Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7 . .	84
4.17 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $Na_2CO_3$ . . . . .	85
4.18 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	85
4.19 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $K_2CO_3$ . . . . .	86
4.20 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $NaOH$ . . . . .	86
4.21 Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6 . . . . .	91
4.22 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $Na_2CO_3$ . . . . .	92
4.23 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	93
4.24 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $K_2CO_3$ . . . . .	93
4.25 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $NaOH$ . . . . .	94
4.26 Zusammensetzung der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7 . . . . .	99
4.27 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $Na_2CO_3$ . . . . .	100
4.28 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	100
4.29 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $K_2CO_3$ . . . . .	101
4.30 Elementaranalyse der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $NaOH$ . . . . .	101
4.31 Spezifische Kupferoberfläche der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren - pH 6/2 h . .	147
4.32 Überblick über spezifische Kupferoberflächen der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Synthesroute . . . . .	150
4.33 Überblick über spezifische Kupferoberflächen der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz . . . . .	153
4.34 Methanolproduktion der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren - pH 6/2 h . . . . .	156
4.35 Methanolproduktion der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Synthesroute .	159
4.36 Methanolproduktion der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz	162



4.37	Molanteil Methanol im thermodynamischen Gleichgewicht . . . . .	164
4.38	Parameter der Methanolsynthese in der High-Throughput-Anlage . . . . .	167
4.39	Methanolproduktion der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren in der High-Throughput-Anlage . . . . .	168
8.1	In der FAST-Schnelltestanlage vermessene $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren . .	195
8.2	$Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren zur Aktivitätsmessung in der HTU der Süd-Chemie AG . . . . .	196



# 10 Abbildungsverzeichnis

1.1	Methanol - Produktionskapazität und Verbrauch von 2001 bis 2009 [79] . . . .	3
2.1	Aufbau eines Hordenreaktors mit Temperaturprofil [6] . . . . .	8
2.2	Reaktionsmechanismus nach Langmuir-Hinshelwood [61] . . . . .	10
2.3	Modell der aktiven Zentren nach <i>Nakamura et al.</i> für die Hydrierung von <i>CO</i> und <i>CO<sub>2</sub></i> [31] . . . . .	11
2.4	Modell für das dynamische Verhalten von metallischen <i>Cu</i> -Partikeln nach <i>Grunwaldt et al.</i> [58] . . . . .	12
2.5	Aktivität von binären <i>Cu/ZnO</i> (■) und ternären <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren (▲) in der Methanolsynthese [98] . . . . .	14
2.6	Phasenzusammensetzung der Precursor bei variierenden Metallverhältnissen [114] . . . . .	17
2.7	Kristallstruktur von Malachit in der (001)-Richtung [13] . . . . .	22
2.8	Kristallstruktur von Aurichalcit in der (001)-Ebene [13] . . . . .	23
2.9	Pulverröntgendiffraktogramm von Malachit [42] . . . . .	24
2.10	Pulverröntgendiffraktogramm von Rosasit [42] . . . . .	24
2.11	Pulverröntgendiffraktogramm von Aurichalcit [42] . . . . .	25
2.12	Pulverröntgendiffraktogramm von Hydrozinkit [42] . . . . .	25
2.13	Längenskalierung in der Verfahrenstechnik [39] . . . . .	27
2.14	<i>CaCO<sub>3</sub></i> dargestellt in Mikromischer (links) und Batch-Verfahren (rechts) [154]	31
2.15	TEM-Aufnahmen im Mikroreaktor gefällter Hydroxycarbonatprecursor [144] .	32
3.1	pH-Werte bei halbkontinuierlicher Cofällung [106] . . . . .	36
3.2	Syntheseablauf bei der Cofällung [13, 14] . . . . .	37
3.3	Aufbau des Schlitzplattenmischers LH 25 [44] . . . . .	39
3.4	Fließbild der Syntheseanlage mit Schlitzplattenmischer . . . . .	40
3.5	Ventilmischer mit Rückschlagventil [44] . . . . .	40
3.6	Fließbild der Syntheseanlage mit Ventilmischer . . . . .	41
3.7	Bragg-Brentano Aufbau eines Röntgendiffraktometers [80] . . . . .	47
3.8	Aufbau einer ICP-Plasmafackel [146] . . . . .	48
3.9	Kalibriergeraden einer ICP-OES-Messung . . . . .	49
3.10	Fließbild katalytischer Teststand . . . . .	51
3.11	U-Rohrreaktor mit Katalysatorschüttung . . . . .	52

3.12 Konzentrationsverlauf bei der RFC-Messung . . . . .	55
4.1 Ausgefällter Metallanteil in Abhängigkeit des pH-Wertes während der Fällungsreaktion [155] . . . . .	61
4.2 BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Batch/pH 6 . . . . .	65
4.3 XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 6/ $Na_2CO_3$ . . . . .	66
4.4 XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 6/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	67
4.5 XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 6/ $K_2CO_3$ . . . . .	67
4.6 XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 6/ $NaOH$ . . . . .	68
4.7 BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Batch/pH 7 . . . . .	73
4.8 XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 7/ $Na_2CO_3$ . . . . .	74
4.9 XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 7/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	75
4.10 XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 7/ $K_2CO_3$ . . . . .	75
4.11 XRD-Profile der Precursor - Batch/pH 7/ $NaOH$ . . . . .	76
4.12 BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6 . . .	80
4.13 XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $Na_2CO_3$ . . . . .	81
4.14 XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	82
4.15 XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $K_2CO_3$ . . . . .	82
4.16 XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/ $NaOH$ . . . . .	83
4.17 BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7 . . .	87
4.18 XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $Na_2CO_3$ . . . . .	88
4.19 XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	89
4.20 XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $K_2CO_3$ . . . . .	89
4.21 XRD-Profile der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 7/ $NaOH$ . . . . .	90
4.22 BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 6 . . . . .	95
4.23 XRD-Profile der Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $Na_2CO_3$ . . . . .	96
4.24 XRD-Profile der Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	97
4.25 XRD-Profile der Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $K_2CO_3$ . . . . .	97
4.26 XRD-Profile der Precursor - Ventilmischer/pH 6/ $NaOH$ . . . . .	98

4.27	BET-Oberflächen der kalzinierten Precursor - Ventilmischer/pH 7 . . . . .	102
4.28	XRD-Profile der Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $Na_2CO_3$ . . . . .	103
4.29	XRD-Profile der Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	104
4.30	XRD-Profile der Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $K_2CO_3$ . . . . .	104
4.31	XRD-Profile der Precursor - Ventilmischer/pH 7/ $NaOH$ . . . . .	105
4.32	Mittlere Metallgehalte der $CuO/ZnO/Al_2O_3$ - Mischoxide bei pH 7 . . . . .	106
4.33	Mittlere Metallgehalte der $CuO/ZnO/Al_2O_3$ - Mischoxide bei pH 6 . . . . .	107
4.34	Einfluss der Syntheseroute auf die BET-Oberfläche . . . . .	109
4.35	Übersicht der BET-Oberflächen für die Synthesen mit Natriumhydroxid . . . .	110
4.36	XRD-Profile der Precursor - Syntheserouten/pH 6/2 h/ $Na_2CO_3$ . . . . .	111
4.37	XRD-Profile der Precursor - Syntheserouten/pH 7/2 h/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	112
4.38	XRD-Profile der Precursor - Syntheserouten/pH 7/2 h/ $K_2CO_3$ . . . . .	112
4.39	TEM-Aufnahmen der kalzinierten Precursor $Na_2CO_3$ /pH 6/2 h - Batch- Verfahren (links), Schlitzplattenmischer (Mitte) und Ventilmischer (rechts) . .	114
4.40	Partikelgrößenverteilung der kalzinierten Precursor nach Syntheseroute - $Na_2CO_3$ /pH 6/2 h . . . . .	114
4.41	Thermogravimetrische Analyse der Precursor nach Syntheseroute - $K_2CO_3$ /pH 7/2 h . . . . .	116
4.42	Thermogravimetrische Analyse der Precursor nach Syntheseroute - $NaOH$ /pH 6/2 h . . . . .	117
4.43	Einfluss des Fällungsmittels auf Metallgehalte der Katalysatorvorstufen - Schlitzplattenmischer/pH 6 . . . . .	120
4.44	BET-Oberflächen in Abhängigkeit des eingesetzten Fällungsreagenzes bei pH-Wert 6 . . . . .	121
4.45	XRD-Profile der Precursor - Vergleich von Natrium- und Ammoniumcarbonat - Batch/pH 7/2 h . . . . .	122
4.46	XRD-Profile der Precursor - Vergleich von Carbonatspezies - Schlitzplatten- mischer/pH 6/0 h . . . . .	123
4.47	TEM-Aufnahmen der kalzinierten Precursor synthetisiert mit $K_2CO_3$ (links) und $NaOH$ (rechts) - Ventilmischer/pH 6/2 h . . . . .	124
4.48	Partikelgrößenverteilung der kalzinierten Precursor nach Syntheseroute - $NaOH$ /pH 6/2 h . . . . .	124
4.49	Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $Na_2CO_3$ . . . . .	126
4.50	Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	127

4.51 Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $K_2CO_3$ . . . . .	128
4.52 Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h/ $NaOH$ . . . . .	128
4.53 Thermogravimetrische Analyse der Precursor - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h . . . . .	129
4.54 Metallgehalte der Precursor nach Fällungsmittel in Abhängigkeit des pH-Wertes - Ventilmischer/2 h . . . . .	132
4.55 Metallgehalte der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes - $Na_2CO_3$ /2 h . . . . .	133
4.56 BET-Oberflächen der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes während der Synthese . . . . .	134
4.57 BET-Oberflächen der Precursor in Synthesen mit $NaOH$ bei 4 pH-Werten im Ventilmischer . . . . .	135
4.58 XRD-Profile der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes - Ventilmischer/2 h/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	136
4.59 XRD-Profile der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes - Ventilmischer/2 h/ $K_2CO_3$ . . . . .	137
4.60 XRD-Profile der Precursor in Abhängigkeit des pH-Wertes - Batch/2 h/ $NaOH$ . . . . .	138
4.61 Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmi- scher/pH 6/2 h/ $Na_2CO_3$ . . . . .	140
4.62 Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmi- scher/pH 6/2 h/ $(NH_4)_2CO_3$ . . . . .	141
4.63 Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmi- scher/pH 6/2 h/ $K_2CO_3$ . . . . .	141
4.64 Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmi- scher/pH 6/2 h/ $NaOH$ . . . . .	142
4.65 Thermogravimetrische Analyse der kalzinierten Precursor - Schlitzplattenmi- scher/pH 6/2 h . . . . .	143
4.66 XRD-Profile der kalzinierten Precursor in Abhängigkeit der Syntheseroute - $Na_2CO_3$ /1 h . . . . .	144
4.67 XRD-Profile der kalzinierten Precursor in Abhängigkeit der Syntheseroute - $(NH_4)_2CO_3$ /1 h . . . . .	145
4.68 XRD-Profile der kalzinierten Precursor - Vier Fällungsmittel/Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h . . . . .	146
4.69 Spez. $Cu$ -Oberfläche der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Syntheseroute - $Na_2CO_3$ /pH 6/2 h . . . . .	148
4.70 Spez. $Cu$ -Oberfläche der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Syntheseroute - $(NH_4)_2CO_3$ /pH 6/2 h . . . . .	148
4.71 Spez. $Cu$ -Oberfläche der $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Batch-Verfahren/pH 6/2 h . . . . .	151

4.72	Spez. <i>Cu</i> -Oberfläche der <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h . . . . .	152
4.73	Abnahme der spez. <i>Cu</i> -Oberfläche in Abhängigkeit des Synthesegasgemisches	154
4.74	Methanolproduktion der <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren nach Syntheseroute - <i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> /pH 6/2 h . . . . .	157
4.75	Methanolproduktion der <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren nach Syntheseroute - ( <i>NH<sub>4</sub></i> ) <sub>2</sub> <i>CO<sub>3</sub></i> /pH 6/2 h . . . . .	158
4.76	Methanolproduktion der <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Schlitzplattenmischer/pH 6/2 h . . . . .	160
4.77	Methanolproduktion der <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Ventilmischer/pH 6/2 h . . . . .	160
4.78	Methanolproduktion in Abhängigkeit des Synthesegasgemisches - <i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> /Batch/ph 6/2 h . . . . .	163
4.79	Methanolproduktion der <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren in Relation zur spezifischen Kupferoberfläche . . . . .	165
4.80	Methanolproduktion der <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren in der HTU nach Syntheseroute - <i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> /pH 7/2 h . . . . .	169
4.81	Methanolproduktion der <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren in der HTU nach Syntheseroute - ( <i>NH<sub>4</sub></i> ) <sub>2</sub> <i>CO<sub>3</sub></i> /pH 7/2 h . . . . .	169
4.82	Methanolproduktion der <i>Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> -Katalysatoren nach Fällungsreagenz - Batch/pH 7/2 h . . . . .	171





# 11 Literaturverzeichnis

- [1] AGRELL J., LINDSTRÖM B., PETTERSSON L.J., JÄRAS S.G.: *Catalysis - Specialist Periodical Reports*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 16, 2002.
- [2] ANDERSON J.R., PRATT K.C.: *Introduction to characterization and testing of catalysts*. Academic Press, Sydney, 1985.
- [3] ANDERSON N.G.: *Practical use of continuous processing in developing and scaling up laboratory processes*. Organic Process Research & Development, 5:613–621, 2001.
- [4] ASKGAARD T.S., NØRSKOV J.K., OVESEN C.V., STOLTZE P.: *A kinetic model of methanol synthesis*. Journal of Catalysis, 156:229–242, 1995.
- [5] BAE J.W., KANG S.H., LEE Y.J., JUN K.W.: *Effect of precipitants during the preparation of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr-ferrierite catalyst on the DME synthesis from syngas*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 15:566–572, 2009.
- [6] BAERNS M., BEHR A., BREHM A., GMEHLING J., HOFMANN H., ONKEN U., RENKEN A.: *Technische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [7] BALTES C.: *Hochdurchsatz-Untersuchungen der Synthese/Struktur/Aktivitäts-Beziehungen bei Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren für die Methanolsynthese*. Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2007.
- [8] BALTES C., VUKOJEVIC S., SCHÜTH F.: *Correlations between synthesis, precursor, catalyst structure and activity of a large set of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis*. Journal of Catalysis, 258:334–344, 2008.
- [9] BART J.C.J., SNEEDEN R.P.A.: *Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited*. Catalysis Today, 2:1–124, 1987.
- [10] BECKER R., PARALA H., HIPLER F., TKACHENKO O.P., KLEMENTIEV K.V., GRÜNERT W., WILMER H., HINRICHSSEN O., MUHLER M., BIRKNER A., WÖLL C., SCHÄFER S., FISCHER R.A.: *MOCVD-Loading of mesoporous siliceous matrices with*

- Cu/ZnO: Supported catalysts for methanol synthesis*. Angewandte Chemie International Edition, 43:2839–2842, 2004.
- [11] BEHRENS M.: *Meso- and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Journal of Catalysis, 267:24–29, 2009.
- [12] BEHRENS M., GIRGSDIES F., TRUNSCHKE A., SCHLÖGEL R.: *Minerals as model compounds for Cu/ZnO catalyst precursors: Structural and thermal properties and IR spectra of mineral and synthetic (Zincian) Malachite, Rosasite and Aurichalcite and a catalyst precursor mixture*. European Journal of Inorganic Chemistry, 10:1347–1357, 2009.
- [13] BEMS B.: *Untersuchungen zur Präparation von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten als Vorläufersubstanzen von Kupferkatalysatoren*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 2003.
- [14] BEMS B., SCHUR M., DASSENOY A., JUNKES H., HEREIN D., SCHLÖGL R.: *Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates*. Chemistry - A European Journal, 9:2039–2052, 2003.
- [15] BLEJOIU S.I., CIOROIANU T., VADEANU V., ROTARU P., BUNESCU O.: *The Influence of sodium concentration upon the ZnO crystallite size in the Cu-Zn-Al oxidic catalysts for CO shift conversion*. Revue Roumaine de Chimie, 38:633–641, 1993.
- [16] BOLTON D.H.: *Methanol-Herstellung nach dem Niederdruck-Verfahren der ICI*. Chemie Ingenieur Technik, 41:129–134, 1969.
- [17] BOROVKOV V.Y., JIANG M., FU Y.: *Investigation of copper carbonyl species formed upon CO adsorption on copper-exchanged zeolites by diffuse reflectance FTIR*. Journal of Physical Chemistry B, 103:5010–5019, 1999.
- [18] BRAHMI R., KAPPENSTEIN C., CERNEK J., DUPREZ D., SADEL A.: *Catalyseurs cuivre-zinc. X. Comparaison de quelques méthodes de preparation: coprecipitation, precipitations successives ou precurseur bimetallique*. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 96:487–497, 1999.
- [19] BRUNAUER S., DEMING L.S., DEMING E.W., TELLER E.: *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society, 62:1723–1732, 1940.
- [20] BRUNAUER S., EMMETT P., TELLER E.: *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 60:309–319, 1938.

- [21] BURCH R., GOLUNSKI S.E., SPENCER M.S.: *The role of hydrogen in methanol synthesis over copper catalysts*. Catalysis Letters, 5:55–60, 1990.
- [22] CAMPBELL J.S.: *Influences of catalyst formulation and poisoning on the activity and die-off of low temperature shift catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 9:588–595, 1970.
- [23] CASTRICUM H.L., BAKKER H., POELS E.K.: *Oxidation and reduction in copper/zinc oxides by mechanical milling*. Materials Science and Engineering, 304:418–423, 2001.
- [24] CASTRICUM H.L., BAKKER H., VAN DER LINDEN B., POELS E.K.: *Mechanochemical reactions in Cu/ZnO catalysts induced by mechanical milling*. Journal of Physical Chemistry B, 105:7928–7937, 2001.
- [25] CHANCHLANI K.G., HUDGINS R.R., SILVESTON P.L.: *Methanol Synthesis from H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> over Cu/ZnO Catalysts*. Journal of Catalysis, 136:59–75, 1992.
- [26] CHENG W.-H.: *Controlled-environment XRD study of Cu/ZnO methanol decomposition*. Materials Chemistry and Physics, 41:36–40, 1995.
- [27] CHINCHEN G.C., DENNY P.J., JENNINGS J.R., SPENCER M.S., WAUGH K.C.: *Synthesis of Methanol: Part 1. Catalysts and Kinetics*. Applied Catalysis, 36:1–65, 1988.
- [28] CHINCHEN G.C., DENNY P.J., PARKER D.G., SPENCER M.S., WHAN D.A.: *Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over Copper/Zinc Oxide/Alumina catalysts: Use of <sup>14</sup>C-labelled reactants*. Applied Catalysis, 30:333–338, 1987.
- [29] CHINCHEN G.C., HAY C.M., VANDERVELL H.D., WAUGH K.C.: *The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography*. Journal of Catalysis, 103:79–86, 1987.
- [30] CHINCHEN G.C., MANSFIELD K., SPENCER M.S.: *The Methanol Synthesis: How does it work?* Chemtech, 20:692–699, 1990.
- [31] CHOI Y., FUTAGAMI K., FUJITANI T., NAKAMURA J.: *The difference in the active sites for CO<sub>2</sub> and CO hydrogenations on Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts*. Catalysis Letters, 73:27–31, 2001.
- [32] COFFEY S.: *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*. Hrsg.: Ansell M.F., Elsevier Science Ltd., Amsterdam, Vol. I, Part B, 1965.

- 
- [33] COMMENGE J.-M., FALK L., CORRIOU J.-P., MATLOSZ M.: *Analysis of microstructured reactor characteristics for process miniaturization and intensification*. Chemical Engineering & Technology, 28:446–458, 2005.
- [34] CORNTHWAITE D. *UK Patent 1296212 (ICI)*.
- [35] DAVIES P., SNOWDON F.F., BRIDGER G.W., HUGHES D.O., YOUNG P.W. *UK Patent 1010871 (ICI)*.
- [36] DELL R.M., STONE F.S., TILEY P.F.: *The adsorption of oxygen and other gases on copper*. Transactions of the Faraday Society, 49:195–201, 1953.
- [37] DELUCA N.W., ELABD Y.A.: *Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: A review*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 44:2201–2252, 2006.
- [38] DENG J., SUN Q., ZHANG Y.L., CHEN S.Y., WU D.: *A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>: comparison of various preparation methods*. Applied Catalysis A: General, 139:75–85, 1996.
- [39] DITTMAYER R., KEIM W., KREYSA G., OBERHOLZ A.: *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*. Band 2: Neue Technologien, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [40] DOESBURG E.B.M., HÖPPENER R.H., DE KONING B., XIAODING X., SCHOLTEN J.J.F.: *Preparation of Catalysts IV*. Hrsg.: Delmon B., Grange P., Jacobs P.A., Poncelet G., Elsevier, Amsterdam, Seite 767, 1987.
- [41] DONG X., ZHANG H.-B., LIN G.-D., YUAN Y.-Z., TSAI K.R.: *Highly active CNT-promoted Cu–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis from H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>*. Catalysis Letters, 85:237–246, 2003.
- [42] DOWNS R.T.: *The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals*. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, O03-13, 2006.
- [43] DVORAK B., PASEK J.: *Determination of the specific copper surface area by chromatographic technique*. Journal of Catalysis, 18:108–114, 1970.
- [44] EHRFELD MIKROTECHNIK BTS GMBH, A BAYER TECHNOLOGY SERVICES COMPANY: *Modulares Mikroreaktionssystem*. [www.ehrfeld.com](http://www.ehrfeld.com), Stand: November 2009.

- [45] EHRFELD W., HERBSTTRITT F., BIEBER T., FREDENHAGEN A.: *Chemie im Fokus der Miniaturisierung: Prozessintensivierung durch Mikroreaktionstechnik*. in: Autonome Produktion, Hrsg.: Klocke F., Pritschow G., Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [46] EVANS J.W., WAINWRIGHT M.S., BRIDGEWATER A.J., YOUNG D.J.: *On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide*. Applied Catalysis, 7:75–83, 1983.
- [47] FANG D., LIU Z., MENG S., WANG L., XU L., WANG H.: *Influence of aging time on the properties of precursors of CuO/ZnO catalysts for methanol synthesis*. Journal of Natural Gas Chemistry, 1:107–114, 2005.
- [48] FIGUEIREDO R.T., ARIAS A.M., GRANADOS M.L., FIERRO J.L.G.: *Spectroscopic evidence of Cu-Al interactions in Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts used in CO hydrogenation*. Journal of Catalysis, 178:146–152, 1998.
- [49] FLEISCH T.H., MIEVILLE R.L.: *Studies on the chemical state of Cu during methanol synthesis*. Journal of Catalysis, 90:165–172, 1984.
- [50] FUJITA S., MORIBE S., KANAMORI Y., KAKUDATE M., TAKEZAWA N.: *Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub> - effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance*. Applied Catalysis A: General, 207:121–128, 2001.
- [51] FUJITA S., MORIBE S., KANAMORI Y., TAKEZAWA N.: *Effects of the calcination and reduction conditions on a Cu/ZnO methanol synthesis catalyst*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 70:11–16, 2000.
- [52] FUJITANI T., NAKAMURA J.: *The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity*. Catalysis Letters, 56:119–124, 1998.
- [53] GALLAGHER J.T., KIDD J.M. *UK Patent 1159035 (ICI)*.
- [54] GINES M.J.L., AMADEO N., LABORDE M., APESTEGUIA C.R.: *Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts*. Applied Catalysis A: General, 131:283–296, 1995.
- [55] GÜNTHER M.M., RESSLER T., BEMS B., BÜSCHER C., GENGGER T., HINRICHSSEN O., MUHLER M., SCHLÖGL R.: *Implication of the microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis*. Catalysis Letters, 71:37–44, 2001.

- [56] GRAVESEN P., BRANJEBERG J., JENSEN O.S.: *Microfluidics - A review*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 3:168–182, 1993.
- [57] GRÜNEWALD H.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker (D’Ans/Lax), Band 1: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften*. Hrsg.: Lax E., Synowietz C., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967.
- [58] GRUNWALDT J.D., MOLENBROEK A.M., TOPSØE N.Y., TOPSØE H., CLAUSEN B.S.: *In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts*. Journal of Catalysis, 194:452–460, 2000.
- [59] GUSI S., TRIFIRO F., VACCARI A., DEL PIERO G.: *Catalysts for low-temperature methanol synthesis*. Journal of Catalysis, 94:120–127, 1985.
- [60] HAGEN J.: *Chemiereaktoren*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [61] HAGEN J.: *Industrial Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [62] HALDER R., LAWAL A., DAMAVARAPU R.: *Nitration of toluene in a microreactor*. Catalysis Today, 125:74–80, 2007.
- [63] HANSEN J.B., NIELSEN P.E.H.: *Methanol synthesis*. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Hrsg.: Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Wiley-VCH, Weinheim, 4:1856–1876, 1997.
- [64] HANSEN P.L., WAGNER J.B., HELVEG S., ROSTRUP-NIELSEN J.R., CLAUSEN B.S., TOPSØE H.: *Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals*. Science, 295:2053–2055, 2002.
- [65] HARDT S., EHRFELD W., HESSEL V., VAN DEN BUSSCHE K.M.: *Strategies for size reduction of microreactors by heat transfer enhancement effects*. Chemical Engineering Communications, 190:540–559, 2003.
- [66] HERMAN R.G., BOGDAN C.E., KUMLER P.L., NUSZKOWSKI D.M.: *Preparation and characterization of hydroxycarbonate precursors that yield successful alcohol synthesis catalysts*. Materials Chemistry and Physics, 35:233–239, 1993.
- [67] HERMAN R.G., KLIER K., SIMMONS G.W., FINN B.P., BULKO J.B., KOBYLINSKI T.P.: *Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub>: I. Phase composition, electronic properties, and activities of the Cu/ZnO/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Journal of Catalysis, 56:407–429, 1979.

- [68] HESSEL V., HARDT S., LÖWE H., SCHÖNFELD F.: *Laminar mixing in different interdigital micromixers. Part I. Experimental characterization*. The American Institute of Chemical Engineers Journal, 49:566–577, 2003.
- [69] HESSEL V., LÖWE H., MÜLLER A., KOLB G.: *Chemical Micro Process Engineering - Processing and Plants*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [70] HESSEL V., LÖWE H., SCHÖNFELD F.: *Micromixers - a review on passive and active mixing principles*. Chemical Engineering Science, 60:2479–2501, 2005.
- [71] HIMELFARB P.B., SIMMONS G.W., Klier K., HERMAN R.G.: *Precursors of the copper-zinc oxide methanol synthesis catalysts*. Journal of Catalysis, 93:442–450, 1985.
- [72] HIMELFARB P.B., WAWNER F.E., BIESER A., VINES N.: *Oxidation states of copper during reduction of cupric oxide in methanol catalysts*. Journal of Catalysis, 83:469–471, 1983.
- [73] HINRICHSSEN O., Genger T., MUHLER M.: *Die Chemisorption von  $N_2O$  und  $H_2$  zur Oberflächenbestimmung von Kupfer-Katalysatoren*. Chemie Ingenieur Technik, 72(1+2):94–98, 2000.
- [74] HONG Z.-S., CAO Y., DENG J.-F., FAN K.-N.:  *$CO_2$  hydrogenation to methanol over  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  catalysts prepared by a novel gel-network-coprecipitation method*. Catalysis Letters, 82(1-2):37–44, 2002.
- [75] HÖPPENER R.H., DOESBURG E.B.M., SCHOLTEN J.J.F.: *Preparation and characterization of stable copper/zinc oxide/alumina catalysts for methanol synthesis*. Applied Catalysis, 25:109–119, 1986.
- [76] HUNG L.-H., LEE A.P.: *Microfluidic devices for the synthesis of nanoparticles and biomaterials*. Journal of Medical and Biological Engineering, 27:1–6, 2007.
- [77] HUTCHINGS G.J., MIRZAEI A.A., JOYNER R.W., SIDDIQUI M.R.H., TAYLOR S.H.: *Ambient temperature CO oxidation using copper manganese oxide catalysts prepared by coprecipitation: effect of ageing on catalyst performance*. Catalysis Letters, 42:21–24, 1996.
- [78] INOUE T., SCHMIDT M.A., JENSEN K.F.: *Microfabricated multiphase reactors for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 46:1153–1160, 2007.
- [79] INTERNET: *Global methanol supply and demand*, <http://www.methanol.org/>. The Methanol Institute, Arlington, USA, Stand: April 2010.

- [80] INTERNET: <http://peggy.uni-mki.gwdg.de/Docs/ausstattung/puldiff.html>. Stand: November 2009.
- [81] JÄHNISCH K., BAERNS M., HESSEL V., EHRFELD W., HAVERKAMP W., LÖWE H., WILLE C., GUBER A.: *Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors*. Journal of Fluorine Chemistry, 105:117–128, 2000.
- [82] JÄHNISCH K., HESSEL V., LÖWE H., BAERNS M.: *Chemistry in microstructured reactors*. Angewandte Chemie International Edition, 42:2–42, 2003.
- [83] JONES S.D., NEAL L.M., HAGELIN-WEAVER H.E.: *Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina*. Applied Catalysis B: Environmental, 84:631–642, 2008.
- [84] JOYNER R.W., KING F., THOMAS M.A., ROBERTS G.: *The influence of precursor structure and composition on the activity of copper/zinc oxide catalysts for methanol synthesis*. Catalysis Today, 10:417–419, 1991.
- [85] JUN K.W., SHEN W.J., RAO K.S.R., LEE K.W.: *Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation*. Applied Catalysis A: General, 174:231–238, 1998.
- [86] KASATKIN I., KURR P., KNIEP B., TRUNSCHKE A., SCHLÖGL R.: *Role of lattice strain and defects in copper particles on the activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis*. Angewandte Chemie International Edition, 46:7324–7327, 2007.
- [87] KEIM W., BEHR A., SCHMITT G.: *Grundlagen der industriellen Chemie. Technische Produkte und Prozesse*. Verlag Sauerländer, 1985.
- [88] KETCHIK S.V., MINYUKOVA T.P., KUZNETSOVA L.I., PLYASOVA L.M., YURIEVA T.M., BORESKOV G.K.: *Peculiarities of formation of ZnO and CuO-based solid solutions*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 19:345–349, 1982.
- [89] KHASSIN A.A., PELIPENKO V.V., MINYUKOVA T.P., ZAIKOVSKII V.I., KOCHUBEY D.I., YURIEVA T.M.: *Planar defect of the nano-structured zinc oxide as the site for stabilization of the copper active species in Cu/ZnO catalysts*. Catalysis Today, 112:143–147, 2006.
- [90] KIENER C., KURTZ M., WILMER H., HOFFMANN C., SCHMIDT H.W., GRUNWALDT J.D., MUHLER M., SCHÜTH F.: *High-throughput screening under demanding conditions: Cu/ZnO catalysts in high pressure methanol synthesis as an example*. Journal of Catalysis, 216:110–119, 2003.



- [91] KIWI-MINSKER L., RENKEN A.: *Microstructured reactors for catalytic reactions*. Catalysis Today, 110:2–14, 2005.
- [92] KLEMM E., RUDEK M., MARKOWZ G., SCHÜTTE R.: *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*. Hrsg.: Winnacker K., Kuechler L., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [93] KLIER K.: *Methanol Synthesis*. Advances in Catalysis, 31:243–313, 1982.
- [94] KLIER K., CHATIKAVANIJ V., HERMAN R.G., SIMMONS G.W.: *Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub>: IV. The effects of carbon dioxide*. Journal of Catalysis, 74:343–360, 1982.
- [95] KOCKMANN N.: *Micro Process Engineering - Fundamentals, Devices, Fabrication, and Applications*. Hrsg.: Brand O., Fedder G.K., Hierold C., Korvink J.G., Tabata O., Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [96] KOLASINSKI K.W.: *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [97] KURR P., KASATKIN I., GIRGSDIES F., TRUNSCHKE A., SCHLÖGL R., RESSLER T.: *Microstructural characterization of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol steam reforming - A comparative study*. Applied Catalysis A: General, 348:153–164, 2008.
- [98] KURTZ M., BAUER N., BÜSCHER C., WILMER H., HINRICHSEN O., BECKER R., RABE S., MERZ K., DRIESS M., FISCHER R.A., MUHLER M.: *New synthetic routes to more active Cu/ZnO catalysts used for methanol synthesis*. Catalysis Letters, 92:49–52, 2004.
- [99] KURTZ M., BAUER N., WILMER H., HINRICHSEN O., MUHLER M.: *Rational catalyst design of methanol synthesis catalysts*. Chemical Engineering & Technology, 27:1146–1150, 2004.
- [100] KURTZ M., WILMER H., GENDER T., HINRICHSEN O., MUHLER M.: *Deactivation of supported copper catalysts for methanol synthesis*. Catalysis Letters, 86:77–80, 2003.
- [101] LADEBECK J., KOY J., REGULA T.: *Katalysator für die Methanolsynthese*. Patent, DE000010160486A1, Süd-Chemie AG, 2003.
- [102] LANGE J.P.: *Methanol synthesis: A short review of technology improvements*. Catalysis Today, 64:3–8, 2001.

- [103] LI J.-L., INUI T.: *Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts: copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures*. Applied Catalysis A: General, 137:105–117, 1996.
- [104] LIFSHIN E.: *X-ray Characterization of Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [105] LIU G., WILLCOX D., GARLAND M., KUNG H.H.: *The role of CO<sub>2</sub> in methanol synthesis on Cu-Zn oxide: An isotope labeling study*. Journal of Catalysis, 96:251–260, 1985.
- [106] LOK M.: *Synthesis of Solid Catalysts*. Hrsg.: de Jong K., Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [107] LURGI GMBH: *Gas-to-Chemicals*. Broschüre, Frankfurt am Main, Stand: August 2009.
- [108] MA Y., SUN Q., WU D., FAN W.-H., DENG J.-F.: *A gel-oxalate co-precipitation process for preparation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>: (II) effect of various calcination conditions*. Applied Catalysis A: General, 177:177–184, 1999.
- [109] MA Y., SUN Q., WU D., FAN W.-H., ZHANG Y.-L., DENG J.-F.: *A practical approach for the preparation of high activity Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation*. Applied Catalysis A: General, 171:45–55, 1998.
- [110] MAE K.: *Advanced chemical processing using microspace*. Chemical Engineering Science, 62:4842–4851, 2007.
- [111] MATYSHAK V.A., BEREZINA L.A., SILCHENKOVA O.N., TRETYAKOV V.F., LIN G.I., ROZOVSKII A.Y.: *Spectroscopic study of the properties of surface compounds in methanol conversions on Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Kinetics and Catalysis, 50:255–263, 2009.
- [112] MELIAN-CABRERA I., LOPEZ GRANADOS M., FIERRO J.L.G.: *Structural reversibility of a ternary CuO – ZnO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ex hydrotalcite-containing material during wet Pd impregnation*. Catalysis Letters, 84(3-4):153–161, 2002.
- [113] MESHKINI F., TAGHIZADEH M., BAHMANI M.: *Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design*. Fuel, 89:170–175, 2010.
- [114] MILLAR G.J., HOLM I.H., UWINS P.J.R., DRENNAN J.: *Characterization of precursors to methanol synthesis catalysts Cu/ZnO system*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 94:593–600, 1998.

- 
- [115] MILLS P.L., QUIRAM D.J., RYLEY J.F.: *Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions - A perspective on recent developments and emerging technologies*. Chemical Engineering Science, 62:6992–7010, 2007.
- [116] MORETTI G., FIERRO G., LO JACONO M., PORTA P.: *Characterization of CuO-ZnO catalysts by X-ray Photoelectron Spectroscopy: Precursors, calcined and reduced samples*. Surface and Interface Analysis, 14:325–336, 1989.
- [117] MUHLER M., TORNQVIST E., NIELSEN L.P., CLAUSEN B.S., TOPSØE H.: *On the role of adsorbed atomic oxygen and CO<sub>2</sub> in copper based methanol synthesis catalysts*. Catalysis Letters, 25:1–10, 1994.
- [118] NAKAMURA H., YAMAGUCHI Y., MIYAZAKI M., MAEDA H., UEHARAB M., MULVANEY P.: *Preparation of CdSe nanocrystals in a micro-flow-reactor*. Chemical Communications, 2:2844–2845, 2002.
- [119] NAKAMURA J., CAMPBELL J.M., CAMPBELL C.T.: *Kinetics and mechanism of the water-gas shift reaction catalysed by the clean and Cs-promoted Cu(110) surface: a comparison with Cu(111)*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 86:2725–2734, 1990.
- [120] NAKAMURA J., CHOI Y., FUJITANI T.: *On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts*. Topics in Catalysis, 22 (3/4):277–285, 2003.
- [121] NARITA K., TAKEZAWA N., KOBAYASHI H., TOYOSHIMA I.: *Adsorption of nitrous oxide on metallic copper catalysts*. Reaction Kinetics and Catalytic Letters, 19(1-2):91–94, 1982.
- [122] NAUMANN D'ALNONCOURT R., KURTZ M., WILMER H., LÖFFLER E., HAGEN V., SHEN J., MUHLER M.: *The influence of ZnO on the differential heat of adsorption of CO on Cu catalysts: a microcalorimetric study*. Journal of Catalysis, 220:249–253, 2003.
- [123] NAUMANN D'ALNONCOURT R., XIA X., STRUNK J., LÖFFLER E., HINRICHSSEN O., MUHLER M.: *The influence of strongly reducing conditions on strong metal-support interactions in Cu/ZnO catalysts used for methanol synthesis*. Physical Chemistry Chemical Physics, 8:1525–1538, 2006.
- [124] NGUYEN N.-T., WU Z.: *Micromixers a review*. Journal of Micromechanics and Micro-engineering, 15:R1–R16, 2005.
- [125] NÖLTE J.: *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

- [126] NOVOTORTSEV V.M., KOZLOV V.V., BORISOV R.S., KOROLEV Y.M., KARPACHEVA G.P., KOZHITOV L.V.: *Formation of volatile copper carbonyl during the preparation of copper nanoparticles in the copper acetate hydrate-polyacrylonitrile heterogeneous system under IR radiation*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 55:753–756, 2010.
- [127] OETJEN H.-F., SCHMIDT V.M., STIMMING U., TRILA F.: *Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using  $H_2/CO$  as fuel gas*. Journal of the Electrochemical Society, 143:3838–3842, 1996.
- [128] OSINGA T.J., LINSEN B.G., VAN BEEK W.P.: *The determination of the specific copper surface area in catalysts*. Journal of Catalysis, 7:277–279, 1967.
- [129] OSTWALD H.R.: *Über natürlichen und künstlichen Gerhardtit*. Zeitschrift für Kristallographie, 116:210–219, 1961.
- [130] OVESEN C.V., CLAUSEN B.S., SCHIØTZ J., STOLTZE P., TOPSØE H., NØRSKOV J.K.: *Kinetic implications of dynamical changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts*. Journal of Catalysis, 168:133–142, 1997.
- [131] PAN W.X., CAO R., ROBERTS D.L., GRIFFINS G.L.: *Methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalysts*. Journal of Catalysis, 114:440–446, 1988.
- [132] PERCHIAZZI N.: *Crystal structure determination and Rietveld refinement of rosasite and mcguinnessite*. Zeitschrift für Kristallographie Supplements, 23:505–510, 2006.
- [133] POELS E.K., BRANDS D.S.: *Modification of Cu/ZnO/SiO<sub>2</sub> catalysts by high temperature reduction*. Applied Catalysis A: General, 191:83–96, 2000.
- [134] PORTA P., DE ROSSI S., FERRARIS G., LO JACONO M., MINELLE G., MORETTI G.: *Structural characterization of malachite-like coprecipitated precursors of binary CuO-ZnO catalysts*. Journal of Catalysis, 109:367–377, 1988.
- [135] PRINZ T., KINTRUP J., SCHULZE-TILLING A., JENTSCH J.D., JOHN G., GROSS H.J., GIFFELS G.: *Verfahren und Katalysator zur Herstellung von Alkoholen*. Patent, DE000010207443A1, Bayer AG, 2003.
- [136] RASMUSSEN P.B., KAZUTA M., CHORKENDORFF I.: *Synthesis of methanol from a mixture of  $H_2$  and  $CO_2$  on Cu(100)*. Surface Science, 318:267–280, 1994.
- [137] REBROV E.V., DE CROON M.H.J.M., SCHOUTEN J.C.: *Design of a microstructured reactor with integrated heat-exchanger for optimum performance of a highly exothermic reaction*. Catalysis Today, 69:183–192, 2001.

- [138] RIEDEL E.: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Berlin, de Gruyter, 2010.
- [139] SAITO M., TOMODA K., TAKAHARA I., MURATA K., INABA M.: *Effects of pretreatments of Cu/ZnO-based catalysts on their activities for the water-gas shift reaction*. Catalysis Letters, 89:11–13, 2003.
- [140] SATTERFIELD C.N.: *Heterogeneous catalysis in practise*. McGraw Hills, Boston, 1980.
- [141] SCHILDERMANS I., MULLENS J., VAN DER VEKEN B.J., YPERMAN J., FRANC D., VAN POUCKE L.C.: *Preparation and thermal decomposition of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$* . Thermochimica Acta, 224:227–232, 1993.
- [142] SCHOLTEN J.J.F., KONVALINKA J.A.: *Reaction of nitrous oxide with copper surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 65:2465–2473, 1969.
- [143] SCHUBERT K., BRANDNER J., FICHTNER M., LINDER G., SCHYGULLA U., WENKA A.: *Microstructure devices for applications in thermal and chemical process engineering*. Microscale Thermophysical Engineering, 5:17–39, 2001.
- [144] SCHUR M., BEMS B., DASSENOY A., KASSATKINE I., URBAN J., WILMER H., HINRICHSSEN O., MUHLER M., SCHLÖGL R.: *Continuous coprecipitation of catalysts in a micromixer: Nanostructured Cu/ZnO composite for the synthesis of methanol*. Angewandte Chemie International Edition, 42:3815–3817, 2003.
- [145] SCHWALBE T., AUTZE V., WILLE G.: *Chemical synthesis in microreactors*. Chimia, 56:636–646, 2002.
- [146] SCHWEDT G.: *Analytische Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [147] SCHWESINGER N., MARUFKE O., QIAO F., DEVANT R., WURZIGER H.: *Process Miniaturization - IMRET 2:2nd International Conference on Microreaction Technology*. Topical Conference Preprints, Hrsg.: Ehrfeld W., Rinard I.H., Wegeng R.S., American Institute of Chemical Engineers, New Orleans, 1998.
- [148] SENGUPTA G., DAS D.P., KUNDU M.L., DUTTA S., ROY S.K., SAHAY R.N., MISHRA K.K.: *Study of Copper-Zinc oxide catalysts, characterisation of the coprecipitate and mixed oxide*. Applied Catalysis, 55:165–180, 1989.
- [149] SENGUPTA G., SHARMA R.K., SHARMA V.B., MISHRA K.K., KUNDU M.L., SANNYAL R.M., DUTTA S.: *Effect of incorporation of  $\text{Al}^{3+}$  ion on the structure of Cu-Zn coprecipitate*. Journal of Solid State Chemistry, 115:204–207, 1995.

- 
- [150] SHEFFER G.R., KING T.S.: *Potassium's promotional effect of unsupported copper catalysts for methanol synthesis*. Journal of Catalysis, 115:376–387, 1989.
- [151] SHEN G.C., FUJITA S., TAKAZAWA N.: *Preparation of precursors for the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts by coprecipitation methods: Effects of the preparation conditions upon the structures of the precursors*. Journal of Catalysis, 138:754–758, 1992.
- [152] SHISHIDO T., YAMAMOTO Y., MORIOKA H., TAKAKI K., TAKEHIRA K.: *Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol*. Applied Catalysis A: General, 263:249–253, 2004.
- [153] SONG Y., HORMES J., KUMAR C.S.S.R.: *Microfluidic synthesis of nanomaterials*. Small, 4:698–711, 2008.
- [154] SOTOWA K.-I., IRIE K., FUKUMORI T., KUSAKABE K., SUGIYAMA S.: *Droplet formation by the collision of two aqueous solutions in a microchannel and application to particle synthesis*. Chemical Engineering & Technology, 30:383–388, 2007.
- [155] SPENCER M.S.: *Fundamental Principles - Catalyst Manufacture*. In: Catalyst Handbook, Hrsg.: Twigg M.V., Manson Publishing, London, 1996.
- [156] SPENCER M.S.: *The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysis for methanol synthesis and the water gas shift reaction*. Topics in Catalysis, 8:259–266, 1999.
- [157] SPENCER M.S.: *Precursors of copper/zinc oxide catalysts*. Catalysis Letters, 66:255–257, 2000.
- [158] STONE F.S., WALLER D.: *Cu-ZnO and Cu – ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the reverse water-gas shift reaction. The effect of the Cu/Zn ratio on precursor characteristics and on the activity of the derived catalysts*. Topics in Catalysis, 22:305–318, 2003.
- [159] STRUEMPEL M., ONDRUSCHKA B., DAUTE R., STARK A.: *Making diazomethane accessible for R&D and industry: Generation and direct conversion in a continuous micro-reactor set-up*. Green Chemistry, 10:41–43, 2008.
- [160] STRUNK J., HINRICHSSEN O.: *Methanol*. Nachrichten aus der Chemie, 54:1080–1084, 2006.
- [161] SU Y.-F., KIM H., KOVENKLIOGLU S., LEE W.Y.: *Continuous nanoparticle production by microfluidic-based emulsion, mixing and crystallization*. Journal of Solid State Chemistry, 180:2625–2629, 2007.

- 
- [162] SUH Y.W., RHEE H.K.: *Optimum washing conditions for the preparation of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> for methanol synthesis from CO hydrogenation: Effects of residual sodium*. Korean Journal of Chemical Engineering, 19:17–19, 2002.
- [163] TAGHAVI-MOGHADAM S., KLEEMANN A., OVERBECK S.: *Implications of microreactors on chemical synthesis*. in: Proceedings of the VDE World Microtechnologies Congress, MICRO.tec 2000, Vol. 2, VDE, Berlin, (EXPO Hannover), 2000.
- [164] TAKAGAWA M., OHSUGI M.: *Study on reaction rates for methanol synthesis from carbon monoxide, carbon dioxide, and hydrogen*. Journal of Catalysis, 107:161–172, 1987.
- [165] TATTERSON G.B.: *Scaleup and design of industrial mixing processes*. McGraw-Hill, New York, 1994.
- [166] TIJM P.J.A., WALLER F.J., BROWN D.M.: *Methanol technology developments for the new millenium*. Applied Catalysis A: General, 221:275–282, 2001.
- [167] ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. *Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH*, 2001.
- [168] UOP LLC: *UOP/HYDRO-MTO Process Methanol to Olefins Conversion*. Broschüre, Des Plains, USA, Stand: 2004.
- [169] VAGVÖLGYI V., LOCKE A., HALES M., KRISTOF J., FROST R.L., HORVATH E., MARTENS W.N.: *Mechanism for decomposition of aurichalcite - A controlled rate thermal analysis study*. Thermochemica Acta, 468:81–86, 2008.
- [170] VAN MALE P., DE CROON M.H.J.M., TIGGELAAR R.M., VAN DEN BERG A., SCHOUTEN J.C.: *Heat and mass transfer in a square microchannel with asymmetric heating*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 47:87–99, 2004.
- [171] WAGNER J., KIRNER T., MAYER G., ALBERT J., KÖHLER J.M.: *Generation of metal nanoparticles in a microchannel reactor*. Chemical Engineering Journal, 101:251–260, 2004.
- [172] WAGNER J.B., HANSEN P.L., MOLENBROEK A.M., TOPSØE H., CLAUSEN B.S., HELVEG S.: *In situ electron energy loss spectroscopy studies of gas-dependent metal-support interactions in Cu/ZnO catalysts*. Journal of Physical Chemistry B, 107:7753–7758, 2003.
- [173] WALLER D., STIRLING D., STONE F.S., SPENCER M.S.: *Copper-Zinc oxide catalysts: Activity in relation to precursor structure and morphology*. Faraday Discussions of the

- Chemical Society, 87:107–120, 1989.
- [174] WANG H., NAKAMURA H., UEHARA M., MIYAZAKIA M., MAEDA H.: *Preparation of titania particles utilizing the insoluble phase interface in a microchannel reactor*. Chemical Communications, 2:1462–1463, 2002.
- [175] WANG K., WANG Y.J., CHEN G.G., LUO G.S., WANG J.D.: *Enhancement of mixing and mass transfer performance with a microstructure minireactor for controllable preparation of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46:6092–6098, 2007.
- [176] WANG L.: *Mikrotechnik: Mikrosystemtechnik, Miniaturisierung, Mikromechanik, Mikrofluidik, Mikromischer, Mikroverfahrenstechnik*. Hrsg.: Bucher Gruppe, Books Llc, 2010.
- [177] WANG Z.L., LIU Y.: *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*. Hrsg.: Zhang Z., Springer, 2002.
- [178] WATTS P., WILES C.: *Micro reactors: a new tool for the synthetic chemist*. Organic & Biomolecular Chemistry, 5:727–732, 2007.
- [179] WATTS P., WILES C., HASWELL S.J., POMBO-VILLAR E.: *Solution phase synthesis of  $\beta$ -peptides using micro reactors*. Tetrahedron, 58:5427–5439, 2002.
- [180] WATTS P., WILES C., HASWELL S.J., POMBO-VILLAR E., STYRING P.: *The synthesis of peptides using micro reactors*. Chemical Communications, 1:990–991, 2001.
- [181] WAUGH K.C.: *Methanol Synthesis*. Catalysis Today, 15:51–75, 1992.
- [182] WHITESIDES G.M.: *The origins and the future of microfluidics*. Nature, 442:368–373, 2006.
- [183] WHITTLE D.M., MIRZAEI A.A., HARGREAVES J.S.J., JOYNER R.W., KIELY C.J., TAYLOR S.H., HUTCHINGS G.J.: *Co-precipitated copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation: effect of precipitate ageing on catalyst activity*. Physical Chemistry Chemical Physics, 4:5915–5920, 2002.
- [184] WILMER H., GENDER T., HINRICHSSEN O.: *The interaction of hydrogen with alumina-supported copper catalysts: a temperature-programmed adsorption/temperature-programmed desorption/isotopic exchange reaction study*. Journal of Catalysis, 215:188–189, 2003.



- 
- [185] WILMER H., HINRICHSSEN O.: *Dynamical changes in Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Catalysis Letters, 82:117–122, 2002.
- [186] WU J., LUO S.C., TOYIR J., SAITO M., TAKEUCHI M., WATANABE T.: *Optimization of preparation conditions and improvement of stability of Cu/ZnO-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>*. Catalysis Today, 45:215–220, 1998.
- [187] WU J., SAITO M., TAKEUCHI M., WATANABE T.: *The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO<sub>2</sub>-rich feed and from a CO-rich feed*. Applied Catalysis A: General, 218:235–240, 2001.
- [188] YEONG K.K., GAVRIILIDIS A., ZAPF R., HESSEL V.: *Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor*. Catalysis Today, 81:641–651, 2003.
- [189] YURIEVA T.M., PLYASOVA L.M., MAKAROVA O.V., KRIEGER T.A.: *Mechanisms for hydrogenation of acetone to isopropanol and of carbon oxides to methanol over copper-containing oxide catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 113:455–468, 1996.
- [190] YURIEVA T.M., PLYASOVA L.M., ZAIKOVSKII V.I., MINYUKOVA T.P., BLIEK A., VAN DEN HEUVEL J.C., DAVYDOVA L.P., MOLINA I.Y., DEMESHKINA M.P., KHASINA A.A., BATYREV E.D.: *In situ XRD and HRTEM studies on the evolution of the Cu/ZnO methanol synthesis catalyst during its reduction and re-oxidation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 6:4522–4526, 2004.
- [191] ZHANG X.R., WANG L.C., YAO C.Z., CAO Y., DAI W.L., HE H.Y., FAN K.N.: *A highly efficient Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst via gel-coprecipitation of oxalate precursors for low-temperature steam reforming of methanol*. Catalysis Letters, 102(3-4):183–190, 2005.
- [192] ZLOKARNIK M.: *Scale-Up und Miniplants*. Chemie Ingenieur Technik, 75:370–375, 2003.



## 12 Publikationen und Posterbeiträge

### Publikationen

- Simson G., Hinrichsen O.: *Continuously operated precipitation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalysts for methanol synthesis in micro-structured reactors with alternative precipitating agents.* (in Arbeit)

### Posterbeiträge

- Simson G., Diensthuber T., Hinrichsen O.: *Kontinuierliche Darstellungsverfahren für Cu/ZnO-Katalysatoren.* 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2009.
- Simson G., Reiner S., Müller K., Hinrichsen O.: *Kontinuierliche Darstellung, Charakterisierung und katalytische Untersuchung von Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen.* 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2010.
- Simson G., Hinrichsen O.: *Continuous Precipitation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Micro-structured Reactors.* 3<sup>rd</sup>EuCheMS Chemistry Congress, Nürnberg, 2010.

### Vorträge

- Simson G., Prasetyo E., Monnin T., Hinrichsen O.: *Kontinuierliche Fällung von Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren in Mikroreaktoren.* 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik, Weimar, 2011.



# 13 Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Name:	Georg Simson
Geburtsdatum:	23.08.1980
Geburtsort:	Trostberg
Familienstand:	ledig
Nationalität:	deutsch

## Schulbildung

---

Sept. 1987 - Juli 1991	Grundschule Haslach, Traunstein
Sept. 1991 - Juni 2000	Chiemgau-Gymnasium, Traunstein
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Studium

---

Okt. 2001 - Okt. 2006	Studium der Fachrichtung Chemie Technische Universität München Vertiefungsfach: Analytische Chemie
April 2006 - Okt. 2006	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Schuster Thema: "Ermittlung von Palladiumgehalten und Grenzkonzentrationen in Modellorganismen"
März 2005 - Nov. 2006	Bayerische Elite-Akademie, München Förderinstitution der bayer. Wirtschaft und Universitäten Zusatzstudium
Sept. 2007 - Feb. 2011	Promotion an der Technischen Universität München Lehrstuhl I für Technische Chemie, Prof. Dr.-Ing. O. Hinrichsen

**Wehrdienst**

---

Juli 2000 - April 2001      Verteidigungsbezirkskommando 65, München  
Grundwehrdienst in Mittenwald und Traunstein

**Berufliche Erfahrung**

---

Aug. 2004                      Priaton GmbH, Tutzing  
Synthese neuartiger Verbindungen durch neue Multikomponentenreaktionen zur Gewinnung pharmazeutischer Produkte

Nov. 2006 - April 2007      Süd-Chemie AG, Richards Bay u. Johannesburg (Südafrika)  
Assistent des Werksleiters

Juni 2007 - August 2007      The Boston Consulting Group, Hamburg  
Visiting Associate

**Auszeichnungen u. Stipendien**

---

Juni 2000                      Buchpreis als bester Chemiker des Jahrgangs  
Verband der Chemischen Industrie

Sept. 2000 - Aug. 2010      Stipendium von e-fellows.net

Okt. 2001 - Sept. 2006      Stipendium nach dem bayerischen Begabtenförderungsgesetz

Nov. 2006 - April 2007      Stipendiat der Dr. Karl-Wamsler-Stiftung, München  
Förderung des internationalen Austausches von Studenten

Mai 2008 - Juni 2010      Promotionsstipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes

**Außeruniversitäres Engagement**

---

Juli 1987 - heute              1. FC Traunstein e.V., Abteilung Fussball

März 2005 - heute              Alumni-Verein der Bayer. Elite-Akademie  
Mitglied des Vorstandes

Mai 2007 - heute              Campus Lions Club Garching

Jan. 2010 - heute              SV Solidarität Ismaning, Abteilung Triathlon

# 14 Abschließende Erklärung

Die von mir vorgelegte Arbeit ist von Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen (Technische Universität München – Lehrstuhl I für Technische Chemie), betreut worden.

## **Versicherung**

Ich versichere hiermit, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel aus der Primär- und Sekundärliteratur vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Skizzen und Abbildungen, die dieser Literatur im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Desweiteren versichere ich, dass diese Arbeit bisher von mir nicht an Dritte weitergeleitet oder veröffentlicht worden ist. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung der Technischen Universität München sind von mir beachtet worden.

## **Bemerkung zum Internet**

Das Internet wurde während der gesamten Arbeit für Recherchen und Gegenrecherchen genutzt. Viele der hier gegebenen Stichworte, Referenzen und sonstige Angaben können im Internet nachgeprüft werden. Es werden aber keine Quellen angegeben, da sämtliche in dieser Arbeit getroffenen Aussagen durch die genannten Literaturquellen vollständig abgedeckt sind. Wegen der Schnellebigkeit des Mediums “Internet“ scheint die Angabe von Adressen zu Webseiten auch nur bedingt verlässlich. Dennoch war das Internet für das Gelingen dieser Arbeit ein wichtiges Hilfsmittel.

Garching, den 4. März 2011

Georg Simson