



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department Chemie

Fachgebiet Anorganische Chemie

**Entwicklung von Nickel-Trägerkatalysatoren für die Methanisierung
von Kohlenstoffdioxid unter Anwendung von Parallelpräparation
und statistischer Versuchsplanung**

Oliver Dieter Thomys

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. U. K. Heiz

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

Die Dissertation wurde am 23.12.2015 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 01.03.2016 angenommen.

Abstract

Methanation of carbon dioxide is a promising approach for the chemical storage of excessive electricity gained from renewable energies. The present thesis describes the development of efficient nickel catalysts for the Sabatier reaction, which exhibit enhanced durability to thermal stress and high steam concentrations. The catalytic properties of more than 500 catalysts were investigated under reaction conditions close to reality, using a parallel reactor system. The experiments were designed and interpreted resorting to Design of Experiment methods and Data-Mining strategies.

Supported nickel catalysts prepared by different impregnation methods revealed only moderate activity in the Sabatier reaction. Certainly, optimizing the calcination conditions emerged as a suitable approach for the preparation of satisfying catalysts with moderate metal loadings.

Adding low amounts of iron or manganese to supported nickel catalysts lead to a considerable increase of the catalytic activity. Furthermore, the resilience of the catalyst towards abrasive reaction conditions was enhanced by iron dopants, while manganese did not alter the longterm stability.

Supported cobalt catalysts were found to exhibit catalytic properties similar to the investigated nickel systems. A comparing study of promotor effects on both catalytic systems disclosed similarities between the promoting effects of manganese and rare earth metals. Moreover, it was clearly shown that a dopant-induced decrease in selectivity towards methane will directly result in a distinct loss of activity, most likely due to the enforced production of carbon monoxide.

meinem guten Gewissen

If we have data, let's look at data. If all we have are opinions, let's go with mine.

– Jim Barksdale

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer *Herrn Prof. Dr. Klaus Köhler* für die Betreuung meiner Arbeit und die vergangenen vier Jahre, in denen ich wissenschaftlich vieles gelernt und mich persönlich deutlich weiterentwickelt habe. Ich bedanke mich für das entgegengebrachte Vertrauen, die zielführenden, fachlichen Diskussionen und den Beistand bei den zahlreichen Projekttreffen. Auch für ein stets offenes Ohr für fachliche und fachfremde Probleme möchte ich mich herzlich bedanken.

Ich bedanke mich bei *Herrn Dr. Alexander Zipp* der Wacker Chemie AG für die umfangreiche Hilfestellung bei Umbau und Inbetriebnahme des Parallelreaktors und die produktiven Beiträge in den Projekttreffen, für welche ich mich auch bei *Herrn Dr. Eberle* und *Herrn Dr. Rüdiger* bedanke. *Torsten Perl* und *Alexander Bauer* danke ich für die freundliche Aufnahme und die umfangreiche Hilfe bei meinen Arbeiten im Consortium.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei *Herrn Prof. Dr. Richard Fischer* von Munich Catalysis für die konstruktiven Beiträge in den Projekttreffen und seinen freundlichen Zuspruch zu den laufenden Forschungsarbeiten und bei *Herrn Dr. Andreas Geisbauer* von der Fa. Clariant für die interessanten Diskussionen auch abseits der regelmäßigen Meetings. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei *Herrn Dr. Normen Szesni* bedanken.

Ich bedanke bei *Franz Koschany* und *Dr. David Schlereth* für die fruchtbare Zusammenarbeit im Projekt. Bei *Dr. Matthias Fichtl* möchte ich mich für die Hilfestellung beim Aufbau der Versuchsreaktoren bedanken.

Dem *Bundesministerium für Bildung und Forschung* danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Großer Dank gebührt meinen jetzigen Arbeitskollegen: *Florian Boch*, *Oliver Dachwald*, *Christoph Dörfelt*, *Christoph Gnad*, *Dr. Carmen Häßner* und *Chengyang Wang*. Meiner derzeitigen Laborkollegin *Elke Herrmann* danke ich für so manchen Lichtblick in den vergangenen, düsteren Herbst- und Wintertagen. Ich möchte allen für ihre fachlichen Beiträge zu meiner Arbeit und für die freundschaftliche Atmosphäre in der Arbeitsgruppe danken.

Meinem ehemaligen Arbeitskollegen *Dr. Andreas Wirth* danke ich für die jahrelange, freundschaftliche Zusammenarbeit und die zahlreichen, nicht selten amüsanten Gespräche bei warmen und kaltem Kaffee. Bei *Dr. Konstas Chatziapostolou* bedanke ich mich für seine freundschaftliche Art und seine umfangreiche Hilfe zu Beginn meiner Arbeit. Auch bei *Dr. Matthias Albert* möchte ich mich für die Hilfestellung während des Projekts bedanken. Bei *Dr. Simon Gravot* und *Dr. Katharina Wussow* bedanke ich mich für die freundschaftlichen Gespräche über fachliche und fachfremde Dinge und einige schöne Abende in der Campus-Kneipe. *Dr. Jian Zheng* sei für seine stets freundliche Art und den amüsanten Chinesisch-Unterricht gedankt.

Ein arbeitsintensives Projekt wie das in dieser Arbeit beschriebene bietet für Mitarbeiter im Arbeitskreis einigen Raum, wie diese zwei Absätze verdeutlichen mögen: So danke ich *Martina Braun* für ihre Arbeiten zum Einsatz statistischer Versuchsplanung in der

Oxidativen Heck-Kupplung, und *Richard Weiß* für seinen wissenschaftlichen und ingenieurstechnischen Beitrag zur Katalysatorentwicklung für die Sabatier-Reaktion. Beide Master-Arbeiten waren von großer Bedeutung für meine Doktorarbeit.

Zudem danke ich folgenden Bacheloranden und Praktikanten für ihren fleißigen und konstruktiven Einsatz: *Daniel Brauer, Emanuel Trunzer, Richard Delgado, Tobias Reindl, Michael Kolbeck, Michael Gerstmaier, Georg Kirner, Adeline Colin, Neo En Xin* und *Hannah Augenstein*.

Abschließend möchte ich mich herzlich bei meinen Eltern, *Dieter und Renate Thomys* bedanken, die mich auf meinem Weg immer unterstützt haben, sowie bei meinen besten Freunden *Albert Weber* und *Thomas Knopp*, die mir stets ein verlässlicher Rückhalt waren.

Inhaltsverzeichnis

I	Theoretischer Hintergrund	1
1	Katalysatoren für die Sabatier-Reaktion – aktueller Stand	2
1.1	Die Sabatier-Reaktion – ein Sinnbild der Energiewende?	2
1.2	Sabatier-Reaktion	4
1.3	Methanisierungskatalysatoren	5
1.3.1	Aktivkomponenten	5
1.3.2	Trägermaterialien	6
2	Präparation heterogener Katalysatoren	7
2.1	Einführung	7
2.2	Imprägnierung	8
2.2.1	Grundlagen	8
2.2.2	Imprägnierverfahren	9
2.2.3	Trocknung und Calcinierung	10
2.2.4	Chemische Aspekte	11
2.3	Kontrollierte Fällung	14
2.3.1	Grundlegendes	14
2.3.2	Basische Fällung	15
2.3.3	Reduktive Fällung	17
2.3.4	Weitere Fällungsmethoden	18
2.4	Co-Fällung	18
2.4.1	Grundlagen: Präparation von Vollkatalysatoren	18
2.4.2	Fällung und Alterung	19
2.4.3	Prozessführung	20
3	Strategien zur Entwicklung heterogener Katalysatoren	22
3.1	Statistische Versuchsplanung	22
3.1.1	Einführung	22
3.1.2	Zweistufige Versuchspläne	23
3.1.3	Weitere Typen von Versuchsplänen: Ein kurzer Überblick	32
3.1.4	Statistische Auswertung zweistufiger Versuchspläne	36
3.1.5	Vergleich der katalytischen und physikalischen Eigenschaften	43
3.2	Hauptkomponentenanalyse	51
3.2.1	Einführung: Multivariate Datenanalyse	51

3.2.2	Theorie und Vorgehensweise	51
3.2.3	Beispiele	52
3.2.4	Cluster-Analyse	59
3.3	Evolutionstrategische Ansätze	61
3.3.1	Einführung	61
3.3.2	Parallele Optimierung mehrerer Zielgrößen	64
3.3.3	Genetischer Algorithmus	68

II Ergebnisse und Diskussion 71

4 Versuchsreaktoren und Parallelsynthese 72

4.1	Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlagen	72
4.1.1	Parallelreaktor	72
4.1.2	Einzeltestanlage	75
4.2	Konzeptionierung der Parallelpräparation heterogener Katalysatoren	76
4.2.1	Einführung	76
4.2.2	Imprägnierverfahren und kontrollierte Fällung	77

5 Parameterstudien zur Präparation von Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren 82

5.1	Motivation	82
5.2	Kapillarimprägnierung	82
5.3	Präparation hoch beladener Nickel-Katalysatoren durch Co-Fällung	85
5.3.1	Einführung, Vorversuche und Planung der Experimente	85
5.3.2	Fällungsbedingungen	87
5.3.3	Altern der Niederschläge	94
5.3.4	Calcinierung	100
5.3.5	Ausblick: Folgeversuche und weiteres Vorgehen	101
5.4	Calcinierung von Nickel-Aluminiumoxid-Trägerkatalysatoren	102
5.4.1	Motivation und Versuchsplan	102
5.4.2	Temperaturprogrammierte Reduktion	104
5.4.3	Katalyse-Ergebnisse	106
5.4.4	Auswertung des Versuchsplans	108
5.4.5	Interpretation und Ausblick	112
5.5	Zusammenfassung	115

6 Nickel-Eisen-Katalysatoren mit hoher Niedrigtemperatur-Aktivität 117

6.1	Ausgangslage und erste Versuche im Parallelreaktor	117
6.2	Untersuchung wichtiger Parameter	119
6.2.1	Planung und Durchführung der Experimente	119
6.2.2	Größe und Signifikanz der Parameter-Effekte	123

6.2.3	Temperaturabhängigkeit der Parametereffekte	127
6.3	Versuche zur Optimierung der Nickel-Eisen-Katalysatoren	129
6.3.1	Methode des steilsten Anstiegs	129
6.3.2	Vergleich der Ergebnisse mit dem linearen Modell	132
6.4	Diskussion der Temperatur-Umsatzkurven	134
6.4.1	Wendepunkte und Lage des thermodyn. Gleichgewichts	134
6.4.2	Analyse der Wendepunkte	135
6.4.3	Eine Interpretation zu der Wirkung des Eisens	140
6.5	Weitere Ergebnisse und Ausblick	141
6.5.1	Präparationsmethoden und Trägerabhängigkeit	141
6.5.2	Ausblick	143
6.6	Zusammenfassung	144
7	Mangan als Promotor für hoch aktive Nickelkatalysatoren	146
7.1	Idee und Vorversuche	146
7.2	Versuchsplan zur Beschreibung wichtiger Parameter-Effekte	148
7.2.1	Auswahl der Parameter und Durchführung der Experimente	148
7.2.2	Katalyse-Ergebnisse und Parameter-Effekte	149
7.3	Beschreibung der Wechselwirkungseffekte	151
7.3.1	Auffalten des Versuchsplans	151
7.3.2	Katalyseergebnisse und Auswertung	152
7.3.3	Beschreibung der Wechselwirkungseffekte	157
7.3.4	Temperaturabhängigkeit der Effekte	162
7.4	Hoch beladene Nickel-Mangan-Katalysatoren	164
7.4.1	Motivation und Vorversuche	164
7.4.2	Versuchsplan zur Co-Fällung	168
7.5	Ausblick	170
7.6	Zusammenfassung	171
8	Niedrig beladene Systeme und Nickel-Cobalt-Katalysatoren	172
8.1	Beladung und Verdünnung von Katalysatoren	172
8.1.1	Grundgedanke	172
8.1.2	Planung der Versuche	173
8.1.3	Ergebnisse und Diskussion	175
8.1.4	Ausblick	181
8.2	Katalysatoren für die <i>in situ</i> -IR-Spektroskopie	182
8.2.1	Aufgabenstellung	182
8.2.2	Niedrig beladene Katalysatoren	183
8.2.3	Aktivierung der Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen	185
8.3	Cobalt- und Nickel-Cobalt-Katalysatoren	189
8.3.1	Motivation und Vorversuche	189
8.3.2	Versuchsplan zur Präparation von Nickel-Cobalt-Katalysatoren . . .	191

9	Experimente zur Suche nach Promotoren	196
9.1	Experimente zur Suche nach Promotoren	196
9.1.1	Beschreibung der Experimente	196
9.1.2	Einfluss der Zweitkomponente auf Aktivität und Selektivität	198
9.1.3	Folgeversuche mit ausgewählten Zweitkomponenten	204
9.1.4	Bewertung des Datenmaterials	211
9.1.5	Zusammenfassung	213
9.2	Einfluss des Trägers und der Aktivkomponente	214
9.2.1	Ausgangslage und Ziel	214
9.2.2	Präparation, Katalyse und Versuchsergebnisse	214
9.2.3	Promotoreinflüsse der einzelnen Katalysator-Systeme	218
9.2.4	Vergleich der katalytischen und physikalischen Eigenschaften	224
9.2.5	Einfluss von Träger und Aktivmetall auf die Promotor-Effekte	228
9.2.6	Diskussion der Katalysedaten und der Auswertungsverfahren	237
9.2.7	Ausreißer im Datenmaterial	239
9.2.8	Inhibitoreinflüsse bei höheren Temperaturen	240
9.2.9	Ausblick	247
9.2.10	Zusammenfassung	249
10	Zusammenfassung und Ausblick	251
III	Experimenteller Teil und Anhang	256
11	Experimenteller Teil	257
11.1	Präparationsmethoden: Allgemeine Arbeitsvorschriften	257
11.2	Präparation der beschriebenen Katalysatoren	261

Teil I

Theoretischer Hintergrund

1 Katalysatoren für die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid – aktueller Stand

1.1 Die Sabatier-Reaktion – ein Sinnbild der Energiewende?

Angesichts sinkender Ölreserven und einer zunehmenden Umweltproblematik durch die Emission von Treibhausgasen scheint es naheliegend, die Energieversorgung durch fossile Brennstoffe zu Gunsten erneuerbarer Energien deutlich zu reduzieren. Hinsichtlich der Entkopplung von Verfügbarkeit und Bedarf an Energie, welche eine Neuausrichtung auf Wind- und Solarstrom mit sich brächte, wird die Sabatier-Reaktion als erfolgsversprechender Lösungsansatz gesehen: Überschüssiger Strom aus erneuerbaren Energien wird durch Elektrolyse in Wasserstoff umgewandelt und mit klimaschädlichem Kohlenstoffdioxid aus Kraftwerksabgasen zu Methan umgesetzt, welches in das europaweite Erdgasnetz eingespeist wird.

Betrachtet man allein die Ausgangsstoffe der Sabatier-Reaktion, so wird deutlich, welche Herausforderungen die Forcierung erneuerbarer Energien mit sich bringt: Die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid bedeutet effektiv die Umkehr der heutigen, großtechnischen Wasserstoffgewinnung aus fossilen Energieträgern durch Dampfreforming und die Wassergas-Shift-Reaktion. Tatsächlich besteht hierin ein wesentlicher Kritikpunkt: Die großtechnische Wasserelektrolyse wird als neues, dominierendes Verfahren zur Wasserstoffherzeugung vorausgesetzt

Kohlenstoffdioxid wird aufgrund seines klimaschädlichen Potentials zunehmend als umweltbelastendes Abfallprodukt betrachtet; diese Sichtweise verkennt jedoch die Rolle dieses Gases als wichtiger Grundstoff vor allem in der Lebensmittelindustrie. Tatsächlich

gelten großtechnische Prozesse wie das Kalkbrennen und das Haber-Bosch-Verfahren als begehrte Quellen für reines Kohlenstoffdioxid. Dagegen existiert bisher kein rentables Verfahren, um Kohlenstoffdioxid aus Rauchgasen zu isolieren, welche bei der Verbrennung fossiler Energieträger anfallen. Demnach setzt eine großtechnische Umsetzung des Sabatier-Prozesses eben einen solchen Prozess voraus; im Gegenzug könnten die Emissionen an Kohlenstoffdioxid jedoch nachhaltig reduziert werden.

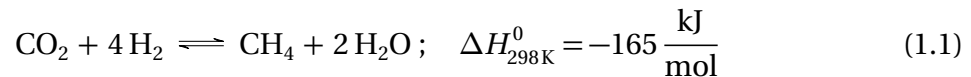
Das an der Technischen Universität München ins Leben gerufene Projekt *integrated Carbon Capture, Conversion & Cycling*, kurz *iC⁴*, befasste sich mit der Gewinnung von Kohlenstoffdioxid aus großtechnischen Abgasströmen und dessen Umwandlung zu Methan. Das Teilprojekt *COOMeth* hatte hierbei die effiziente katalytische Umsetzung von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu Methan zum Ziel. Eine wesentliche Herausforderung erwuchs aus der geforderten, nahezu quantitativen Umsetzung des Eduktgas-Gemisches, um den Reinheitsanforderungen für die Einspeisung in das Erdgasnetz zu genügen. Da solch hohe Umsätze nur bei Temperaturen von unter 300 °C zu erzielen sind, die Reaktion jedoch unter hoher Wärmeentwicklung verläuft, mussten Katalysatoren mit einer hohen Niedrigtemperatur-Aktivität entwickelt werden, welche zugleich den harschen Reaktionsbedingungen im großtechnischen Einsatz zu widerstehen vermochten.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Forschungstätigkeiten wurden im Rahmen des Teilprojektes *COOMeth* durchgeführt. Die Katalysatoren sollten unter realistischen Reaktionsbedingungen erprobt werden. Für die Entwicklung und Optimierung geeigneter Katalysatoren bildeten Konzepte der statistischen Versuchsplanung die Grundlage, zudem wurden Methoden der multivariaten Datenanalyse eingesetzt. Für die Präparation der zahlreichen Katalysatoren wurden zeiteffiziente und zugleich gut reproduzierbare Protokolle für verschiedenen Präparationsmethoden entwickelt; die Katalyseversuche wurden mit einem Parallelreaktor-System durchgeführt.

Die Forschungsarbeiten führten zur Entwicklung niedrig beladener Nickelkatalysatoren, welche bereits bei moderaten Temperaturen quantitative Ausbeuten an Methan zu erzielen vermögen. Durch Zusatz geeigneter Promotoren konnte zudem die thermische Beständigkeit der Katalysatoren deutlich erhöht werden.

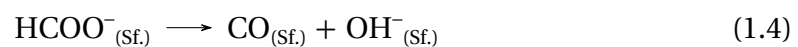
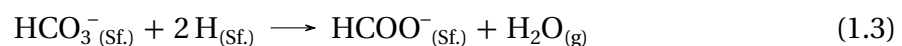
1.2 Sabatier-Reaktion

Die Sabatier-Reaktion beschreibt die Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff zu Methan. Dieser Acht-Elektronen-Prozess, bei dem Kohlenstoff von der höchsten zur niedrigsten Oxidationszahl reduziert wird, verläuft unter starker Wärmeentwicklung: [1, 2]



Das Gleichgewicht der exotherm und unter Volumenabnahme verlaufenden Reaktion wird durch niedrige Temperaturen und erhöhten Druck auf Seite des Methans verschoben. Aufgrund der vergleichsweise hohen Aktivierungsenergie von 69 kJ/mol [3] wird jedoch ein Katalysator benötigt, um die Reaktion bei gemäßigten Temperaturen von 300–400 °C durchführen zu können. [4, 5] Mit geeigneten Katalysatoren werden für gewöhnlich hohe Methanselektivitäten von über 90 % erzielt. Als Nebenprodukt fallen neben Wasserdampf geringe Mengen an Kohlenstoffmonoxid und Ethan an.

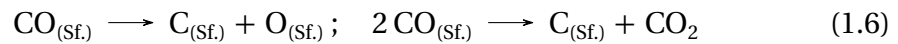
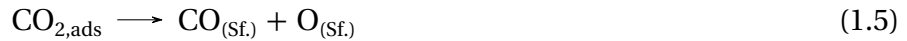
Für den Mechanismus werden in der Literatur zwei verschiedene Modelle diskutiert. So könnte Kohlenstoffdioxid durch Hydroxid-Ionen an der Katalysator-Oberfläche als Hydrogencarbonat gebunden werden, welches durch Wasserstoffatome auf der metallischen Oberfläche der Aktivkomponente zu Formiat reduziert wird. [6] Das Formiat wird thermisch zu Kohlenstoffmonoxid und Hydroxidionen gespalten. Während Ersteres durch weiteren aktivierten Wasserstoff zu Methan reduziert wird, stehen die Hydroxid-Ionen für einen weiteren Katalysezyklus bereit: [7, 8]



Uneinigkeit besteht darüber, ob das in hohen Konzentrationen auftretende Formiat tatsächlich die erwartete Schlüsselrolle spielt, oder ob andere, in geringen Konzentrationen auftretende Kohlenstoffspezies die für die Methanisierung tatsächlich relevanten Intermediate sind. [9]

Alternativ wird die Spaltung von an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Kohlenstoffdioxid in Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoffatome diskutiert. Durch eine sukzessive Spaltung des Kohlenstoffdioxids entsteht eine unbekannte Kohlenstoffspezies C_n , welche

durch Wasserstoffatome über mehrere Stufen zu Methan hydriert wird: [9, 10] Aus diesem Grund wird eine hohe mechanistische Ähnlichkeit zwischen der Methanisierung beider Kohlenoxide angenommen. [11, 12]



Über dieses Modell kann erklärt werden, weshalb die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid deutlich selektiver als die CO-Methanisierung verläuft und eine Verkokung des Katalysators zumeist nicht beobachtet wird: Kohlenstoffdioxid adsorbiert schwächer an der Katalysator-Oberfläche als Kohlenmonoxid, weswegen die Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche höher ist und die vollständige Hydrierung bevorzugt wird. Die adsorbierten Sauerstoffatome erschweren zudem die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. [10]

1.3 Methanisierungskatalysatoren

1.3.1 Aktivkomponenten

Als Aktivkomponenten für die Methanisierungskatalysatoren kommen die späten Übergangsmetalle in Betracht, welche grundsätzlich als gute Hydrierkatalysatoren bekannt sind. Die besten Ergebnisse werden mit Edelmetall-Katalysatoren erhalten, wobei Ruthenium [9, 13–16] als das aktivste Metall für die Sabatier-Reaktion gilt. [8] Auch zu Rhodium-basierten Systemen finden sich zahlreiche Arbeiten, [17, 18] welche unter anderem die Bildung von Methanol bereits bei moderaten Drücken beschreiben. [19] Palladium wird gelegentlich als mögliches Aktivmetall beschrieben, [20, 21] während Platin- und Iridium-basierte Kontakte von geringer Bedeutung sind. [1]

Als weniger effizientes, aber deutlich preiswerteres Aktivmetall erfährt Nickel umfassendes Interesse. [22–24] Dagegen zeigt Eisen neben einer erheblich reduzierten Aktivität auch eine nur geringe Selektivität für Methan: Als Hauptprodukt wird Kohlenstoffmonoxid erhalten. [25] Theoretische Berechnungen legen jedoch eine hohe katalytische Aktivität

für Nickel- Eisen-Legierungen in der Sabatier-Reaktion nahe, [26, 27] und tatsächlich zeigen die Systeme gegenüber den monometallischen Kontakten eine erhöhte Aktivität. [28]. Cobalt wird in seinen katalytischen Eigenschaften hinsichtlich der CO₂-Methanisierung als ähnlich zu Nickel beurteilt. [25]

1.3.2 Trägermaterialien

Als Trägermaterialien werden vornehmlich Aluminiumoxid und Siliciumdioxid eingesetzt. Aluminiumoxid vermag Kohlenstoffdioxid irreversibel zu adsorbieren, während Siliciumdioxid nahezu keine Wechselwirkung mit Kohlenstoffdioxid eingeht. [11, 29]

Titandioxid wird vor allem für Edelmetall-Katalysatoren als Trägermaterial eingesetzt. Obwohl es Wasserstoff nur schwach adsorbiert, werden gute Ergebnisse erzielt, was auf die Fähigkeit des Titanoxids zurückgeführt wird, Elektronenübergänge unterstützen zu können. [30] Auch Ceroxide sind als Träger für Nickel- und Edelmetallkatalysatoren ausführlich beschrieben: Die erhaltenen Katalysatoren zeigen eine hohe Aktivität und eine deutlich erhöhte Langzeitstabilität. [31, 32]

Für Nickelkatalysatoren wird Zirconiumoxid als gut geeignetes Trägermaterial beschrieben. [33] Die geringe Langzeitstabilität dieser Systeme kann durch Zusatz von Seltenerdmetall-Promotoren erheblich verbessert werden. Gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die Katalysatoren durch Verbrennen entsprechender Legierungen erhalten werden. [34]

Trotz seiner basischen Eigenschaften und der damit verbundenen Möglichkeit, Kohlenstoff fest binden zu können, wird Magnesiumoxid gemeinhin als schlecht geeigneter Träger beschrieben. [35] Im Falle von Nickelkatalysatoren wird dies über eine nur schwache Wechselwirkung zwischen Vorläufer und Trägeroberfläche bei der Imprägnierung und Calcinierung begründet; auch die Co-Fällung führt aufgrund der deutlich verschiedenen Löslichkeitsprodukte zu nur schwach aktiven Systemen. [36] Durch den amorphen Citratprozess – ein spezielles Sol-Gel-Verfahren – konnten jedoch Nickel-Magnesiumoxidsysteme mit zufriedenstellender Aktivität erhalten werden. [37]

Auf geeignete Methoden zur Präparation der hier beschriebenen Katalysatoren wird im nächsten Kapitel eingegangen.

2 Präparation heterogener Katalysatoren

2.1 Einführung

Bei einem Großteil der technischen Katalyseverfahren werden gasförmige Edukte durch einen Feststoff-Katalysator zur Reaktion gebracht. Sieht man von speziellen Fällen wie dem Ostwald-Verfahren ab, so ist eine große Kontaktfläche des katalytisch aktiven Materials wünschenswert, da die chemische Reaktion nur auf ihr ablaufen kann.

Um das katalytisch aktive Material mit hoher Oberfläche zu präparieren, wird in der Regel ein Trägermaterial mit hoher Oberfläche eingesetzt. Bei Vollkatalysatoren verhindern Stabilisatoren ein Zusammenbacken der Aktivkomponente während der Präparation und der Katalyse selbst. Die katalytischen Eigenschaften des Präparats hängen erheblich vom Syntheseverfahren und den Prozessbedingungen ab: Bei der Katalysatorpräparation handelt es sich um ein eigenständiges und umfangreiches Forschungsgebiet, das von komplexen physikalischen und chemischen Vorgängen geprägt ist.

In diesem Kapitel werden drei industriell bedeutsame Präparationsmethoden ausführlich erläutert: Die Imprägnierung und die kontrollierte Fällung für die Präparation von Trägerkatalysatoren, und die Co-Fällung für die Synthese stabilisierter Vollkatalysatoren.

2.2 Imprägnierung

Of the compounds of copper, I prefer the sulphate of copper, which may be employed in the following manner: Into a strong solution of sulphate of copper, I dip, or immerse, or impregnate common clay, or fire-clay bricks, or pipes, which, after saturation, I place in retorts or flues heated externally.

– Henry Deacon

2.2.1 Grundlagen

In obigem Zitat [38] beschreibt Henry Deacon die Präparation eines Kupfer-Trägerkatalysators für die Oxidation von Chlorwasserstoff mit Luftsauerstoff zu Chlor und Wasser. Offensichtlich ist die Imprägnierung als Präparationsmethode schon lange bekannt, was in erster Linie wohl in der einfachen Durchführbarkeit dieses Verfahrens begründet liegt.

Bei der Imprägnierung wird die Aktivkomponente in Form eines geeigneten Metallsalzes in Wasser gelöst und die Lösung mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht. Durch Kapillarkräfte getrieben gelangt die Lösung in die Poren des Trägers. Der imprägnierte Träger wird anschließend getrocknet und calciniert; die Aktivkomponente liegt im Anschluss für gewöhnlich in oxidischer Form verteilt in den Poren des Trägermaterials vor. Die aufgebrachte Menge an Aktivkomponente ist damit abhängig vom Porenvolumen des Trägers und von der Konzentration der Lösung.

Imprägnierverfahren gelten als die wohl einfachste Präparationsmethode für Trägerkatalysatoren, was die praktische Durchführung anbelangt. Dies darf jedoch nicht über die Komplexität der physikalischen und chemischen Vorgänge hinwegtäuschen, die während des Imprägnierprozesses ablaufen. Tatsächlich hängen die Eigenschaften des präparierten Katalysators stark von den Bedingungen während der Imprägnierung und der anschließenden Trocknung ab. Diese Zusammenhänge sind wenig berechenbar und Vorhersagen zum idealen Vorgehen entsprechend problematisch.

Ein wesentlicher Nachteil der Imprägnierung besteht darin, dass das eingesetzte Metallsalz letztlich durch Kristallisation auf dem Träger abgeschieden wird, was eine vergleichsweise geringe Dispersion mit sich bringt. Verschiedene Effekte können dem jedoch entgegenwirken, zudem lässt sich die Dispersion durch geeignete Maßnahmen erhöhen.

2.2.2 Imprägnierverfahren

Kapillarimprägnierung

Das wohl bekannteste Imprägnierverfahren ist die *Kapillarimprägnierung*, besser bekannt unter der englischen Bezeichnung *Incipient Wetness Impregnation*. [39–41] Die Menge an Salzlösung, mit welcher der Träger imprägniert wird, entspricht dabei dem Porenvolumen des Trägers. Im Idealfall erscheint das pulverförmige Trägermaterial nach vollständiger Imprägnierung weiterhin trocken. Das gelöste Salz wird quantitativ auf dem Träger abgeschieden, da die Lösung vollständig vom Träger aufgenommen wird.

Diffusionsimprägnierung

Bei der Diffusionsimprägnierung wird das Metallsalz in Wasser gelöst und der Träger mit der Lösung in Kontakt gebracht. Anschließend wird das überstehende Lösungsmittel verdampft. Nach Überschreiten des Löslichkeitsprodukts kristallisiert das Salz bevorzugt auf der Oberfläche des Trägers aus; dies trifft besonders dann zu, wenn ein Teil der Metallionen bereits im Vorfeld auf dem Träger adsorbiert wird und dadurch Kristallisationskeime entstehen. [42] Da die Flüssigkeit in den Poren des Trägers am spätesten verdampft, erfolgt keine quantitative Abscheidung des Salzes auf der Trägeroberfläche. Die in einem Imprägnierschritt erzielbare Beladung ist dennoch höher als bei den anderen Imprägnierverfahren.

Tauchimprägnierung

Für die Imprägnierung von Formkörpern ist die Kapillarimprägnierung nicht, und die Diffusionsimprägnierung nur bedingt geeignet. In diesem Fall wird meist auf die Tauchimprägnierung zurückgegriffen, bei welcher der Träger mit der Imprägnierlösung in Kontakt gebracht wird. Der Träger kann dabei in trockener oder nasser Form eingesetzt werden. Bei der nassen Imprägnierung sind die Poren des Trägers zunächst mit Wasser gefüllt, und die Imprägnierlösung gelangt langsam durch Diffusion in die Poren. [43] Bei pulverförmigen Trägern ist dieser Vorgang nach einigen Minuten abgeschlossen, bei Formkörpern dauert der Prozess mehrere Stunden an. Die langsame und diffusionskontrollierte Aufnahme der Salzlösung kann zu einer besseren Dispersion der Metallionen auf der Trägeroberfläche führen. Zumeist wird jedoch die weniger zeitaufwendige trockene Imprägnierung

durchgeführt, bei welcher die Salzlösung durch Kapillarkräfte in die Poren des trockenen Trägermaterials gesogen wird. [44, 45]

Die Beladung ergibt sich wie bei der Kapillarimprägnierung aus dem Porenvolumen und der Konzentration der Salzlösung. Starke Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Träger können allerdings Abweichungen vom berechneten Wert hervorrufen. Vor allem bei geringen Konzentrationen kann eine Gleichgewichtsadsorption die Beladung erheblich beeinflussen.

2.2.3 Trocknung und Calcinierung

Nach der Imprägnierung sind die Poren des Trägermaterials mit Salzlösung gefüllt. Durch Trocknung wird das Wasser aus den Poren entfernt und das Metallsalz kristallisiert auf der Trägeroberfläche aus. Die abschließende Calcinierung dient der Zersetzung thermisch labiler Gegenionen und etwaiger Zusätze. Vor allem die Trocknungsbedingungen nehmen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Katalysators, weswegen die Trocknung im Folgenden weiter besprochen werden soll. [46]

Das Trocknen beeinflusst die Verteilung des Metallsalzes auf der Trägeroberfläche wesentlich: Bei der Trocknung verdampft zunächst der Flüssigkeitsfilm, der die Oberfläche des Trägermaterials außerhalb der Poren bedeckt. Die nun auftretenden Kapillarkräfte treiben die Salzlösung aus den Poren, und die Flüssigkeit verdampft; die Salzkonzentration außerhalb der Poren steigt an, und es setzt eine Rückdiffusion des Salzes in das Poreninnere ein. In dieser Phase verdampft das Lösemittel bei konstanten Trocknungsbedingungen mit gleichbleibender Geschwindigkeit.

Ab einem gewissen Trocknungsgrad kann die Flüssigkeit in den Poren nicht mehr mit ausreichender Geschwindigkeit an die Oberfläche gelangen. Das verbliebene Lösungsmittel verdampft nun innerhalb der Poren, und bei unveränderten Trocknungsbedingungen nimmt die Trocknungsgeschwindigkeit fortwährend ab.

Bei einer langsamen Trocknung dominiert die Phase, bei der die Flüssigkeit mit konstanter Geschwindigkeit verdampft, während dieser Vorgang bei der schnellen Trocknung rasch vollzogen wird. Prozesse, welche eine Förderung des Metallsalzes an den Porenrand bewirken, werden in diesem Fall zurückgedrängt. Das jeweilige Regime wird dabei nicht nur von der Trocknungstemperatur, sondern auch von der Heizrate bestimmt. [47]

Wechselwirkungen zwischen Metallsalz und Träger spielen bei der Trocknung eine zentrale Rolle, da sie eine partielle Adsorption der Metallionen auf der Trägeroberfläche

bewirken. Die adsorbierten Spezies dienen beim Trocknen als Kristallisationskeime und verlangsamen die Rückdiffusion des gelösten Salzes ins Poreninnere, was eine gleichmäßige Verteilung des Salzes in den Poren begünstigt. [48]

Eine Vielzahl an weiteren Effekten kann den Trocknungsvorgang weiter verkomplizieren. So weisen einige Übergangsmetall-Hydrate niedrige Schmelzpunkte auf: Niedrige Trocknungstemperaturen und geringe Heizraten bewirken dann ein Schmelzen des abgeschiedenen Salzes. In extremen Fällen kann die Schmelze durch Kapillarkräfte bis an den Porenausgang getrieben werden. [49, 50] Zudem setzen bereits bei der Trocknung erste chemische Umwandlungen ein. [51] Erschwerend kommt hinzu, dass einheitliche Trocknungsbedingungen im gesamten Trockengut technisch schwer zu realisieren sind.

Angesichts dieser komplexen Zusammenhänge lässt sich zumeist nicht vorhersagen, ob im Einzelfall eine langsame oder schnelle Trocknung zu bevorzugen ist. Insbesondere bei der Imprägnierung von Formkörpern spielen die Trocknungsbedingungen eine entscheidende Rolle bei der Verteilung der katalytisch aktiven Komponente auf dem Trägermaterial.

Im Labormaßstab kann eine Trocknung bei Raumtemperatur zu einer gleichmäßigen Verteilung des Salzes führen, da durch das langsame Verdampfen des Lösemittels die Konvektion in Richtung Porenausgang minimiert wird. Gleichzeitig bleibt für die Rückdiffusion in die Poren hinein ausreichend Zeit. [52, 53] Mikrowellentrocknung bewirkt ein homogenes Verdampfen der Flüssigkeit und kann somit ebenfalls zu einer gleichmäßigen Verteilung führen. [54, 55] Ähnliches gilt für die Gefriertrocknung, bei denen Transportprozesse weitgehend unterbunden werden. [56, 57] Diese Varianten spielen in der Industrie allerdings kaum eine Rolle, da sie großtechnisch schwer umzusetzen sind.

2.2.4 Chemische Aspekte

Gleichgewichtsadsorption

Bei der Gleichgewichtsadsorption handelt es sich um ein eigenständiges Präparationsverfahren, das der Imprägnierung ähnelt. Die physikalischen und chemischen Vorgänge, welche bei dieser Methode ausgenutzt werden, spielen jedoch auch bei der Imprägnierung und der kontrollierten Fällung eine wesentliche Rolle. [58]

Die Oberfläche eines oxidischen Trägers verhält sich gegenüber einer wässrigen Salzlösung nicht neutral. Bei Kontakt mit Wasser werden Oxid-Gruppen der Trägeroberfläche

in Hydroxy-Gruppen umgewandelt. Diese Hydroxy-Gruppen können protoniert oder deprotoniert werden, abhängig von den Säure-Base-Eigenschaften der Imprägnierlösung und den chemischen Eigenschaften des Trägermaterials. Mit diesen Vorgängen geht die Bildung positiver oder negativer Ladungen auf der Trägeroberfläche einher. In der Imprägnierlösung vorhandene Ionen werden durch elektrostatische Wechselwirkung an der Trägeroberfläche adsorbiert.[59–62] Da die Ladungen auf der Oberfläche gleichmäßig verteilt vorliegen, ist die Dispersion der adsorbierten Ionen entsprechend hoch. [63]

Die Oberflächenladung des Trägers lässt sich nur begrenzt über den pH-Wert der Lösung beeinflussen: Da auf der Trägeroberfläche zahlreiche Hydroxy-Gruppen vorliegen, tritt in den Poren ein Puffereffekt auf.[64] Daher wird ein gegensinnig geladenes Metallkomplex-Ion gewählt, um eine elektrostatische Adsorption sicherzustellen. Bei aciden Trägermaterialien, wie Siliciumdioxid und Titandioxid, kann das Metall in der gewohnten, kationischen Form eingesetzt werden. Basische Träger wie Magnesiumoxid weisen dagegen eine positive Oberflächenladung auf; in diesem Fall wird ein anionisches Komplex-Ion gewählt. Bei Edelmetallen wird häufig auf anionische Chloro-Komplexe zurückgegriffen, während sich für unedle Metalle organische Liganden wie EDTA anbieten.

Werden keine Maßnahmen zu Einstellen des pH-Wertes der Salzlösung ergriffen, so wird sich in den Poren durch besagten Puffereffekt ein pH-Wert nahe dem *isoelektronischen Punkt* (IP) einstellen: An diesem Punkt liegen auf der Trägeroberfläche genauso viele protonierte wie deprotonierte Hydroxy-Gruppen vor, und die Oberfläche ist nicht geladen. Dieser Punkt wird oft als PZC (*Point of Zero Charge*) bezeichnet.

Bei der Präparation durch Gleichgewichtsadsorption wird der Träger mit der entsprechend präparierten Metallsalz-Lösung in Kontakt gebracht. Nach einer gewissen Kontaktzeit wird der Träger von der Lösung getrennt und mehrfach mit einer Waschlösung gewaschen, dessen pH-Wert dem der Lösung entsprechen sollte. In diesem Punkt besteht der große Unterschied zwischen Gleichgewichtsadsorption und Imprägnierung: Beim Imprägnieren soll die gesamte Menge des Salzes, welche in gelöster Form in den Poren vorliegt, abgeschieden werden, während bei der Gleichgewichtsadsorption nur die adsorbierten Metallionen verbleiben sollen. Die Beladung, welche stets im einstelligen Prozentbereich liegen wird, wird durch die Ladungsdichte der Trägeroberfläche und durch sterische Faktoren determiniert, und nicht durch das Porenvolumen des Trägers und der Konzentration der Salzlösung. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der hohen Dispersion der Aktivkomponente, Nachteile bestehen in der geringen, maximal erzielbaren Beladung und dem experimentellen Aufwand: Für reproduzierbare Ergebnisse empfiehlt sich die Auf-

nahme von Adsorptionsisothermen und eine Kontrolle des pH-Wertes der überstehenden Lösung während der Präparation. [65]

Die elektrostatische Adsorption ist nicht die einzige starke Wechselwirkung zwischen Metallion und Trägeroberfläche: Vor allem während der Trocknung eines imprägnierten Trägers können die Hydroxyl-Funktionen der Trägeroberfläche als Liganden auftreten und in die Koordinationssphäre des Metallions eindringen. Durch dieses sogenannte *Grafting* erfolgt ebenfalls eine starke Bindung der Metallionen an die Trägeroberfläche. [66, 67]

Metallsalz und Lösung

Als Vorläufer für die Aktivkomponente sollte ein gut wasserlösliches Metallsalz gewählt werden, dessen Gegenion thermisch leicht zersetzt werden kann. Aus diesem Grund werden bevorzugt Nitrate eingesetzt, zumal das Nitrat-Anion den pH-Wert der Lösung nicht beeinflusst. Carboxylate werden ebenfalls als geeignete Vorläufer beschrieben, doch sind sie im Allgemeinen schlechter löslich als Nitrate. [68, 69]

Die meisten Edelmetalle bilden keine dauerhaft stabilen Nitrate. In einigen Fällen kann hier auf Chloride oder Chlorokomplexe zurückgegriffen werden, welche bei höheren Temperaturen ebenfalls zersetzlich sind. Auch Sulfate können aufgrund ihrer meist sehr guten Löslichkeit eingesetzt werden, so lange eine thermische Zersetzung möglich ist.

In wenigen Fällen liegt das Metall in Form einer anionischen Spezies vor, ein bekanntes Beispiel sind Molybdate und Wolframate. Hier wird auf die Ammoniumsalze zurückgegriffen, da das Ammonium-Ion beim Calcinieren rückstandslos zersetzt werden kann.

Zeigen die Gegenionen basischen oder sauren Charakter, so determinieren sie den pH-Wert der Imprägnierlösung, da das Metallsalz zumeist in hoher Konzentration eingesetzt wird. Auch während der Trocknung und vor allem während der Calcinierung kommen die chemischen Eigenschaften des Gegenions zum Tragen: Nitrate sind starke Oxidationsmittel und können so zu hohen Oxidationsstufen des resultierenden Metalloxids führen, während Ammonium-Ionen und Carboxylate als Reduktionsmittel wirken und vor allem Edelmetallionen bis zur metallischen Form zu reduzieren vermögen.

Durch den Zusatz von Liganden können die Eigenschaften des Katalysators weiter beeinflusst werden. Nicht verbrückende Liganden, wie Ethylendiamin, erhöhen die Labilität der Aqua-Liganden am Metallion und erleichtern dadurch das Graften auf die Trägeroberfläche. [70] Zudem wird die Bildung von Mischphasen und Polyedern zurückgedrängt. [71] Chelatliganden wie EDTA und Citronensäure erschweren die Kristallisation während

der Trocknung, und es entstehen hoch viskose, amorphe Phasen auf der Trägeroberfläche. Dadurch kann die Dispersion deutlich erhöht werden. [72] Die Reaktion von Nitrat-Ionen mit organischen Liganden kann durch die starke Gasentwicklung zum Zerspringen von Salzkristallen führen, wodurch ebenfalls die Dispersion erhöht wird. [73]

Träger und Mischphasen

Das Trägermaterial verhält sich gegenüber der Imprägnierlösung nicht indifferent. Abhängig vom pH-Wert der Lösung erfolgt nicht nur eine Protonierung oder Deprotonierung der Hydroxy-Gruppen an der Oberfläche, sondern es können sich isolierte chemische Spezies bilden, vor allem Oxyhydroxide und reine Metallhydroxide. [74, 75] Diese Spezies können sich im geringen Umfang in der Imprägnierlösung auflösen. In die angeätzte Trägeroberfläche können nun die Metallionen des Vorläufers eindringen. Während der Trocknung werden die gelösten Metallionen des Trägers zusammen mit denen des Vorläufers abgeschieden. [76] Beide Vorgänge bewirken die Bildung von Mischphasen während der Calcinierung: Dabei kann es sich um feste Lösungen oder um chemische Verbindungen, beispielsweise Spinelle, handeln. [77]

Die Bildung von Mischphasen reduziert die effektive Menge an katalytisch aktivem Material, da dieses teilweise unterhalb der umorganisierten Trägeroberfläche abgeschieden wird. Die Aktivierung der katalytisch aktiven Komponente ist häufig erschwert und in manchen Fällen nicht quantitativ möglich. Andererseits können Mischphasen stabilisierend auf die Trägeroberfläche wirken und Sinterprozesse zurückdrängen, wodurch dem Katalysator eine erhöhte Temperaturbeständigkeit verliehen wird. [78]

2.3 Kontrollierte Fällung

2.3.1 Grundlegendes

Wird in einer wässrigen Salzlösung das Löslichkeitsprodukt des Salzes nur langsam überschritten, so kommt es zumeist nicht zu einer spontanen Fällung, sondern es bildet sich eine übersättigte Lösung: Das Entstehen kleinster Salzpartikel, welche als Kristallisationskeime den Fällungsprozess einleiten würden, ist durch die hohe Oberflächenenergie dieser Partikel gehemmt. Setzt man einer übersättigten Lösung Kristallkeime hinzu, erfolgt eine rasche Kristallisation.

In den 50er Jahren wurde eine Präparationsmethode für heterogene Katalysatoren bedeutsam, welche genau diesen Effekt ausnutzt: Ein meist pulverförmiges Trägermaterial wird in einer Salzlösung der Aktivkomponente suspendiert; durch langsames Zutropfen eines geeigneten Fällungsmittels unter kräftigem Rühren bildet sich eine schwerlösliche Verbindung, für welche das Trägermaterial als Kristallisationskeim dient. [79] Bei guter Prozessführung ist eine quantitative Fällung des Salzes auf die Trägeroberfläche möglich. Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen in einer meist hohen Dispersion der gefällten Metallspezies auf der Trägeroberfläche und einer scharfen Partikelgrößenverteilung. Zudem können hohe Beladungen in einem Schritt erzielt werden, und die Katalysatoren zeigen zumeist eine hohe thermische Stabilität. Ein wesentlicher Nachteil besteht in den anfallenden, salzhaltigen Abwässern. Der präparative Aufwand hängt erheblich von der gewählten Aktivkomponente und dem Trägermaterial ab und kann je nach System zum Vor- oder Nachteil gereichen. [80, 81]

Obwohl es zahlreiche Fällungsmethoden gibt, werden im Wesentlichen nur zwei Verfahren eingesetzt: Die Fällung von Hydroxiden durch Zugabe basischer Lösungen, welche vornehmlich bei unedlen Übergangsmetallen eingesetzt wird, oder die Fällung von Metallen mit Hilfe eines Reduktionsmittels, welche für Edelmetalle gebräuchlich ist.

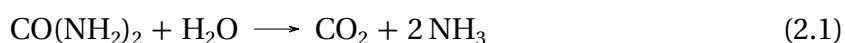
Auf wissenschaftlicher Ebene wurde lange diskutiert, weswegen die kontrollierte Fällung auf einen Träger überhaupt und vor allem quantitativ gelingen kann. Als zentrales Argument wird hierbei ins Feld geführt, dass bei Kristallkeimen, die sich direkt an der Oberfläche abscheiden, die freie Oberflächenenergie gesenkt wird. An diesen stabilisierten Keimen kann dann die Kristallisation fortschreiten, während Keime fernab der Trägeroberfläche sich wieder auflösen. Jüngere Studien legen chemische Reaktionen zwischen Keimen und Trägeroberfläche nahe; aus zahlreichen Beobachtungen und Befunden wird zudem die Wichtigkeit elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen gelösten Metallionen und der Trägeroberfläche deutlich. [82]

2.3.2 Basische Fällung

Bei der basischen Fällung wird das Trägermaterial in der Salzlösung suspendiert und dem Gemisch langsam eine basische Lösung zugesetzt. Grund für die langsame Zugabe ist der diffusionslimitierte Ausgleich zwischen den pH-Werten der Lösung außerhalb und innerhalb der Poren des Trägers. Da die Aktivkomponente als Hydroxid auf den Träger gefällt wird und mit verdünnten Lösungen gearbeitet wird, ist die Art des Metallsalzes

weit weniger wichtig als bei Imprägnierverfahren. Dennoch werden bevorzugt Nitrate eingesetzt, da sie sich in Lösung weitgehend neutral verhalten und das Nitrat-Anion zweifelsfrei durch Calcinieren quantitativ von der Trägeroberfläche entfernt werden kann. Als Fällungsmittel dienen vornehmlich Alkalilaugen. Setzt man stattdessen Ammoniakwasser ein, werden kationische Rückstände zwar effektiv vermieden, doch besteht die Gefahr, dass die frisch gefällten Metallhydroxide als Amminokomplexe teilweise wieder in Lösung gehen. Das Eintragen der Lauge in die Salzlösung verursacht zwangsläufig pH-Gradienten; um eine schnelle Fällung an der Eintropfstelle und fernab des Trägers zu unterbinden, ist ein intensives Durchmischen erforderlich.

Um die mit dem Eintragen der Lauge verbundenen Schwierigkeiten abzustellen, bietet sich die Thermolyse von Harnstoff an: Dieser wird der Suspension im Überschuss zugesetzt. Durch Erhitzen des Gemisches auf 80–90 °C wird der Harnstoff langsam zu Kohlenstoffdioxid und Ammoniak zersetzt:



Das gebildete Ammoniak erhöht den pH-Wert der Salzlösung kontinuierlich, bis die Fällung einsetzt. Ab diesem Punkt erfolgt die Fällung mit gleichbleibender Geschwindigkeit bei konstantem pH-Wert. Nachteile sind die lange Dauer der Thermolyse und die Fixierung der Fällungstemperatur, welche als wichtiger Parameter nur noch eingeschränkt variiert werden kann. Bei manchen Träger-Aktivmetall-Systemen misslingt das Verfahren, meist aus wenig bekannten Gründen. [83]

Es wurde durch zahlreiche Experimente gezeigt, dass eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den gelösten Metallionen und der Oberfläche des Trägermaterials elementar für das Gelingen einer kontrollierten Fällung ist. Besonders deutlich wird dies durch Versuche belegt, bei denen statt eines Metalloxids Aktivkohlenstoff als Träger verwendet wurde: Es wurden herausragende Ergebnisse erzielt, beispielsweise ein Katalysator mit einer Nickel-Beladung von 50 % und hoher Metalldispersion; Voraussetzung hierfür ist jedoch eine oxidierte Trägeroberfläche, welche durch Kochen der Aktivkohle in Salpetersäure erfolgt. Durch die Oxidation bilden sich an der Oberfläche Carboxylat-Gruppen, welche aufgrund ihrer Acidität leicht deprotoniert werden können. Die hohe Ladungsdichte und die große Oberfläche von Aktivkohlenstoff werden als wesentliche Gründe für die ungewöhnlich hohen, erzielbaren Metallbeladungen genannt. [84] Ist die Oberfläche nicht oxidiert, so erfolgt die Fällung abseits des Trägermaterials.

2.3.3 Reduktive Fällung

Bei der reduktiven Fällung wird das Metallsalz mit Hilfe eines Reduktionsmittels meist in metallischer Form auf das Trägermaterial gefällt. Reduktive Fällung bietet sich vor allem bei der Präparation von Edelmetallkatalysatoren an, da diese Metalle leicht zu reduzieren sind.

Ein grundlegendes Problem dieser Fällungsmethode besteht darin, dass die Reduktion zum Metall zumeist irreversibel ist. Während sich bei der basischen Fällung Kristallkeime abseits des Trägers wieder auflösen, entstehen bei der reduktiven Fällung thermodynamisch instabile Systeme, und das Metall fällt unkontrolliert aus der Lösung aus. Vor allem die Vorgehensweise, das Reduktionsmittel langsam in die Salzlösung einzutragen, erweist sich als schwer beherrschbar und schlecht reproduzierbar, da das Ergebnis neben zahlreichen anderen Parametern erheblich von der Hydrodynamik im Reaktionsgefäß abhängt.

Um den Fällungsprozess besser kontrollieren zu können, empfiehlt sich daher folgendes, oft praktiziertes Vorgehen: Zu der Suspension aus Träger und Metallsalzlösung wird ein geeigneter Ligand gegeben, welcher die Metallionen stabilisiert. Anschließend wird bei entsprechend niedrigen Temperaturen die benötigte Menge an Reduktionsmittel zugesetzt. Die Geschwindigkeit der Reduktion kann dann gut über die Temperatur gesteuert werden. Gebräuchliche Reduktionsmittel sind Formaldehyd, Ameisensäure, Diethylenglycol und verschiedene Alkohole. Als stabilisierender Ligand wird häufig Ammoniak eingesetzt. [85, 86]

Die reduktive Fällung wird zum Teil auch für unedle Metalle eingesetzt. So kann aus wässrigen Nickel(II)-lösungen mit Hydrazin metallisches Nickel auf den Träger gefällt werden. [87] Darüber hinaus ist es nicht immer erforderlich, die Reduktion bis zur metallischen Form zu erzwingen. Soll zum Beispiel Mangan auf den Träger aufgebracht werden, kann von einer wässrigen Permanganat-Lösung ausgegangen werden: Die Reduktion mit Ameisensäure oder Alkoholen führt zu schwer löslichem Braunstein, der auf den Träger abgeschieden wird.[88] Analog kann Molybdän als Molybdän(III)-oxid auf den Träger gefällt werden, durch Reduktion wasserlöslichen Molybdats mit Hydrazin. [89]

Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Trägeroberfläche und Metallionen spielen eine ähnlich wichtige Rolle wie bei anderen Fällungsmethoden. So muss beispielsweise Aktivkohlenstoff – ein gebräuchliches Trägermaterial für Edelmetall-Katalysatoren – an der Oberfläche oxidiert sein, damit eine reduktive Abscheidung gelingt. [90, 91]

2.3.4 Weitere Fällungsmethoden

Prinzipiell kann jede Methode, eine gelöste Spezies als schwerlösliche Verbindung zu fällen, als Präparationsverfahren angewandt werden. Größere Bedeutung hat die kontrollierte Fällung durch Entfernen stabilisierender Liganden für die Präparation getragener Nickel- und Cobaltsysteme: Es wird eine ammoniakalische Salzlösung bereitet, in welcher die Metallsalze als Amminkomplexe gelöst vorliegen. Durch Erwärmen und Einleiten eines Inertgasstroms wird die Konzentration des Ammoniak fortwährend reduziert, und es bilden sich die schwer löslichen Metallhydroxide, die auf der Trägeroberfläche abgeschieden werden. Ein anderes Konzept beruht auf dem Zerstören stabilisierend wirkender, organischer Chelatliganden mit Oxidationsmitteln. [92]

2.4 Co-Fällung

2.4.1 Grundlagen: Präparation von Vollkatalysatoren

Bei der Imprägnierung und der kontrollierten Fällung wird ein Trägermaterial eingesetzt, um eine hohe Dispersion der Aktivkomponente zu erreichen. Bei der Präparation von Vollkatalysatoren wird dagegen ein anderer Ansatz gewählt: Eine hohe Dispersion kann erreicht werden, indem Aktivkomponente und Trägermaterial möglichst gut durchmischt werden. Betrachtet man etwa eine wässrige Lösung zweier Salze, von denen eines in die Aktivkomponente, das andere in den Träger überführt werden soll, so liegt in dieser Lösung eine nahezu perfekte Durchmischung vor. Die Aufgabe besteht nun darin, beide Salze so aus der Lösung abzuscheiden, dass die Durchmischung so gut wie möglich in die feste Phase übertragen werden kann.

Bei der Co-Fällung gelingt dies durch ein rasches Übersättigen der Salzlösung, wodurch beide Verbindungen zahlreiche Kristallkeime bilden, die schnell wachsen und dann durch Agglomeration größere Partikel bilden, in denen beide Salze in fester Form und guter Durchmischung vorliegen. Die Übersättigung kann über viele Wege erreicht werden: Schnelles Verdampfen oder Abkühlen einer gesättigten Lösung, Verbrennen des (organischen) Lösungsmittels, oder über eine chemische Reaktion. Von zentraler Bedeutung ist jedoch die Co-Fällung durch Manipulation des pH-Wertes, welche hier ausschließlich behandelt werden soll: Beide Salze werden als Hydroxide oder Carbonate gemeinsam aus der Lösung gefällt. [93]

Unter den großtechnisch relevanten Präparationsmethoden ist die Co-Fällung das wohl am schwierigsten zu kontrollierende und das am schlechtesten verstandene Verfahren. Dies liegt darin begründet, dass die Versuchsbedingungen während der Co-Fällung elementar für die Eigenschaften des gebildeten Katalysators sind, und selbst unscheinbare Prozessparameter und Effekte das Ergebnis wesentlich beeinflussen können. Der entscheidende Schritt – das gemeinsame Fällen der einzelnen Komponenten – erfolgt innerhalb weniger Augenblicke aus einer stark übersättigten und damit thermodynamisch höchst instabilen Lösung, welche daher nur schwer untersucht werden kann. Die ebenfalls rasch ablaufende Agglomeration und chemische Prozesse im Präzipitat – das sogenannte Altern – tun ihr Übriges, um die Co-Fällung bis in die heutige Zeit hinein als stark empirisch geprägtes Forschungsgebiet zu charakterisieren. [94, 95]

2.4.2 Fällung und Alterung

Fällung

Wird die Salzlösung mit dem Fällungsreagenz durchmischt, so beginnt die Kristallisation der schwer löslichen Komponenten durch Bildung einzelner, kleiner Cluster, welche weiteres Material aus der übersättigten Lösung ansammeln, aber auch wieder vollständig aufgelöst werden können. Überschreitet ein Cluster eine gewisse, kritische Größe, so kann er sich nicht mehr auflösen: Er sammelt nun als Kristallkeim weiteres Material und bildet schließlich einen Kristall, welcher mit anderen Kristallen zu größeren Partikeln agglomerieren kann.

Die Größe eines einzelnen Kristalls wird durch die Anzahl an gebildeten Kristallkeimen bestimmt: Je mehr Keime sich bilden, desto mehr Kristalle wachsen zeitlich parallel heran, und desto kleiner werden die einzelnen Kristalle. Da unterschiedliche Komponenten für gewöhnlich getrennt voneinander auskristallisieren, bedeuten kleine Kristalle eine bessere Durchmischung durch die anschließende Agglomeration. Die Größe der Kristalle nimmt jedoch auch wesentlichen Einfluss auf die Form und Größe der einzelnen Partikel und damit auf die Porenstruktur des synthetisierten Materials.

Sollen mehrere Komponenten parallel gefällt werden, so ist eine schnelle Keimbildung erforderlich, da die Fällung andernfalls zunehmend sequentiell erfolgen würde. [96, 97] Daher wird bei der Co-Fällung – im Gegensatz zur kontrollierten Fällung – eine spontane Fällung angestrebt. Neben einer guten Durchmischung der entstehenden Metallhydroxide

ist auch die Bildung von Mischphasen möglich und erwünscht. [98] Die Dispersion des Niederschlages hängt hierbei stark von der Konzentration der Salzlösung ab.

Alterung

Das frisch gefällte Präzipitat ist meist hoch reaktiv und tauscht mit der Mutterlauge Ionen aus. Hydroxidgemische können zu Mischphasen reagieren, sofern sich diese nicht bereits während der Fällung selbst gebildet haben. So entstehen bei der Co-Fällung von Nickel- und Aluminiumhydroxid unter anderem Hydrocalcite, zum Beispiel $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$. [99, 100]

Auch die Morphologie des Niederschlages verändert sich während der Alterung: Gemäß des Ostwald-Prinzips wachsen größere Kristalle auf Kosten der kleineren weiter, und kleine Partikel agglomerieren zu größeren Aggregaten.

Im Allgemeinen werden die Alterungsprozesse durch eine erhöhte Temperatur und einen hohen pH-Wert beschleunigt.

2.4.3 Prozessführung

Ausgangsmaterialien

Da die Anionen der wasserlöslichen Metallsalze überwiegend in der Mutterlauge verbleiben, ist die Wahl des Gegenions weniger kritisch als bei der Imprägnierung. Dennoch werden häufig thermisch zersetzliche Anionen gewählt, da der Niederschlag in einigen Fällen schwer zu waschen ist und eigentlich wasserlösliche Salze in das Präzipitat mit eingebaut werden. Da eine hohe Salzkonzentration oftmals förderlich für die Produkteigenschaften ist, werden häufig Nitrate und Sulfate aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit eingesetzt.

Als Base werden Natriumhydroxid und Natriumcarbonat häufig eingesetzt, obwohl das Natrium-Kation oftmals nicht restlos aus dem Niederschlag gewaschen werden kann. Ammoniak bringt als komplexierendes Reagenz und leicht flüchtige Base deutlich größere Nachteile mit sich.

Wenngleich die Fällung normalerweise von Richtung niedriger pH-Werte durchgeführt wird, kann die Präzipitation auch aus einer basischen Salzlösung durch Zusatz von Säure durchgeführt werden. Manche Metalle machen ein solches Vorgehen ratsam oder unabdinglich; zudem kann eine solche Fällung zu besser filtrierbaren Niederschlägen führen.

Fällungsmethoden

Der Ablauf der Fällungsreaktion wird stark von der Durchmischung der Salzlösung mit dem Fällungsreagenz bestimmt, weswegen die Hydrodynamik im Fällungsgefäß ein kritischer Parameter ist. Auch der Verlauf des pH-Wertes während der Fällung nimmt oft drastischen Einfluss auf die Produkteigenschaften, ähnlich wie die Salzkonzentration. Aus diesen Gründen ist die Fällungsmethode von großer Bedeutung.

Ein oft praktiziertes Vorgehen besteht darin, die Salzlösung vorzulegen und die basische Lösung unter kräftigem Rühren rasch zuzusetzen. Dieses experimentell leicht durchführbare Verfahren bringt allerdings einige Nachteile mit sich: Durch die Zugabe der basischen Lösung verändert sich der Füllstand im Gefäß und damit die Hydrodynamik. Der pH-Wert kann nicht kontrolliert werden und verändert sich während des Fällungsvorganges, wodurch eine partiell sequentielle Fällung provoziert wird. Trotz einer guten Durchmischung können zudem pH-Gradienten kaum vermieden werden. Es wird demnach ein Produkt erhalten, das nicht unter einheitlichen Bedingungen gefällt wurde und meist entsprechend inhomogen ist. Die Alterung kann einige dieser Effekte unter Umständen negieren.

In vielen Fällen muss der pH-Wert innerhalb enger Grenzen konstant gehalten werden, um ein katalytisch aktives Material zu erhalten. Zumeist wird dann die Salzlösung mit konstanter Geschwindigkeit in das Fällungsgefäß geleitet und die basische Lösung zur Kontrolle des pH-Wertes zudosiert. Wird dieses Verfahren kontinuierlich betrieben, können auch konstante hydrodynamische Bedingungen gesichert werden. [101]

Da die Durchmischung und die Salzkonzentration auch die Alterung und die Agglomeration des Präzipitats beeinflussen und die Zusammenhänge schwer zu klären sind, lassen sich in der Regel nicht alle Arbeitsschritte einer Co-Fällung unter idealen Bedingungen durchführen. [102, 103]

3 Strategien zur Entwicklung heterogener Katalysatoren

3.1 Statistische Versuchsplanung

3.1.1 Einführung

Ziel der *statistischen Versuchsplanung* ist es, den Einfluss mehrerer Parameter auf das Ergebnis der betrachteten Operation zu untersuchen. Zu diesem Zweck wird eine systematisch geplante Versuchsreihe durchgeführt, welche als *Versuchsplan* bezeichnet wird. Der Einfluss eines Versuchsparameters auf das Ergebnis wird *Haupteffekt* genannt. Zudem können vor allem zwischen wichtigen Parametern *Wechselwirkungseffekte* auftreten: In diesem Fall ist der Effekt eines Parameters von der Einstellung eines anderen Parameters abhängig. Die Möglichkeit, derartige Wechselwirkungen erkennen und auswerten zu können, gehört zu den größten Stärken der statistischen Versuchsplanung.

Der Umfang eines Versuchsplans kann zu Lasten der Aussagekraft der Ergebnisse gesenkt werden. So kann die Anzahl der Experimente gegenüber einem vollständigen Plan auf einen Bruchteil gesenkt werden, ohne einen schwerwiegenden Informationsverlust hinnehmen zu müssen. In jedem Fall ist der experimentelle Aufwand bereits vor der praktischen Durchführung der Versuchsreihe bekannt, wodurch die zeitliche Planung vereinfacht wird.

Die hohe Effizienz dieser Versuchspläne liegt in ihrer strengen Systematik begründet: Jedes Experiment trägt zum Gesamtergebnis bei, anstatt willkürlich isolierte Bereiche im Versuchsraum zu beleuchten. Durch die Untersuchung mehrerer Parameter gewähren die ausgewerteten Versuchspläne zudem einen guten Überblick über das betrachtete Problem.

Die Ergebnisse eines Versuchsplans können statistisch ausgewertet werden, um die gewonnenen Erkenntnisse gegen die Versuchsstreuung abzusichern. Dies ist allerdings keine Voraussetzung für das Aufstellen von Versuchsplänen, weswegen der englische Begriff *Design of Experiment* (DoE) die Thematik zutreffender beschreibt.

Im Folgenden sollen die Grundprinzipien der statistischen Versuchsplanung knapp erläutert werden. Abschließend wird ein praktisches Anwendungsbeispiel aus dem Laboralltag beschrieben. Für eine ausführliche Beschreibung der Thematik wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [104, 105].

3.1.2 Zweistufige Versuchspläne

Vollfaktorielle Pläne und ihre Auswertung

Bei zweistufigen Versuchsplänen wird jeder Versuchsparameter auf zwei Stufen variiert, welche als Plus- und Minus-Stufe bezeichnet werden. Diese Pläne bilden das Grundgerüst der statistischen Versuchsplanung. Die Anzahl der Versuche n ist allein von der Anzahl an zu untersuchenden Parametern p abhängig:

$$n = 2^p \quad (3.1)$$

Als einfaches Beispiel soll der 2^2 -Plan besprochen werden: Zwei Parameter A und B werden auf zwei Stufen (+ und –) variiert, wofür vier Versuche benötigt werden. Der Versuchsplan ist in Tab. 3.1 gezeigt. Die *Planmatrix* enthält die Parameter-Einstellungen für jedes Experiment, welche zudem im Versuchsnamen kodiert sind: Beispielsweise ist für Experiment b der Parameter A auf die Minus-Stufe und der Parameter B auf die Plus-Stufe zu setzen.

Die *Matrix der unabhängigen Variablen* dient der Berechnung der Parameter- und Wechselwirkungseffekte. Sie enthält eine Spalte I für die *Identität*, welche für alle Versuche mit positivem Vorzeichen eingeht und der Berechnung des Mittelwerts dient. In diesem

Tabelle 3.1 – Vollständige Matrix eines 2^2 -Plans.

<i>Planmatrix</i>			<i>Variablenmatrix</i>				<i>Antwortmatrix</i>	
Versuch	A	B	I	A	B	AB	y_1	y_2
1	–	–	+	–	–	+	$y_{1,1}$	$y_{2,1}$
a	+	–	+	+	–	–	$y_{1,a}$	$y_{2,a}$
b	–	+	+	–	+	–	$y_{1,b}$	$y_{2,b}$
ab	+	+	+	+	+	+	$y_{1,ab}$	$y_{2,ab}$
<i>Effektmatrix</i>			I_1	A_1	B_1	AB_1		
			I_2	A_2	B_2	AB_2		

Plan ist die Identität über folgende, triviale Beziehung definiert:

$$I = (A \cdot B)^2 \quad (3.2)$$

Die Variablenmatrix enthält zudem die Vorzeichenvektoren A und B der beiden Haupteffekte, und den Vorzeichenvektor des Wechselwirkungseffektes AB , der aus dem Vorzeichenprodukt der Spalten A und B resultiert und der Auswertung des Wechselwirkungseffektes dient.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche werden in der *Antwortmatrix* notiert. Es können beliebig viele Antwortgrößen ausgewertet werden, doch müssen die Ergebnisse für alle Versuche vorliegen. Aus den Antwortgrößen werden die Effekte berechnet, indem der Vorzeichenvektor des Effekts aus der Variablenmatrix mit dem jeweiligen Antwortvektor multipliziert wird; die einzelnen Komponenten des erhaltenen Vektors werden addiert und die Summe durch die Versuchszahl geteilt.

So berechnet sich die Identität für eine beliebige Antwortgröße y , welche den Mittelwert aller Versuche darstellt, indem alle Versuchsergebnisse addiert werden und die Summe durch die Versuchszahl geteilt wird:

$$I = \frac{y_1 + y_a + y_b + y_{ab}}{4} \quad (3.3)$$

Für den Effekt des Parameters A gehen die Versuche, in denen A auf der Minus-Stufe eingestellt ist, mit negativem Vorzeichen in die Summe ein. Dies betrifft offensichtlich die Versuche 1 und b . Der Effekt A berechnet sich damit wie folgt:

$$A = \frac{y_a + y_{ab} - y_1 - y_b}{4} \quad (3.4)$$

Aus Gl. 3.3 und Gl. 3.4 lässt sich ableiten, wie der Begriff *Effekt* zu verstehen ist. So kann der Effekt A auch über die Identität I ausgedrückt werden:

$$A = I - \frac{y_1 + y_b}{2} \quad (3.5)$$

Demnach beschreibt der Effekt A die gemittelte Abweichung der Versuchsergebnisse, bei denen A auf die Minus-Stufe gesetzt ist, vom Mittelwert aller Experimente des Plans. Ist der Quotient kleiner als die Identität, wird ein positiver Effekt ausgewiesen: Die Plus-Stufe des Parameters A bewirkt im Mittel ein überdurchschnittliches Ergebnis. Demgegenüber

bedeutet ein negativer Effekt, dass die Minus-Stufe des Parameters A zu überdurchschnittlichen Resultaten führt.

Bei der Berechnung des Wechselwirkungseffektes AB gehen alle Versuche, bei denen das Vorzeichenprodukt $A \cdot B$ negativ ist, mit negativem Vorzeichen in die Summe ein:

$$AB = \frac{y_1 + y_{ab} - y_a - y_b}{4} \quad (3.6)$$

Der Betrag von AB gibt Aufschluss darüber, ob eine relevante Wechselwirkung zwischen den beiden Parametern auftritt. Um das Vorzeichen und den Wechselwirkungseffekt selbst interpretieren zu können, ist jedoch eine grafische Auswertung erforderlich. Diese wird anhand eines praktischen Beispiels am Ende des Kapitels besprochen.

Teilfaktorielle Pläne

Oben wurde der vollfaktorielle 2^2 -Plan besprochen, für dessen Durchführung vier Versuche notwendig sind. Nun soll erklärt werden, wie ein dritter Parameter C zusätzlich untersucht werden kann, ohne die Versuchszahl auf acht verdoppeln zu müssen.

Der 2^2 -Plan erlaubt es, die Wechselwirkung AB auszuwerten. Lässt sich eine solche Wechselwirkung aufgrund sachlogischer Überlegungen bereits im Vorfeld ausschließen, dann kann an Stelle des Wechselwirkungseffekts ein weiterer Parameter eingeführt werden: Die Einstellung des Parameters C ergibt sich damit aus dem Vorzeichenprodukt $A \cdot B$:

$$C = A \cdot B \quad (3.7)$$

Da der Haupteffekt C und der Wechselwirkungseffekt AB somit stets mit dem gleichen Vorzeichen auftreten, ist das Vorzeichenprodukt ABC ein Ausdruck für die Identität, was auch aus den Gleichungen Gl. 3.2 und Gl. 3.7 hervorgeht:

$$I = A \cdot B \cdot C \quad (3.8)$$

Über Gl. 3.8, welche als *definierende Beziehung* bezeichnet wird, ist der hier besprochene Versuchsplan eindeutig definiert, weswegen das Vorzeichenprodukt ABC als *Generator* des Versuchsplans bezeichnet wird:

$$G_1 = A \cdot B \cdot C \quad (3.9)$$

Da Generatoren stets ein positives Vorzeichen liefern, sind sie ein Ausdruck für die Identität des Plans. Gleiches gilt für alle Produkte der Generatoren, welche einen Versuchsplan definieren.

Tritt tatsächlich eine Dreifach-Wechselwirkung ABC auf, so würde diese den Mittelwert aller Versuche, der über die Identität I beschrieben wird, verfälschen. Die Identität ist mit dem Wechselwirkungseffekt ABC *vermengt*: Bei allen Versuchen weisen I und ABC das gleiche Vorzeichen auf, weswegen sie bei der Auswertung nicht voneinander unterschieden werden können.

Die Einführung des Parameters C zieht zudem weitere Vermengungen nach sich. Multipliziert man beispielsweise Gl. 3.8 auf beiden Seiten mit dem Effekt A , so zeigt sich, dass der Haupteffekt A mit dem Wechselwirkungseffekt BC vermengt ist:

$$I \cdot A = A^2 \cdot B \cdot C \quad \Rightarrow \quad A = B \cdot C \quad (3.10)$$

Die Matrix der unabhängigen Variablen für diesen Versuchsplan zeigt Tab. 3.2. Die Haupteffekte A , B und C sind jeweils mit einem Zweifach-Wechselwirkungseffekt vermengt. Der Grund für diese Vermengungen ist, dass nur die Hälfte aller möglichen Versuche durchgeführt wird: Es fehlen die Versuche I , ab , ac und bc . Man bezeichnet diesen Plan aus diesem Grund als *teilkfaktorien Plan* 2^{3-1} -Plan: Drei Parameter werden im Rahmen von vier Experimenten untersucht, wobei die Einstellung eines Parameters abhängig von den Einstellungen der anderen Parameter abhängig ist.

Der in Tab. 3.2 gezeigte Versuchsplan ist nur dann zu empfehlen, wenn Wechselwirkungseffekte definitiv ausgeschlossen werden können. Desinteresse an derartigen Wechselwirkungen ist kein hinreichender Grund, die auftretenden Vermengungen zu ignorieren, da tatsächlich auftretende Wechselwirkungseffekte die Haupteffekte entsprechend verfälschen würden.

Tabelle 3.2 – Matrix der unabhängigen Variablen eines 2^{3-1} -Plans mit $G_1 = ABC$.

Versuch	I ABC	A BC	B AC	C AB
c	+	–	–	+
a	+	+	–	–
b	+	–	+	–
abc	+	+	+	+

Auffalten teilfaktorieller Versuchspläne

Angenommen, der 2^{3-1} -Versuchsplan aus Tab. 3.2 wird durchgeführt, in der Annahme, die Wechselwirkungseffekte wären vernachlässigbar; die Auswertung lässt hieran jedoch Zweifel aufkommen. In diesem Fall müssen weitere Versuche durchgeführt werden, um die Vermengung der Effekte aufzuheben oder zumindest aufzulockern.

Dies geschieht, indem ein weiterer Versuchsplan durchgeführt wird, welcher Versuche enthält, auf deren Durchführung im Vorfeld verzichtet worden war. Im hier besprochenen Fall ist dieser Versuchsplan über folgenden Generator und über die entsprechende definierende Beziehung charakterisiert:

$$I = G_1 = -ABC \tag{3.11}$$

Der Versuchsplan enthält die fehlenden Experimente $1, ab, ac$ und bc , wie aus Tab. 3.3 hervorgeht. Sämtliche Wechselwirkungseffekte gehen in diesem Plan mit negativem Vorzeichen ein. Werden nun die beiden 2^{3-1} -Pläne aus Tab. 3.2 und Tab. 3.3 zusammengefasst, so bilden die Effekte, welche im ersten Plan mit positivem, im zweiten Plan aber mit negativem Vorzeichen eingehen, eigene Spalten im neuen Versuchsplan: Die Vermengungen werden vollständig aufgehoben, und man erhält den vollfaktoriellen 2^3 -Plan. Dieser aufgefaltete Plan ist in Tab. 3.4 gezeigt.

Sind in einem Versuchsplan jeweils mehr als zwei Effekte miteinander vermengt, führt das Auffalten nicht zu einem vollfaktoriellen Versuchsplan, sondern nur zu einer Auflockerung der Vermengungsstruktur. Zudem bestehen dann verschiedene Möglichkeiten der Auffaltung. So ist es beispielsweise möglich, einen als wichtig befundenen Wechselwirkungseffekt gezielt von Vermengungen zu befreien. Für Einzelheiten wird auf die bereits genannten Lehrbücher verwiesen.

Tabelle 3.3 – Matrix der unabhängigen Variablen eines 2^{3-1} -Plans mit $G_1 = -ABC$.

Versuch	I $-ABC$	A $-BC$	B $-AC$	C $-AB$
1	+	-	-	-
ac	+	+	-	+
bc	+	-	+	+
ab	+	+	+	-

Tabelle 3.4 – Matrix der unabhängigen Variablen des 2^3 -Vollfaktorenplans, der durch Auffalten der beiden 2^{3-1} -Pläne erhalten wurde.

Versuch	I	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
c	+	-	-	+	+	-	-	+
a	+	+	-	-	-	-	+	+
b	+	-	+	-	-	+	-	+
abc	+	+	+	+	+	+	+	+
1	+	-	-	-	+	+	+	-
ac	+	+	-	+	-	+	-	-
bc	+	-	+	+	-	-	+	-
ab	+	+	+	-	+	-	-	-

Der Wechselwirkungseffekt ABC tritt im aufgefalteten Plan in der oberen Hälfte durchgehend mit positivem, in der unteren Hälfte durchgehend mit negativem Vorzeichen auf und teilt den Plan in zwei Blöcke. Dies kann für die Einführung einer Blockvariable genutzt werden. Alternativ bietet sich die Aufnahme eines vierten Parameters D an, um einen 2^{4-1} -Teilfaktorenplan zu erhalten und vier Parameter mit nur acht Experimenten untersuchen zu können. Beide Ansätze werden im Folgenden näher besprochen. Natürlich kann der 2^3 -Plan auch ohne weitere Modifikationen durchgeführt werden.

Randomisierung und Blockvariablen

Für gewöhnlich weisen statistische Versuchspläne einen Umfang von 8 bis 64 Versuchen auf. Die Durchführung der Experimente kann demnach Tage bis Wochen in Anspruch nehmen; allein die Zeitspanne kann die Ergebnisse des Versuchsplans verfälschen: So unterliegen Analyse-Ergebnisse für gewöhnlich zeitlichen Drifts, oder es muss eine neue Charge einer Ausgangsverbindung oder eines Katalysators während der Versuche angebrochen werden. Die statistische Versuchsplanung kennt zwei Strategien, um derartigen Einflüssen zu begegnen.

Zum einen sollten die Experimente eines Versuchsplans grundsätzlich in zufälliger Reihenfolge durchgeführt werden. Durch diese *Randomisierung* sollen zeitliche Drifts zufällig über die Gesamtzahl der Versuche gestreut und damit egalisiert werden. Zum anderen können größere Versuchspläne durch Blockvariablen in kleinere Einheiten unterteilt werden. Blockvariablen können nach verschiedenen Kriterien definiert werden: Beispielsweise können sie festlegen, welche Versuche in der ersten, und welche in der zweiten Woche

durchgeführt werden, oder welche Charge an Katalysator für welche Versuche verwendet wird.

Nehmen zeitliche Drifts oder das Wechseln einer Charge tatsächlich Einfluss auf die Versuchsergebnisse, so wird der Effekt durch die Blockvariable angezeigt; vor allem aber werden die anderen Effekte von diesem Blockeffekt befreit. Blockvariablen sollten auch dann verwendet werden, wenn die vollständige Durchführung eines größeren Versuchsplans beispielsweise durch technische Ausfälle gefährdet werden könnte; im Ernstfall kann dann zumindest der erste Block ausgewertet werden, auch wenn die Aussagekraft der Ergebnisse aufgrund stärkerer Vermengungen darunter leidet. Ohne Blockvariable ist es vom Zufall abhängig, ob die Versuchsergebnisse eines nicht vollständig durchgeführten Plans ausgewertet werden können.

Beim Auffalten eines Versuchsplans, wie es in Tab. 3.4 gezeigt ist, tritt stets ein Wechselwirkungseffekt auf, welcher hinsichtlich des Vorzeichens den Plan in die bereits durchgeführte und in die noch auszuführende Hälfte spaltet. Vor allem, wenn bis zur Durchführung der zweiten Hälfte bereits einige Zeit vergangen ist, sollte dieser Wechselwirkungseffekt als Blockvariable genutzt werden. Im obigen Beispiel würde man die Blockvariable B_1 wie folgt definieren:

$$B_1 = ABC \quad (3.12)$$

Durch das Zusammenspiel mehrerer Blockvariablen kann ein Versuchsplan nach verschiedenen Kriterien kontrolliert in mehrere Untereinheiten zerlegt werden. Da Blockvariablen nur in Ausnahmefällen Wechselwirkungen mit anderen Parametern eingehen, ist ihr Einsatz nicht mit größeren Nachteilen verbunden.

Auflösung von Versuchsplänen: Der Lösungstyp

Zu dem in Tab. 3.4 vollfaktoriellen 2^3 -Plan wurde angemerkt, dass der Dreifach-Wechselwirkungseffekt ABC für die Einführung eines vierten Parameters D herangezogen werden kann:

$$I = G_1 = ABCD \quad (3.13)$$

Auf diesen Weg würde man einen teilfaktoriellen 2^{4-1} -Plan erhalten, und könnte den Einfluss eines vierten Parameters untersuchen, ohne die Versuchszahl auf 16 verdoppeln zu müssen.

Dieses Vorgehen scheint zunächst jedoch widersinnig, denn die Einführung eines vierten

Parameters bringt erneut Vermengungen unter den Haupt- und Wechselwirkungseffekten mit sich. Aus diesem Grund war der ursprüngliche 2^{3-1} -Teilfaktorenplan zu einem vollfaktoriellen 2^3 -Plan aufgefaltet worden. Warum sollte man daher wieder zu einem Teilfaktorenplan übergehen?

Die Antwort ergibt sich aus Tab. 3.5, welcher die Matrix der unabhängigen Variablen für den 2^{4-1} -Plan zeigt. Im Gegensatz zum 2^{3-1} -Plan sind die Haupteffekte nun nicht mehr mit Zweifach-Wechselwirkungseffekten, sondern nur noch mit Dreifach-Wechselwirkungen vermengt; letztere sind für gewöhnlich vernachlässigbar klein und können daher meist ignoriert werden. Die Ergebnisse eines 2^{4-1} -Plans sind offensichtlich deutlich aussagekräftiger als die Befunde eines 2^{3-1} -Plans: Ein 2^{4-1} -Plan hat eine bessere *Auflösung* als ein 2^{3-1} -Plan.

Die Auflösung eines Teilfaktorenplans ist durch seinen *Lösungstyp* charakterisiert. Dieser entspricht der Länge des kürzesten Ausdrucks der Identität des Plans und wird als römische Zahl notiert. Der 2^{3-1} -Plan weist demnach einen Lösungstyp von III auf ($I = ABC$), während dem 2^{4-1} -Plan ein Lösungstyp von IV zukommt ($I = ABCD$).

In den 2_{IV}^{4-1} -Plan (Tab. 3.5) können noch weitere Parameter eingeführt werden. Beispielsweise kann ein fünfter Parameter E über die Zweifach-Wechselwirkung AB definiert werden, wodurch sich für die Identität folgende Ausdrücke ergeben:

$$I = G_1 = G_2 = G_1 \cdot G_2 = ABCD = ABE = CDE \quad (3.14)$$

Der Lösungstyp dieses 2^{5-2} -Teilfaktorenplans (fünf Parameter, davon zwei abhängige)

Tabelle 3.5 – Effektmatrix des 2^{4-1} -Plans mit dem Generator $G_1 = ABCD$

Versuch	I $ABCD$	A BCD	B ACD	C ABD	D ABC	AB CD	AC BD	AD BC
1	+	–	–	–	–	+	+	+
ad	+	+	–	–	+	–	–	+
bd	+	–	+	–	+	–	+	–
ab	+	+	+	–	–	+	–	–
cd	+	–	–	+	+	+	–	–
ac	+	+	–	+	–	–	+	–
bc	+	–	+	+	–	–	–	+
abcd	+	+	+	+	+	+	+	+

beträgt demnach III (2^{5-2}_{III} -Plan).

Bei einem vollfaktoriellen 2^4 -Plan mit einem Umfang von 16 Versuchen tritt eine Vierfach-Wechselwirkung $ABCD$ auf, welche sich für die Einführung eines fünften Parameters E anbietet. Man erhält einem teilfaktoriellen 2^{5-1} -Plan mit folgendem Generator und definierender Beziehung:

$$I = G_1 = ABCDE \quad (3.15)$$

Der Lösungstyp dieses Planes beträgt V, die Auflösung ist demnach noch höher als die eines 2^{4-1}_{IV} -Plan: Haupt- und Wechselwirkungseffekte sind lediglich mit höheren Wechselwirkungen vermengt und damit zumeist unverfälscht zugänglich. Führt man einen sechsten Parameter F über eine der vier Dreifach-Wechselwirkungseffekte ein, so erhält man einen Plan vom Lösungstyp III:

$$I = G_1 = G_2 = G_1 \cdot G_3 = ABCDE = ABCF = DEF \quad (3.16)$$

Geschickter ist es in diesem Fall, beide abhängigen Variablen über Dreifach-Wechselwirkungseffekte zu definieren:

$$G_1 = ABCE; G_2 = ABDF \Rightarrow I = ABCE = ABDF = CDEF \quad (3.17)$$

Auf diese Weise können insgesamt acht Parameter untersucht werden, ohne dass der Lösungstyp auf III sinken würde (2^{8-4}_{IV} -Plan). Demnach ist der Lösungstyp nicht nur von der Anzahl abhängiger Variablen, sondern auch von der Definition der Generatoren und damit von der definierenden Beziehung des Plans abhängig.

Auch wenn Lösungstypen größer V existieren (z. B. 2^{6-1}_{VI} -Plan), so sind in der Praxis nur die drei oben erklärten Lösungstypen von Bedeutung. Da ein neuer Parameter stets über einen Wechselwirkungseffekt eingeführt werden muss, kann ein Lösungstyp von III nicht unterschritten werden.

Auf Teilfaktorenpläne vom Lösungstyp III wird man zumeist nur zurückgreifen, wenn zahlreiche Parameter bedacht werden müssen und zugleich davon auszugehen ist, dass einige der Parameter keinen Effekt haben werden; auch ist es hilfreich, wenn einzelne Zweifach-Wechselwirkungseffekte aus sachlogischen Erwägungen ausgeschlossen werden können.

Pläne vom Lösungstyp IV werden häufig eingesetzt, da sie sichere Aussagen über den Einfluss der untersuchten Parameter erlauben. Die Interpretation von Wechselwirkungsef-

fekten kann aufgrund der Vermengungen problematisch sein; können einige Wechselwirkungen im Vorfeld sicher ausgeschlossen werden, so kann der Versuchsplan dennoch die Aussagekraft eines aufwändigeren Plans des Lösungstyps V erlangen.

Einen Plan vom Lösungstyp V wird man wählen, wenn durch Vorversuche und Ergebnisse vorangegangener Versuchspläne geringerer Auflösung ein paar wenige Parameter als besonders bedeutsam hervorgegangen sind; der hohe Lösungstyp erlaubt dann eine sichere Analyse von Zweifach-Wechselwirkungseffekten.

3.1.3 Weitere Typen von Versuchsplänen: Ein kurzer Überblick

Grenzen zweistufiger Versuchspläne

Bei den oben beschriebenen Versuchen wird jeder Parameter nur auf zwei Stufen variiert, was zu einem linearen Modell führt; ob die gefundenen Zusammenhänge tatsächlich durch ein lineares Modell beschrieben werden können, kann anhand der Ergebnisse des Versuchsplans nicht geprüft werden.

Verhält sich der Einfluss eines untersuchten Parameters nicht linear, so steigt der Fehler durch die zu einfache, lineare Beschreibung mit dem Abstand zwischen den beiden gewählten Parameter-Stufen. Dies soll anhand Abb. 3.1 näher erläutert werden: Für vier verschieden beladene Katalysatoren ist die Temperatur $U^{-1}(0,5)$, bei der 50 % Umsatz erreicht werden, gegen die Metallbeladung aufgetragen. Die Datenpunkte können in guter Näherung als ein Polynom zweiten Grades genähert werden, welches als gestrichelte Linie im Diagramm eingezeichnet ist.

Würde man die Beladung im Rahmen eines zweistufigen Planes variieren, so würde man nur zwei der vier Datenpunkte erhalten. Die grauen Linien in Abb. 3.1 zeigen die linearen Näherungen an, die man für drei verschiedene Wertepaare erhalten hätte.

Würde man im Versuchsplan für die Beladung die Werte 10 Ma.-% und 20 Ma.-% wählen, so würde das erhaltene Modell den Einfluss der Beladung gut beschreiben, da die polynomische Näherungsfunktion in diesem Bereich annähernd linear verläuft. Würden statt 20 Ma.-% dagegen 30 Ma.-% als Obergrenze der Beladung gewählt, so würde die Beladung zwar weiterhin einen deutlichen Effekt zeigen, doch beschreibt das lineare Modell den Sachverhalt mit nur geringer Genauigkeit: Eine Schätzung von $U^{-1}(0,5)$ für 20 Ma.-% läge deutlich über dem tatsächlichen, experimentell ermittelten Wert, wie es der hellgraue Pfeil im Diagramm andeutet. Hätte man die Beladung dagegen zwischen 30 Ma.-% und

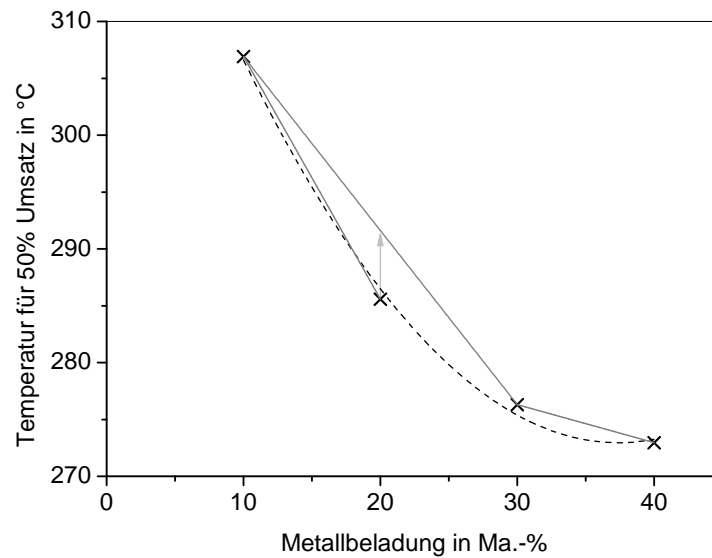


Abbildung 3.1 – Die Temperatur, bei der 50 % Umsatz erreicht werden, ist gegen die Metallbeladung des Katalysators aufgetragen. Die Datenpunkte wurden durch ein Polynom zweiten Grades genähert. Die grauen Linien zeigen lineare Modelle für jeweils zwei Datenpunkte.

40 Ma.-% variiert, so wäre der Effekt der Beladung als gering ausgewiesen worden; das lineare Modell wäre auch in diesem Fall ungenau und nicht dazu geeignet, das tatsächlich vorgefundene Sättigungsverhalten zu erkennen.

Aus dieser Darstellung geht zudem hervor, dass die Ergebnisse eines Versuchsplans nicht über den untersuchten Parameter-Bereich hinaus extrapoliert werden dürfen. Dies gilt auch für die weiter unten beschriebenen Arten von Versuchsplänen sowie für experimentell ermittelte Daten im Allgemeinen.

Gitternetzpläne und zentral zusammengesetzte Versuchspläne

Es scheint zunächst naheliegend, zur Beschreibung nichtlinearer Zusammenhänge die Stufenzahl für jeden Parameter zu erhöhen. Werden für jeden Parameter drei statt zwei Einstellungen veranschlagt, so kann ein quadratisches Modell erstellt werden. Der Nachteil dieser *Gitternetzpläne*, welche in der klassischen Versuchsplanung bisweilen Anwendung finden, ist der zumeist schwer zu bewältigende Versuchsumfang:

$$n = K^p \quad (3.18)$$

Hier entspricht K der Stufenzahl. Sollen z. B. vier Parameter auf drei Stufen variiert werden, so würde der Gitternetzplan 81 Versuche umfassen. Teilfaktorielle Pläne höherer Ordnung weisen deutlich komplexere Vermengungsstrukturen auf, weswegen dieser Weg zur Reduktion der Versuchszahl wenig praktikabel ist. Aus diesem Grund sind Gitternetzpläne in der statistischen Versuchsplanung von geringer Bedeutung.

Soll auf Basis eines zweistufigen Plans ein Modell erstellt werden, kann dem Versuchsplan ein *Zentralpunkt* zugefügt werden, sofern alle zu untersuchenden Parameter stufenlos einstellbar sind. Für den Versuch am Zentralpunkt werden alle Versuchsparameter auf den Mittelwert ihrer Einstellgrenzen gesetzt. Das zugehörige Versuchsergebnis ermöglicht es, das erhaltene Modell auf Linearität zu prüfen. Um jedoch ein Modell höherer Ordnung erstellen zu können, müssen dem Plan zusätzliche Sternpunkte hinzugefügt werden, wie in Abb. 3.2 zu sehen: Die neuen Versuchspunkte befinden sich zumeist außerhalb des vom Grundplan aufgespannten Parameter-Raums und weisen zum Zentrum jeweils den gleichen Abstand α vor. Die Distanz α ist hierbei von Bedeutung für die statistischen Eigenschaften des Plans.

Die Versuchszahl eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans kann im Allgemeinen nach folgender Formel berechnet werden:

$$n = 2^p + 2p + 1 \quad (3.19)$$

Für eine statistische Auswertung fällt zudem eine definierte Anzahl an Wiederholungsversuchen am Zentralpunkt an, welche von der Anzahl an Parametern und dem Abstand α abhängt. Hier wird mit dem Hinweis auf Drehbarkeit und Orthogonalität zentral zusammengesetzter Pläne auf die Fachliteratur verwiesen.

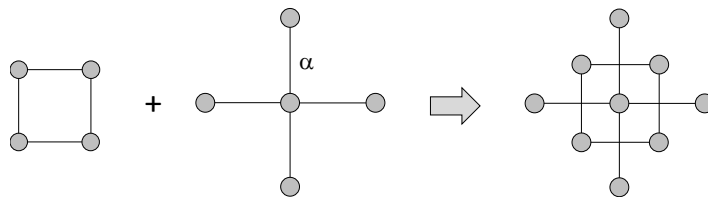


Abbildung 3.2 – Zentral zusammengesetzte Versuchspläne bestehen aus einem zweistufigen Versuchsplan, dem Zentralpunkt und den Sternpunkten.

Simplex-Gitternetzpläne

Die bisher beschriebenen Versuchspläne behandeln Situationen, in denen die Versuchsparmeter weitgehend unabhängig voneinander variiert werden können. In einigen Fällen ist diese Bedingung jedoch nicht erfüllt; beispielsweise gilt für die Stoffmengenanteile x_i der n verschiedenen Metalle einer Legierung: [106]

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (3.20)$$

Für derartige Problemstellungen kommen *Simplex-Gitternetzpläne* zum Einsatz: In dem zu Grunde liegenden Mischungsdiagramm des betrachteten Systems werden in jeweils gleichem Abstand zueinander Versuchspunkte eingetragen. Die Anzahl der Versuchspunkte bestimmt die Ordnung des Modells, welches durch die Auswertung der Versuchsergebnisse erhalten wird.

Ein Beispiel für einen Simplexplan ist in Abb. 3.3 gezeigt. Es beschreibt den Einfluss des Lösungsmittelgemisches auf den Umsatz einer homogen katalysierten Reaktion. [107] Die zehn Versuchspunkte sind blau markiert und bilden die Basis für ein Modell vierten Grades. Im tiefroten Bereich sind hohe Umsätze zu erwarten, während im grünen Bereich nicht mit guten Ergebnissen zu rechnen ist.

Simplex-Gitternetzpläne dürfen nicht mit dem Simplex-Verfahren verwechselt werden, bei welchem es sich um eine deterministische Optimierungsmethode handelt.

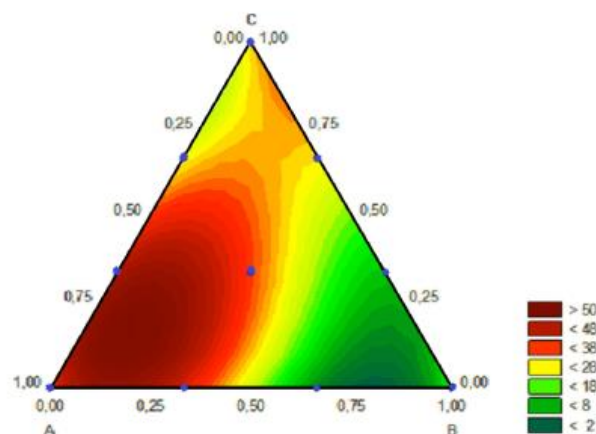


Abbildung 3.3 – Der Einfluss des Mischungsverhältnisses dreier Lösungsmittel auf den Umsatz einer homogen katalysierten Reaktion wurde auf Basis eines Simplex-Gitternetzplanes mit zehn Versuchspunkten modelliert.

3.1.4 Statistische Auswertung zweistufiger Versuchspläne

Wahrer Wert, Mittelwert und Standardabweichung

Die Wiederholung eines Experimentes wird – selbst bei peinlicher Acht auf identische Versuchsbedingungen – stets zu einem zumindest leicht veränderten Resultat führen, da dieses stets von Parametern beeinflusst wird, welche nicht kontrolliert werden sollen oder können. Zudem bewegen sich auch die Einstellungen der kontrollierten Parameter stets innerhalb eines Fehlerbereiches. Die Stärke dieser störenden Einflüsse ist bei jedem Versuch vom Zufall abhängig, weswegen die Versuchsergebnisse um einen wahren, aber unbekanntem Wert μ herum streuen.

Im Falle beliebig vieler Wiederholungen des Experiments, welches anhand einer Antwortgröße y ausgewertet wird, nähert sich der *Mittelwert* \bar{y} mit zunehmender Genauigkeit dem wahren Wert μ an:

$$\mu \approx \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (3.21)$$

Die Streuung der Einzelergebnisse um den *wahren Wert* wird durch die *Versuchsstreuung* S beschrieben, welche wiederum das Quadrat der *Standardabweichung* σ darstellt. Diese ergibt sich aus den summierten Abweichungen der Einzelmessungen vom wahren Wert:

$$\sigma = \sqrt{\text{Var}(y)} = \sqrt{E(y^2) - E^2(y)} \quad (3.22)$$

Hierbei ist $E(y)$ der Erwartungswert des Messergebnisses.

In der Praxis werden zumeist nur wenige Wiederholungsversuche durchgeführt, und die Erwartungswerte zur Berechnung der Varianz können nicht ermittelt werden. Aus diesem Grund wird die Standardabweichung über die *Schätzfunktion* s aus den Einzelergebnissen und dem Mittelwert genähert:

$$\sigma \approx s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.23)$$

Der Divisor $n - 1$ gibt den *statistischen Freiheitsgrad* der geschätzten Standardabweichung an: Neben n Versuchsergebnissen fließt auch deren Mittelwert \bar{y} in die Berechnung der Schätzfunktion ein; während die Versuchsergebnisse selbst zufällig um den wahren Wert streuen, ist der Mittelwert durch die Werte der Einzelmessungen determiniert. Geht man

dagegen von einem streuenden Mittelwert aus, so ist eines der n Versuchsergebnisse fest vorgegeben:

$$y_1 = n\bar{y} - \sum_{i=2}^n y_i \quad (3.24)$$

Demnach beträgt die Anzahl der Messergebnisse, welche Informationen über die Größe der Standardabweichung enthalten, nur $n - 1$. Aus diesem Grund ist die Standardabweichung keine erwartungstreue Größe, weshalb für Rechenoperationen stets auf die *Varianz* s^2 zurückgegriffen wird.

Die Standardabweichung ist ein Maß, aber keine Begrenzung des Abstandes eines Messwertes zum wahren Wert. Statistisch gesehen wird jedes dritte Messergebnis mehr als eine Standardabweichung vom wahren Wert entfernt liegen, während ein Bereich von $\pm 2\sigma$ um den wahren Wert etwa 95 % der Messergebnisse erfassen wird.

Teilt man die n Messungen in mehrere gleichgroße Stichproben, um den Mittelwert \bar{y} mehrfach zu bestimmen, dann wird sich die Zufallsstreuung der einzelnen Mittelwerte \bar{y} bis zu einem gewissen Grad gegenseitig aufheben. Die Varianz des Mittelwertes ist deshalb deutlich geringer als die Varianz der Einzelwerte:

$$s^2(\bar{y}) = \frac{s^2(y)}{n} \quad (3.25)$$

Diese Überlegung ist für die Varianzanalyse von großer Bedeutung.

Vergleich zweier Mittelwerte

Konfidenzintervall Das oben Besprochene soll nun anhand eines praktischen Beispiels diskutiert werden: Bei einer heterogen katalysierten Reaktion wurden zwei verschiedene Katalysatoren unter gleichen Bedingungen auf ihre Aktivität untersucht, welche anhand der erzielten Umsätze beurteilt wurde. Für jeden Katalysator wurden vier Messungen durchgeführt. Die Einzelergebnisse, Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tab. 3.6 aufgeführt.

Da für jeden Katalysator nur vier Messungen vorliegen, sind die Mittelwerte \bar{U}_i nur eine Schätzung der wahren Umsätze, welche unbekannt sind. Die Standardabweichungen s_i geben Auskunft über die Güte dieser Schätzung. Für den Experimentator stellt sich nun die Frage: Zeigen die beiden Katalysatoren eine unterschiedliche Aktivität?

Da die beiden Mittelwerte nur eine Schätzung der wahren Umsätze sind, ist die ge-

3 Strategien zur Entwicklung heterogener Katalysatoren

Tabelle 3.6 – gemessene Umsätze und deren Mittelwerte sowie Standardabweichungen der Aktivitätsmessungen für zwei verschiedene Katalysatoren. Alle Angaben in Prozent.

	Katalysator 1	Katalysator 2
Messung 1	34,1	37,5
Messung 2	34,7	38,0
Messung 3	36,5	38,6
Messung 4	35,8	40,3
Mittelwerte \bar{U}_1, \bar{U}_2	35,8	38,6
Stabw. s_1, s_2	1,09	1,23

mittelte Differenz \bar{d} zwischen beiden Mittelwerten auch nur eine Schätzung des wahren Unterschiedes δ :

$$\delta \approx \bar{d} = |\bar{U}_1 - \bar{U}_2| = 2,8\% \quad (3.26)$$

Demnach kann nur eine Wahrscheinlichkeit dafür angegeben werden, dass zwischen den Aktivitäten beider Katalysatoren ein Unterschied besteht. Diese Wahrscheinlichkeit ist von der Differenz \bar{d} zwischen den Mittelwerten und der Standardabweichung beider Mittelwerte abhängig. Die beiden Varianzen s_1^2 und s_2^2 können durch Mittelwertbildung zu einer Gesamtvarianz s_g^2 für die insgesamt acht Messungen zusammengefasst werden:

$$s_g^2 = \frac{s_1^2 + s_2^2}{2} \approx 1,35 \quad (3.27)$$

Da die Differenz \bar{d} einen Mittelwert darstellt, kann ihre Standardabweichung gemäß Gl. 3.25 berechnet werden:

$$s(\bar{d}) = 2 \cdot s(\bar{U}) = \sqrt{\frac{2}{n}} s_g \approx 0,96 \quad (3.28)$$

Der Faktor Zwei ergibt sich aus dem Umstand, dass beide Umsätze von der Standardabweichung s_g betroffen sind und die Differenz dieser Werte somit um das Doppelte der Zufallsstreuung beeinflusst wird.

Der Freiheitsgrad f der Standardabweichung $s(\bar{d})$, welche aus den beiden Standardabweichungen der gemessenen Umsätze berechnet wurde, ergibt sich Gl. 3.23 folgend zu:

$$f = 2(n - 1) = 6 \quad (3.29)$$

Der wahre Wert der Differenz δ liegt mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit innerhalb des folgenden Intervalls, welches als Vertrauensbereich oder Konfidenzintervall bezeichnet wird:

$$\bar{d} - t \cdot s(\bar{d}) \leq \delta \leq \bar{d} + t \cdot s(\bar{d}) \quad (3.30)$$

Der t -Wert legt die Wahrscheinlichkeit fest, mit welcher sich δ innerhalb des Konfidenzintervalls befindet, und hängt zudem vom Freiheitsgrad f der Standardabweichung $s(\bar{d})$ ab. Von praktischer Bedeutung sind die Wahrscheinlichkeiten von 95 %, 99 % und 99,9 %, für welche die t -Werte in Tabellenwerken nachgeschlagen werden können.

Befindet sich der Wert Null innerhalb des Vertrauensbereichs, so kann die gemessene Differenz allein auf der Versuchsstreuung beruhen. Auf diese Weise werden die Konfidenzintervalle für alle drei oben genannten Wahrscheinlichkeiten geprüft: Differenzen, welche mit einer Wahrscheinlichkeit von über 99,9 % nicht Null betragen, werden als hoch signifikant bezeichnet. Bei einer Wahrscheinlichkeit von über 99 % kann immer noch von einem tatsächlich vorhandenen Unterschied ausgegangen werden. Enthält bereits das kleinste Vertrauensintervall für 95 % den Wert Null, so ist die Differenz vermutlich auf die Versuchsstreuung zurückzuführen; liegt die Null nicht innerhalb des Intervalls, ist die Differenz möglicherweise bedeutsam, was jedoch durch Folgeversuche abgesichert werden sollte.

Für das Beispiel in Tab. 3.6 werden die in Tab. 3.7 aufgeführten Konfidenzintervalle erhalten. Der Vertrauensbereich für eine 99 %ige Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Differenz nicht allein von der Versuchsstreuung herrührt, enthält bereits den Wert Null. Ein Aktivitätsunterschied ist demnach zwar mit einer Wahrscheinlichkeit von über 95 % tatsächlich zu verzeichnen, sollte aber durch einen Wiederholungsversuch abgesichert werden. Durch Senken der Standardabweichungen beider Versuche könnte die Aussagekraft der Messungen entscheidend erhöht werden.

Tabelle 3.7 – Ober- und Untergrenzen der Vertrauensintervalle für verschiedene Wahrscheinlichkeiten, mit denen sich die Differenz zwischen zwei Umsätzen von der Versuchsstreuung abhebt. Berechnet für das Beispiel aus Tab. 3.6.

P in %	t -Wert	Untergrenze	Obergrenze
95	2,447	0,97	5,66
99	3,707	−0,23	6,86
99,9	5,959	−2,39	9,02

Varianzanalyse Die Varianz der Mittelwerte $s^2(\bar{U})$ war oben über Gl. 3.25 berechnet worden (vgl. Gl. 3.28). Sie kann allerdings auch direkt aus den Mittelwerten berechnet werden (s. Gl. 3.23):

$$s^2(\bar{U}) = \sum_{i=1}^2 (\bar{U}_i - \bar{U})^2 \approx 3,92 \quad (3.31)$$

Dies gilt allerdings nur, wenn zwischen den beiden Mittelwerten kein Unterschied besteht. Genau dies soll jedoch geprüft werden, was nun durch den Vergleich der beiden Gesamtvarianzen geschieht:

$$F_p = \frac{n \cdot s^2(\bar{U})}{s_g^2} \approx 11,6 \quad (3.32)$$

Die Prüfgröße F_p sollte Eins betragen, wenn zwischen den beiden gemittelten Umsätzen kein Unterschied besteht und der Quotient nicht von der Zufallsstreuung verfälscht wird. Um zu beurteilen, ob zwischen den beiden Umsatz-Mittelwerten tatsächlich ein signifikanter Unterschied auftritt, wird F_p mit dem entsprechenden Fisher-Quantil $F_{f_1; f_2; P}$ verglichen: Dessen Wert ist abhängig von den Freiheitsgraden f_1 und f_2 der Einzel- und Mittelwertstreuung s_g^2 und $s^2(\bar{U})$, sowie der Wahrscheinlichkeit P , mit welcher eine als signifikant ausgezeichnete Differenz tatsächlich von Bedeutung sein soll.

Im hier besprochenen Beispiel beträgt der Freiheitsgrad für die Streuung der Einzelwerte f_1 drei, da die beiden Umsatz-Mittelwerte aus jeweils vier Versuchen ermittelt wurden. Der Mittelwert beider Umsätze wurde aus nur zwei Werten berechnet, und der Freiheitsgrad f_2 ergibt sich zu eins. Die Fisher-Quantile können für verschiedene Wahrscheinlichkeiten in Tabellenwerken nachgeschlagen werden. Das Quantil $F_{3;1;95}$ beträgt 10,1, weswegen die Differenz als möglicherweise signifikant ausgewiesen wird. Der Test auf 99 %ige Wahrscheinlichkeit wird jedoch nicht bestanden, da das entsprechende Fisher-Quantil $F_{3;1;99}$ mit einem Wert von 34,1 größer ist als die ermittelte Prüfgröße F_p .

Varianzanalyse zweistufiger Versuchspläne

Bei zweistufigen Versuchsplänen werden Effekte aus den Differenzen zweier Mittelwerte gebildet (vgl. Gl. 3.4). An dieser Stelle soll ein beliebiger Effekt E auf eine Antwortgröße y betrachtet werden. Gemäß Gl. 3.3 kann die Varianz der Mittelwerte allein über den Effekt E ausgedrückt werden, da der Mittelwert \bar{y} der Identität I entspricht.

$$s^2(\bar{y}) = \left(\frac{\bar{y}_{E+}}{2} - \bar{y} \right)^2 + \left(\frac{\bar{y}_{E-}}{2} - \bar{y} \right)^2 = 2E^2 \quad (3.33)$$

Gl. 3.32 kann nun in folgende Form gebracht werden:

$$F_p \cdot s_g^2 = \frac{n}{2} \cdot s^2(\bar{y}) = nE^2 = SQ(E) \quad (3.34)$$

Das Produkt nE^2 wird als *Summe der Quadrate* $SQ(E)$ des Effektes E bezeichnet. Für die Varianzanalyse wird nun für jeden Effekt diese Quadratsumme berechnet. Basierend auf dem Fisher-Quantil kann zudem eine Signifikanzgrenze SQ_{sgn} angegeben werden:

$$SQ_{\text{sgn}} = F_{f_1; f_2; P} \cdot s_g^2 \quad (3.35)$$

Alle Effekte, deren Quadratsummen über der Signifikanzgrenze liegen, nehmen mit einer Mindestwahrscheinlichkeit von P Einfluss auf das Ergebnis.

Bei einem zweistufigen Versuchsplan kann die gemittelte Varianz s_g^2 nicht aus den beiden für die Berechnung des Effektes herangezogenen Mittelwerte ermittelt werden, da es sich hierbei nicht um Wiederholungsversuche handelt. Aus diesem Grund muss die Varianz der Einzelwerte gesondert ermittelt oder geschätzt werden. Im folgenden Unterkapitel werden einige Möglichkeiten hierfür besprochen.

Varianz der Einzelmessungen

Wiederholungsversuche Um die Varianz der Einzelwerte s_g^2 zu ermitteln, bietet es sich an, ein ausgewähltes Experiment im Versuchsplan mehrfach durchzuführen. Dieser Weg wird of beschritten, wenn der Versuchsplan um seinen Zentralpunkt ergänzt wird; das Experiment am Zentralpunkt wird dann mehrfach durchgeführt.

Mehrfache Realisierung des Versuchsplans Alternativ kann der Versuchsplan mehrfach ausgeführt werden. Für jedes Experiment kann dann eine Standardabweichung ermittelt werden, welche nach Gl. 3.27 zu einer gemittelten Varianz für alle Experimente zusammengefasst werden kann. Dieses Vorgehen bietet sich für kleine Versuchspläne an, wenn ein Zentralpunkt nicht definiert werden kann.

Varianzanalyse des Regressionsmodells Werden bei einem Versuchsplan k signifikante Effekte E_i vorgefunden, so kann die Abhängigkeit der Antwortgröße y von den

Parametereinstellungen e_i durch ein lineares Modell beschrieben werden:

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^k e_i E_i \quad (3.36)$$

Die l nicht signifikanten Effekte E'_j werden auf die Versuchsstreuung zurückgeführt. Bildet man aus den Quadratsummen der signifikanten und der unbedeutenden Effekte die Mittelwerte SQ_{Mod} und SQ_{Res} , so kann anhand des Quotienten aus den beiden Größen die Signifikanz des gesamten Modells beurteilt werden.

$$F_p = \frac{\sum_{i=1}^k SQ(E_i)}{\sum_{j=1}^l SQ(E'_j)} = \frac{SQ_{\text{Mod}}}{SQ_{\text{Res}}} \quad (3.37)$$

Ist F_p größer als das entsprechende Fisher-Quantil, so ist das Modell mit einer Wahrscheinlichkeit von mindestens P signifikant. Der Freiheitsgrad f_1 entspricht dabei der Anzahl an signifikanten Effekten.

Das Problem des Vorgehens besteht in der Annahme, alle als nicht signifikant befundene Effekte wären allein auf die Versuchsstreuung zurückzuführen. Es besteht jedoch eine nicht geringe Wahrscheinlichkeit, dass ein als nicht signifikant eingeschätzter Effekt in Wahrheit doch von Bedeutung ist. Auch kann die Signifikanz erst nach Aufstellen des Modells beurteilt werden, wodurch die Auswahl relevanter Effekte einer gewissen Willkür unterliegt.

Die Varianzanalyse eines Regressionsmodells trifft keine Aussage darüber, ob ein lineares Modell der korrekten Beschreibung des Sachverhalts genügt.

Pooling Bei größeren Versuchsplänen mit mindestens 16 Versuchen wird man in einigen Fällen mehrere (k) kleine Effekte E'_j vorfinden, die sich in ihren Zahlenwerten kaum unterscheiden. Sie beschreiben vermutlich die Versuchsstreuung und erlauben somit eine Schätzung der Varianz:

$$s_g^2 \approx \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k SQ(E'_i) \quad (3.38)$$

Durch dieses Vorgehen wird das Risiko gesenkt, relevante Effekte für die Schätzung der Varianz mit heranzuziehen. Die Anzahl an berücksichtigten Effekten ist jedoch willkürlich festzulegen. Vor allem bei größeren Versuchsplänen können unwahrscheinliche Wechselwirkungseffekte der Orientierung dienen; für kleine Versuchspläne mit weniger als 16

Experimenten ist das Pooling nicht zu empfehlen.

Der Freiheitsgrad f_1 entspricht der Anzahl an Effekten k , anhand derer die Varianz geschätzt wurde.

3.1.5 Praxisbeispiel: Schwierigkeiten bei der Reproduktion von Katalyseergebnissen

Aufgabenstellung

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden im Arbeitskreis Kreuzkupplungsreaktionen in Flüssigphase mit heterogenen Katalysatoren durchgeführt. [108] Für die Katalyseversuche kamen Druckrohre zum Einsatz, deren Inhalt mittels eines Magnetrührers während der Reaktion durchmischt wurde. Nach Ende der Reaktion wurde das heterogene Gemisch mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung untersucht, um Umsatz, Ausbeute und Selektivität zu bestimmen.

Wiederholungsversuche belegten eine schwere Reproduzierbarkeit der Experimente, für deren Ursache verschiedene Gründe in Frage kamen. Aus diesem Grund wurde ein statistischer Versuchsplan durchgeführt, um als kritisch angesehene Parameter systematisch untersuchen zu können. Für diesen Versuchsplan wurden folgende Ziele formuliert:

1. Es sollten Parameter-Konfigurationen gefunden werden, welche gut reproduzierbare Versuche ermöglichen.
2. Der Einfluss verschiedener Versuchsparameter und mögliche Wechselwirkungseffekte auf die drei Antwortgrößen sollten ermittelt werden, um für die Reproduzierbarkeit kritische Parameter zu identifizieren.

Da nur eine kleine Menge an Katalysator zur Verfügung stand und dessen Präparation mit einem hohen Aufwand verbunden ist, wurde der Versuchsumfang auf acht Experimente beschränkt.

Parameter und Versuchsplan

Als kritische Arbeitsschritte wurden die Reaktionsdurchführung selbst sowie die Aufarbeitung vor der gaschromatographischen Analyse gesehen. Aus diesen beiden Aspekten wurden bereits fünf zu untersuchende Parameter abgeleitet:

- die Menge an einem Additiv, das für den Einsatz heterogener Katalysatoren als essentiell befunden wurde
- die Ansatzgröße, welche zugleich den Füllstand im Druckrohr determiniert
- die Art des verwendeten Rührstäbchens
- die Methode für die Aufreinigung des Reaktionsgemisches
- das Verwenden gesättigter Natriumchloridlösung an Stelle entionisierten Wassers während der Probenvorbereitung

Aus dem geplanten Versuchsumfang und diesen fünf Parametern ergibt sich ein 2_{III}^{2-5} -Plan, in welchem bereits Vermengungen zwischen Haupt- und Wechselwirkungseffekten auftreten. Aus diesem Grund wurde von der Aufnahme weiterer Versuchsparameter abgesehen, obwohl weitere Ideen hierzu im Raum standen: So etwa der Unterschied, ob die Reaktion unter Luft oder Inertgas geführt wird, die Menge an Katalysator und der Vergleich mit einem homogenen Katalysator.

Die Generatoren des teilfaktoriellen 2_{III}^{5-2} -Plans wurden wie folgt definiert:

$$G_1 = ABD; \quad G_2 = ACE \quad (3.39)$$

Hieraus ergeben sich folgende definierende Beziehungen:

$$I = ABD = ACE = BCDE \quad (3.40)$$

Die Effektmatrix für diesen Plan ist in Tab. 3.8 gezeigt. Die Haupteffekte sind jeweils mit einem Wechselwirkungseffekt des Parameters E vermengt, allein A wird zusätzlich noch von BD überlagert. Wird E daher mit einem Parameter belegt, welcher mit hoher Wahrscheinlichkeit keine Wechselwirkungseffekte eingeht, würden die Vermengungen für alle Haupteffekte außer E aufgehoben. Hierfür bietet sich die Variation der wässrigen Phase für die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches an: Die Reaktion selbst sollte nicht dadurch beeinflusst werden, ob der Ansatz nun mit destilliertem Wasser oder Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt wird.

Die gleiche Argumentation kann auf die Extraktionsmethode angewendet werden. Daher wurde der Faktor A mit diesem Parameter belegt. Um den Effekt E mit hoher Sicherheit unverfälscht bestimmen zu können, muss eine Wechselwirkung CD ausgeschlossen werden. Dies wurde bewerkstelligt, indem C mit der Ansatzgröße und D mit der Menge an

Tabelle 3.8 – Effektmatrix des 2_{III}^{5-2} -Plans. Dreifach- und höhere Wechselwirkungen sind nicht berücksichtigt .

Versuch	<i>I</i>	<i>A</i> <i>BD</i>	<i>B</i> <i>AD</i>	<i>C</i> <i>AE</i>	<i>D</i> <i>AB</i>	<i>E</i> <i>AC</i>	<i>BC</i> <i>DE</i>	<i>BE</i> <i>CD</i>
de	+	–	–	–	+	+	+	–
a	+	+	–	–	–	–	+	+
bde	+	–	+	–	–	+	–	+
abd	+	+	+	–	+	–	–	–
cd	+	–	–	+	+	–	–	+
ace	+	+	–	+	–	+	–	–
bc	+	–	+	+	–	–	+	–
abcde	+	+	+	+	+	+	+	+

Additiv belegt wurden: Die Konzentration an Additiv ist nicht von der Ansatzgröße abhängig, weswegen eine Wechselwirkung unwahrscheinlich erschien. Der letzte freie Parameter – die Art des Rührstäbchens – wurde schließlich dem Faktor *B* zugeordnet.

Durch logische Überlegungen konnte ein Großteil der möglichen Wechselwirkungseffekte ausgeschlossen werden; alle Haupteffekte können deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit ohne signifikante Überlagerungen mit Wechselwirkungseffekten erhalten werden. Gleiches gilt für die Wechselwirkungseffekt zwischen Ansatzgröße und Rührstäbchen, da eine Wechselwirkung zwischen der Menge an Additiv und der Aufarbeitungsmethode nicht zu erwarten war. Trotz seiner geringen Auflösung ließ dieser 2_{III}^{5-2} -Plan daher eine ähnliche Aussagekraft wie ein 2^3 -Vollfaktorenplan erhoffen, auch wenn nur acht der insgesamt 32 Faktorstufen-Kombinationen ausgeführt wurden.

Die Zuordnung der Parameter zu den Faktoren und die Parameter-Einstellungen sind in Tab. 3.9 zusammengefasst.

Parameter- und Wechselwirkungseffekte auf die Ausbeute

Die acht Experimente wurden zeitlich parallel durchgeführt. Die Parameter-Einstellungen und die Katalyse-Ergebnisse der Einzelversuche sind in Tab. 3.10 aufgeführt. Obwohl bei allen Ansätzen die gleiche Reaktion durchgeführt wurde, und wichtige Parameter – etwa die Menge an Katalysator oder der Katalysator selbst – nicht variiert wurden, tritt eine erhebliche Streuung unter den Versuchsergebnissen auf. Während mit den Experimenten

3 Strategien zur Entwicklung heterogener Katalysatoren

Tabelle 3.9 – Parameter-Einstellungen für den Versuchsplan zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit.

Faktor	Parameter	+	-
A	Methode Aufarbeitung	Methode 1	Methode 2
B	Rührstäbchen	mit Ring	normal
C	Ansatzgröße	um 50 % aufskaliert	normal
D (ABC)	Menge an Additiv	normal	halbiert
E (AB)	Wasserph. Extr.	dest. Wasser	NaCl gesättigt

bd und *abd* gute Resultate erzielt wurden, sind fünf der acht Ansätze misslungen, und auch der Versuch *cd* liefert ein nur mittelmäßiges Ergebnis.

Diese Resultate belegen die Schwierigkeit, die Katalyse-Versuche zuverlässig zu reproduzieren. Aus Tab. 3.10 lässt sich die Ursache hierfür nur schwer ablesen; die beiden besten Ergebnisse wurden allerdings mit einer normalen Ansatzgröße und dem mit einem Ring modifizierten Rührstäbchen erzielt.

Im Folgenden soll nur die Auswertung der erhaltenen Ausbeuten besprochen werden. Aus den Versuchsergebnissen werden in Analogie zu Gl. 3.4 und Gl. 3.6 die Haupt- und Wechselwirkungseffekte berechnet. Diese sind in Tab. 3.11 zusammengefasst. Tatsächlich verursachen der Rührstab und die Ansatzgröße die deutlichsten Haupteffekte. Der stärkste Effekt rührt jedoch von einer Wechselwirkung zwischen diesen beiden Parametern her.

Die berechneten Effekte können grafisch in Form von Geraden dargestellt werden, deren Steigung dem Wert des jeweiligen Effektes entspricht. So errechnet sich der Effekt *B* – der

Tabelle 3.10 – Parameter-Einstellungen und Versuchsergebnisse der acht Experimente des Versuchsplans zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit. Umsatz, Ausbeute und Selektivität sind in Prozent angegeben.

Versuch	Vorb. GC	Rührstab	Ansatzgröße	Additiv	Wasserphase	C	Y	S
de	Meth. 2	normal	normal	normal	H ₂ O dest.	13	6	50
a	Meth. 1	normal	normal	halbiert	NaCl ges.	2	2	100
be	Meth. 2	mit Ring	normal	halbiert	H ₂ O dest.	49	42	86
abd	Meth. 1	mit Ring	normal	normal	NaCl ges.	51	49	97
cd	Meth. 2	normal	größer	normal	NaCl ges.	34	33	97
ace	Meth. 1	normal	größer	halbiert	H ₂ O dest.	1	2	151
bc	Meth. 2	mit Ring	größer	halbiert	NaCl ges.	5	2	35
abcde	Meth. 1	mit Ring	größer	normal	H ₂ O dest.	7	5	71

Tabelle 3.11 – Berechnete Haupt- und Wechselwirkungseffekte für den Versuchsplan zur Reproduzierbarkeit. Als irrelevant befundene Zweifach-Wechselwirkungen sind in Klammern notiert. Dreifach- und höhere Wechselwirkungseffekte wurden als vernachlässigbar vorausgesetzt.

Effekt	Wert	Effekt	Wert
<i>I</i>	17,5		
<i>A</i> + (<i>BD</i>) + (<i>CE</i>)	-3,2	<i>BC</i> + (<i>DE</i>)	-13,9
<i>B</i> + (<i>AD</i>)	6,8	<i>BE</i> + <i>CD</i>	2,7
<i>C</i> + (<i>AE</i>)	-7,2		
<i>D</i> + (<i>AB</i>)	5,7		
<i>E</i> + (<i>AC</i>)	-3,9		

Einfluss des gewählten Rührstäbchens – gemäß folgender Gleichung:

$$B = \frac{1}{8}(Y_{be} + Y_{abd} + Y_{bc} + Y_{abcde} - (Y_{de} + Y_a + Y_{cd} + Y_{ace})) = \frac{B_+ - B_-}{8} \quad (3.41)$$

Die Terme B_+ und B_- entsprechen den Y-Koordinaten für die beiden Punkte, durch welche die Gerade verläuft. Die Gerade ist im linken Diagramm in Abb. 3.4 gezeigt. Mit dem modifizierten Rührfisch werden im Mittel höhere Ausbeuten erzielt, weswegen die Gerade eine positive Steigung aufweist.

Für die grafische Darstellung von Wechselwirkungseffekten werden zwei Geraden benötigt. Das Vorgehen soll anhand der Wechselwirkung zwischen der Art des Rührstäbchens und der Ansatzgröße erläutert werden, da sich die Bedeutung eines Wechselwirkungseffektes nicht allein aus dem Zahlenwert herleiten lässt. Die gemittelten Ausbeuten werden gegen die Ansatzgröße aufgetragen, wobei für beide Rührfische jeweils eine Gerade gezeichnet wird. Die hierfür benötigten Mittelwerte sind hier tabellarisch zusammengefasst:

Ansatz	Rührstab normal	Rührstab mit Ring
normal	$\frac{Y_{de} + Y_a}{2}$	$\frac{Y_{be} + Y_{abd}}{2}$
aufskaliert	$\frac{Y_{cd} + Y_{ace}}{2}$	$\frac{Y_{bc} + Y_{abcde}}{2}$

Die beiden Geraden sind im rechten Diagramm in Abb. 3.4 dargestellt und ermöglichen eine Interpretation des Wechselwirkungseffektes: Wird ein gewöhnlicher Rührstab verwendet, so ist die Ansatzgröße nur von geringer Bedeutung für das im Mittel schlechte Resultat. Wird dagegen das mit einem Ring versehene Rührstäbchen verwendet, so werden im Mittel

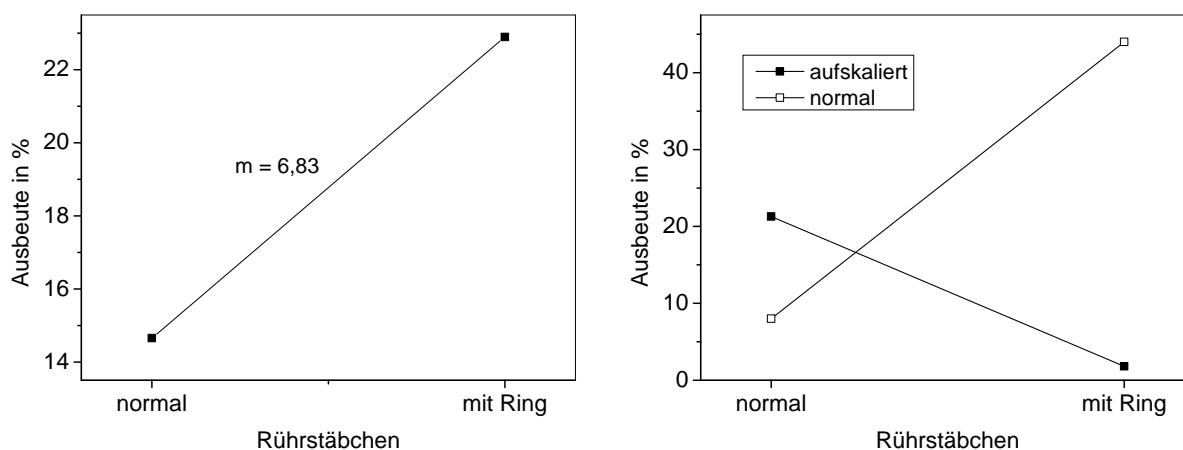


Abbildung 3.4 – Links: Grafische Auswertung des Haupteffektes *B* (Art des Rührstäbchens). Rechts: Auswertung des Wechselwirkungseffektes *BC* zwischen der Art des Rührstäbchens und der Ansatzgröße.

wesentlich höhere Ausbeuten erzielt; allerdings nur, wenn der Ansatz nicht aufskaliert wurde und der Füllstand im Druckrohr damit niedrig ist.

Dieser Wechselwirkungseffekt deutet auf massive Schwierigkeiten bei der Durchmischung des Ansatzes hin. Der modifizierte Rührstab vermag den pulverförmigen Katalysator besser in der Reaktionslösung zu suspendieren, doch ein höherer Füllstand erschwert diese Durchmischung. Tatsächlich verliefen beide Versuche mit modifiziertem Rührstab und geringerem Füllstand erfolgreich. Das dritte, nicht fehlgeschlagene Experiment wurde mit einem gewöhnlichen Rührstab und einer größeren Füllmenge durchgeführt; offensichtlich führen derartige Einstellungen nicht zwangsläufig zum Scheitern, doch scheint die Reaktion dann nur noch unter günstigen Umständen zu gelingen.

Der Versuch *abd* wurde nach der Auswertung des Plans wiederholt und lieferte das Produkt in 55 %iger Ausbeute. Dies wurde als Beleg dafür angesehen, eine Parameterstufen-Kombination gefunden zu haben, welche reproduzierbare Versuche ermöglicht.

Varianzanalyse

Mit der Art des Rührstäbchens, der Ansatzgröße und der starken Wechselwirkung zwischen diesen beiden Parametern wurden drei dominante Effekte gefunden, deren schlüssige Interpretation die erschwerte Reproduzierbarkeit der Katalyseversuche erklärt. Die hier besprochene Varianzanalyse ist daher nicht zwingend erforderlich, soll an dieser Stelle aber besprochen werden. Durch sie werden die oben besprochenen Befunde gegen die Ver-

suchsstreuung abgesichert; ferner kann beantwortet werden, ob die übrigen, schwächeren Effekte ebenfalls von Bedeutung sind.

Für eine Varianzanalyse muss zunächst die Versuchsstreuung ermittelt werden. Da die Menge an Katalysator begrenzt war, wurde insgesamt nur ein Wiederholungsversuch – die Reproduktion von *abd* – durchgeführt. Zudem wurde der Versuch *be*, welcher mit gleichem Rührstab und gleicher Ansatzgröße durchgeführt worden war, ebenfalls als Wiederholungsversuch betrachtet. Die Ausbeuten der Wiederholungsversuche sind tabellarisch dargestellt:

Versuch:	<i>abd</i>	<i>abd rep.</i>	<i>be</i>
Ausbeute in %:	51	55	49

Aus diesen Werten ergibt sich ein gemittelter Umsatz von 51,7 % und eine Standardabweichung von 3,06 %. Der Freiheitsgrad dieser Standardabweichung beträgt zwei, da er aus drei Versuchsergebnissen berechnet wurde. Der statistische Versuchsplan wurde einmal ausgeführt, entsprechend kommt den berechneten Effekten ein Freiheitsgrad von eins zu. Die Fisher-Quantile und Signifikanzgrenzen für verschiedene Wahrscheinlichkeiten P zeigt Tab. 3.12.

Die mittleren Quadratsummen der einzelnen Effekte sind in Abb. 3.5 als Säulendiagramm dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben die beiden unteren Signifikanzgrenzen. Die elementare Bedeutung des Wechselwirkungseffekts BC zwischen Rührstäbchen und Ansatzgröße kommt hier besonders deutlich zum Ausdruck und ist mit einer Wahrscheinlichkeit von über 99 % signifikant. Die zugehörigen Haupteffekte sind von weitaus geringerer Bedeutung, können jedoch erwartungsgemäß ebenfalls als bedeutsam eingestuft werden. Die Menge an Additiv scheint die Ausbeute ebenfalls zu beeinflussen, während die Aufreinigungsmethode nicht von Bedeutung ist. Auch das Sättigen der Wasserphase mit Natriumchlorid während der Aufarbeitung nimmt auf das Ergebnis keinen Einfluss.

Tabelle 3.12 – Signifikanzgrenzen $MQ_{\text{sgn.}}$ für verschiedene Wahrscheinlichkeiten P , dass ein als signifikant ausgewiesener Effekt tatsächlich Einfluss auf das Ergebnis nimmt.

Wahrsch.	$F_{1;2;P}$	$MQ_{\text{sgn.}}$	sign. Effekte
95 %	18,5	173,2	BC, B, C, D
99 %	98,5	922,2	BC
99,9 %	998	9343,4	–

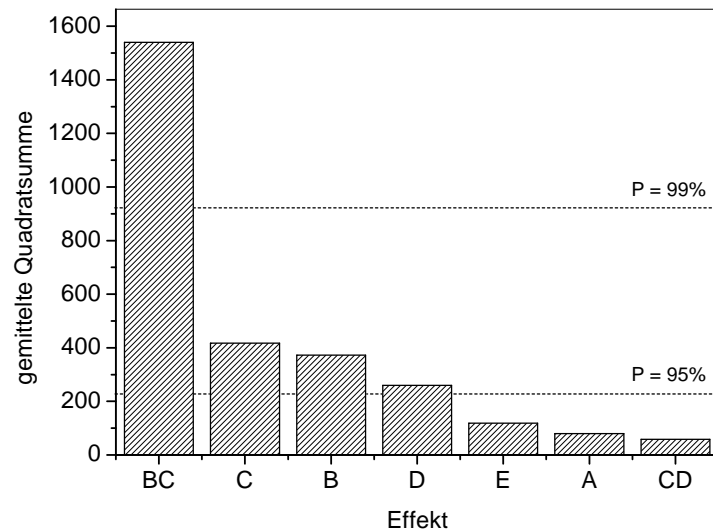


Abbildung 3.5 – Gezeigt sind die Quadratsummen aller Effekte des Versuchsplans zur Reproduzierbarkeit der Katalyseversuche. Zudem sind die Signifikanzgrenzen für eine Wahrscheinlichkeit von 95 % und 99 % eingezeichnet.

Schlussfolgerungen

Mit nur acht Versuchen konnte die Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der Katalyse-Versuche aufgeklärt werden: Das Problem besteht im Suspendieren des als Feststoff vorliegenden Katalysators in der Reaktionslösung, das nur unter günstigen Bedingungen zu gelingen scheint. Durch einen geringen Füllstand im Reaktionsgefäß und die Wahl eines geeigneten Rührfisches können gute und reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Die Richtigkeit dieser Ergebnisse wurde durch einen erfolgreichen Wiederholungsversuch bestätigt.

Die zahlreichen, misslungenen Experimente legen nahe, das experimentelle Vorgehen als noch nicht ausreichend entwickelt und validiert zu betrachten. Durch geeignete Folgeversuche, welche sinnvoller Weise auf einem weiteren Versuchsplan basieren könnten, sollten Fehlerquellen ausgeschlossen und die Reproduzierbarkeit der Druckrohr-Versuche verbessert werden. Vor allem gilt es, die Durchmischung in den Druckrohren zu verbessern und bei parallelen Ansätzen – ein großer Vorteil, den Druckrohre mit sich bringen – verstärkt auf vergleichbare Versuchsbedingungen zu achten.

3.2 Hauptkomponentenanalyse

3.2.1 Einführung: Multivariate Datenanalyse

Die Auswertung umfangreicher und komplexer Datensätze gehört zu den wohl größten Herausforderungen des modernen Informationszeitalters. Unter dem Begriff *Data-Mining* hat sich dieses Gebiet zu einer eigenständigen Wissenschaft entwickelt. [109] Auch im Bereich des maschinellen Lernens spielt die multivariate Datenanalyse eine wichtige Rolle. [110]

Experimentaldaten wissenschaftlicher Untersuchungen können als Datenpunkte in einem vieldimensionalen Raum aufgefasst werden: Jeder Parameter, der auf mehreren Stufen variiert wurde, und jede ausgewertete Antwortgröße spannt eine neue Dimension dieses Raumes auf. Aus diesem Grund fällt es mit gewöhnlichen Auswertemethoden schwer, Ergebnisse unterschiedlicher Versuchsreihen miteinander in Verbindung zu setzen und zusätzliches Wissen aus dem Datenmaterial zu erarbeiten. Mittels der Methoden der *multivariaten Datenanalyse* können die Datensätze nach eben solchen verborgenen Mustern durchsucht werden.

In vielen Fällen wird zunächst eine *Hauptkomponentenanalyse* (*Principal Component Analysis, PCA*) durchgeführt, deren Ziel darin besteht, die Dimensionalität des Datensatzes zu reduzieren und nach Korrelationen zwischen verschiedenen Parametern und Antwortgrößen zu suchen. Dabei wird ein geringer Teil der vorhandenen Information im Datensatz geopfert, um die Übersichtlichkeit des Datenmaterials zu erhöhen. [111]

3.2.2 Theorie und Vorgehensweise

Die Datenpunkte der einzelnen Versuche beschreiben in ihrer Gesamtheit eine Punktwolke im vieldimensionalen Raum, welcher von den Versuchsparametern und den Antwortgrößen aufgespannt wird und welche das Koordinatensystem dieses Raumes bilden. Bei der Hauptkomponentenanalyse wird dieses Koordinatensystem zunächst in dieser Punktwolke zentriert: Der Mittelwert aller Versuchsparameter und Antwortgrößen bildet somit den Ursprung des Koordinatensystems.

Anschließend erfolgt eine Rotation des Koordinatensystems, um die erste Achse entlang der höchsten Ausdehnung dieser Punktwolke auszurichten. Die Achse zeigt dann in Richtung der höchsten Varianz des Datensatzes und ist deckungsgleich mit der Ausgleichs-

geraden durch alle Datenpunkte.

Im nächsten Schritt wird das Koordinatensystem entlang der ersten Hauptkomponente derart rotiert, dass die zweite Achse in Richtung der zweithöchsten Varianz des Datensatzes zeigt. Die Orthogonalität des Koordinatensystems bleibt erhalten. Die Rotation des Koordinatensystems wird so lange fortgesetzt, bis alle Achsen gemäß obiger Kriterien neu ausgerichtet sind.

Die Hauptkomponenten sind hinsichtlich der erklärten Varianz des Datensatzes streng hierarchisch geordnet. Nicht selten beschreiben die höheren Hauptkomponenten lediglich die Versuchsstreuung und diverse Artefakte und Fehler im Datensatz. Ist dies der Fall, kann auf diese Hauptkomponenten ohne großen Informationsverlust verzichtet werden, um die Dimensionalität des Datensatzes zu reduzieren.

Die Projektion der ursprünglichen Achsen in das Koordinatensystem der Hauptkomponenten gibt Auskunft über Korrelationen im Datensatz und über die Bedeutung der Hauptkomponenten. Die Projektion der Datenpunkte in das neue System zeigt Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den einzelnen Experimenten auf; ein gutes Verständnis der Hauptkomponenten kann in diesem Zusammenhang tiefgreifende Interpretationen der Versuchsergebnisse ermöglichen.

Auf die mathematische Herleitung und Beschreibung der Hauptkomponentenanalyse wird an dieser Stelle verzichtet. Die Lage der Hauptkomponenten im ursprünglichen Koordinatensystem wird durch die Diagonalisierung der *Kovarianzmatrix* ermittelt, wobei deren Eigenwerte Aufschluss über die Aussagekraft der jeweiligen Hauptkomponente gewährt.

3.2.3 Beispiele

Physikalische Eigenschaften verschiedener Tetrahalogenide

Datenmaterial Um das Vorgehen bei einer PCA anschaulich zu erläutern, sollen zunächst die physikalischen Eigenschaften diverser Tetrahalogenide miteinander verglichen werden. Diese sind in Tab. 3.13 zusammengestellt. Neben den Schmelz- und Siedepunkten sind die Bindungsenergien, die Differenz der Elektronegativitäten nach Allred-Rochow, die molaren Massen der Tetrahalogenide und der Massenanteil des Zentralatoms aufgeführt. Die Tabelle beschreibt 18 Datenpunkte in einem sechsdimensionalen Raum, weswegen eine anschauliche, grafische Darstellung des Datenmaterials nicht möglich ist. Durch eine

Hauptkomponentenanalyse soll nun geklärt werden, ob unter den physikalischen Größen ein Zusammenhang besteht, und ob die Dimensionalität des Datenraums ohne größeren Informationsverlust reduziert werden kann.

Da die Daten von unterschiedlicher Dimensionalität sind – die physikalischen Größen unterscheiden sich in ihren Einheiten – müssen die Zahlenwerte x_i zunächst spaltenweise studentisiert werden. Hierfür werden sie nach folgender Formel transformiert:

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}} \quad (3.42)$$

Nach der Transformation weisen die Werte jeder Spalte den Mittelwert Null und die Varianz Eins auf. Die Ausdehnung der Punktwolke ist damit von der ursprünglichen Dimensionierung der Zahlenwerte unabhängig und wird allein von der Streuung der studentisierten Werte um ihre jeweiligen Mittelwerte bestimmt.

Tabelle 3.13 – Physikalische Eigenschaften verschiedener Tetrahalogenide. [112]

EX ₄	Smp. in °C	Sdp. in °C	ΔH in kJ/mol	ΔEN	M in g/mol	w(E) in ma.-%
SF ₄	−121	−40	−762	−1,73	108,02	29,7
SeF ₄	−10	102	−850	−1,69	154,91	51,0
SeCl ₄	196	306	−184	−0,35	220,77	35,8
TeF ₄	130	374	−1036	−2,16	203,55	62,7
TeCl ₄	223	394	−315	−0,82	269,41	47,4
TeBr ₄	388	414	−188	−0,73	447,22	28,5
CF ₄	−184	−129	−680	−1,67	87,96	13,7
CCl ₄	−23	77	−107	−0,33	153,82	7,8
CBr ₄	90	190	−139	−0,24	331,63	3,6
SiCl ₄	−70	58	−663	−1,09	169,90	16,5
SiBr ₄	5	153	−415	−1,00	347,70	8,1
SiI ₄	120	288	−110	−0,47	535,69	5,2
GeCl ₄	−50	83	−531	−0,81	214,45	33,9
GeI ₄	146	356	−142	−0,19	392,26	18,5
SnCl ₄	−33	114	−512	−1,11	260,52	45,6
TiCl ₄	−24	137	−751	−1,51	189,68	25,2
TiBr ₄	38	234	−649	−1,42	367,48	13,0
TiI ₄	155	377	−427	−0,89	555,46	8,6

Eigenwertdiagramm und Anzahl an Hauptkomponenten Aufgrund des hohen Rechenaufwandes werden Hauptkomponentenanalysen computergestützt durchgeführt. Man erhält die Eigenwerte der Korrelationsmatrix; jeder Hauptkomponente kann ein Eigenwert dieser Matrix zugeordnet werden. Werden die Eigenwerte gegen die Nummer der jeweiligen Hauptkomponente aufgetragen, erhält man das in Abb. 3.6 gezeigte *Eigenwertdiagramm*, das auch als *Ellenbogendiagramm* bezeichnet wird.

Die Eigenwerte sind proportional zu der erklärten Varianz der jeweiligen Hauptkomponente und sinken daher kontinuierlich ab. Mit Hilfe des Eigenwertediagramms kann die Anzahl an Hauptkomponenten geschätzt werden, welche für eine zufriedenstellende Beschreibung des Datenmaterials benötigt werden. Hierfür wird das Diagramm vor allem nach den zwei folgenden Kriterien beurteilt:

1. In vielen Fällen tritt in der Kurve ein Knick auf, an dem die Steigung der Kurve zunächst wieder zunimmt, dann aber wieder abflacht. Dieser Punkt wird *Ellenbogenpunkt* genannt und wird häufig wie folgt interpretiert: Alle Hauptkomponenten nach dem Ellenbogenpunkt beschreiben lediglich die von der Versuchsstreuung herrührende Varianz, weswegen sie vernachlässigt werden können.
2. Gemäß des *Kaiser-Guttman-Kriteriums* sollten nur Hauptkomponenten mit Eigenwerten größer Eins berücksichtigt werden, da nur diese mehr Information über die

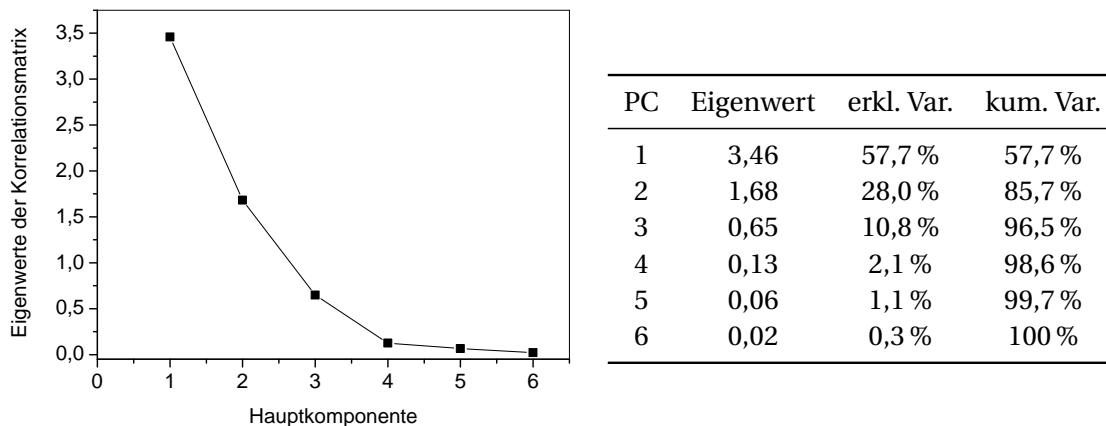


Abbildung 3.6 – Eigenwertdiagramm zur Schätzung der Anzahl an erforderlichen Hauptkomponenten. Die Eigenwerte der Korrelationsmatrix ist gegen die Nummer der jeweiligen Hauptkomponente aufgetragen. Die Tabelle zeigt die absolute und kummulative Varianz an, welche durch die jeweilige Hauptkomponente erklärt wird.

Varianz enthalten als die ursprünglichen Koordinaten-Achsen.

Beide Kriterien sind umstritten, weswegen die Anzahl an gewählten Hauptkomponenten häufig mit einer gewissen Willkür verbunden ist.

Das Eigenwertdiagramm in Abb. 3.6 zeigt keinen Ellenbogenpunkt; gemäß des Kaiser-Guttman-Kriteriums sind zwei Hauptkomponenten ausreichend, um die vorliegenden Daten abzubilden. Aus der Eigenwerttabelle wird ersichtlich, dass die beiden ersten Hauptkomponenten bereits 85 % der vorgefundenen Varianz erklären.

Ladungs- und Streudiagramm Die Bedeutung der Hauptkomponenten kann mit Hilfe des *Ladungsdiagramms* in Abb. 3.7 nachvollzogen werden: Gezeigt ist die Projektion der Achsen des sechsdimensionalen Koordinatensystems in die Ebene der ersten beiden Hauptkomponenten. Zwischen Parametern, deren Vektoren parallel verlaufen, besteht eine lineare Korrelation. Demnach besteht zwischen der Bindungsenergie und der Differenz zwischen den Elektronegativitäten des Zentralatoms und des Halogens ein klarer Zusammenhang: Je höher der Betrag der Differenz ist, desto größer ist der Betrag der Bindungsenergie.

Offensichtlich kann bei bekanntem Siedepunkt der Schmelzpunkt grob vorhergesagt werden. Dagegen besteht kein Zusammenhang zwischen der molaren Masse des Tetrahalogenids und dem Massenanteil des Zentralatoms; dies liegt wohl in der breiten Streuung der molaren Massen der Zentralatome begründet.

Eine schwach ausgeprägte Korrelation besteht zwischen der molaren Masse und den Schmelz- und Siedepunkten. Letztere anhand der übrigen physikalischen Eigenschaften vorhersagen zu wollen, scheint allerdings nicht möglich zu sein.

Die Orientierung der Vektoren relativ zu den Hauptkomponenten erlaubt es, deren Bedeutung zu interpretieren: So beschreibt die erste Hauptkomponente vor allem die molare Masse der Tetrahalogenide, während die physikalischen Eigenschaften zusammen mit der zweiten Hauptkomponente beschrieben werden. Allein der Massenanteil des Zentralatoms wird vor allem von der zweiten Hauptkomponente erklärt.

Das *Streudiagramm* rechts in Abb. 3.7 zeigt die Projektion der einzelnen Datenpunkte in die Ebene der ersten beiden Hauptkomponenten. Der Ursprung kennzeichnet die Lage eines in allen Eigenschaften durchschnittlichen Tetrahalogenids. Die Datenpunkte für Tetrahalogenide mit überdurchschnittlichen Schmelz- und Siedepunkten werden in Richtung des ersten Quadranten verschoben, während im Betrag hohe Bindungsenergien

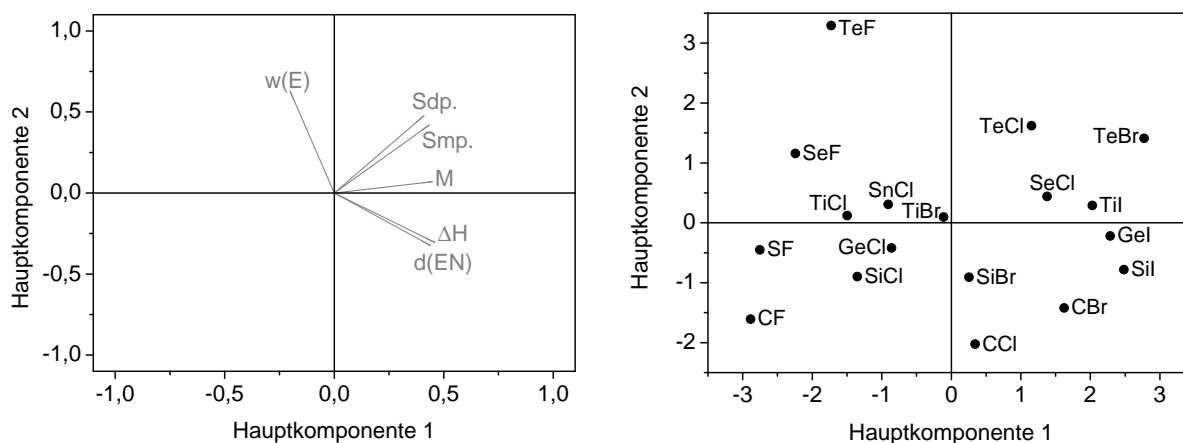


Abbildung 3.7 – Das Ladungsdiagramm (links) zeigt die Projektion der ursprünglichen Achsen, das Streudiagramm (rechts) die Projektion der Datenpunkte in die Ebene der ersten beiden Hauptkomponenten.

und Elektronegativitäts-Differenzen eine Platzierung im zweiten Quadranten begünstigen. Tetrahalogenide mit überdurchschnittlicher molarer Masse sind überwiegend in der rechten Hälfte des Diagramms zu finden, während ein hoher Massenanteil des Zentralatoms zu einer Verschiebung des Datenpunktes in die obere Diagrammhälfte führt.

Das Streudiagramm beschreibt unter anderem die Ähnlichkeit zwischen Silicium- Zinn- und Titantetrachlorid, welche als mäßige bis starke Lewisäuren leicht zu ihren Oxiden und Salzsäure hydrolysiert werden. Dagegen liegen die Datenpunkte der Kohlenstoffhalogenide am Rand der Punktwolke: Als chemisch weitgehend inerte Verbindungen kommt ihnen tatsächlich eine Sonderrolle zu.

Unter den Chalkogenhalogeniden ergibt sich ein wenig einheitliches Bild: Tellurtetrafluorid tritt als deutlicher Ausreißer auf, was vor allem auf den hohen Massenanteil des Zentralatoms zurückzuführen ist. Generell scheinen sich die Fluoride deutlich von den anderen Halogeniden zu unterscheiden, während beispielsweise Tellurtetrachlorid und -bromid als einander grob ähnlich beschrieben werden.

IR-Spektroskopie von Makromolekülen

Eine im Arbeitskreis durchgeführte Arbeit befasste sich mit der Synthese luftempfindlicher Makromoleküle, deren Beständigkeit unmittelbar nach der Synthese durch das Anfügen von Seitengruppen erhöht wurde. Neben anderen Analysemethoden wurden die Produkte mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. [113]

Eine Auswertung der Spektraldaten mittels Hauptkomponentenanalyse sollte Ähnlichkeiten zwischen den einzelnen Präparaten herausstellen und die Frage beantworten, ob durch IR-Spektroskopie wichtige Charakteristika der Makromoleküle erfasst werden können.

Bei der Auswertung der spektroskopischen Daten wird jedes Spektrum als eine eigenständige Achse interpretiert, welche die Transmission bemisst; jede Wellenlänge, bei der die Transmission gemessen wurde, beschreibt einen Datenpunkt in eben diesem Raum.

Insgesamt wurden 28 Proben analysiert und dementsprechend 28 IR-Spektren aufgenommen. Jedes Spektrum ist aus über 14.300 Messpunkten zusammengesetzt. Der Datensatz beschreibt demnach über 400.000 Datenpunkte, die in einem 28-dimensionalen Raum verstreut liegen. Dieser umfangreiche und komplexe Datensatz soll nun vereinfacht und in eine übersichtliche Form gebracht werden.

Das Eigenwertdiagramm und eine tabellarische Zusammenstellung der Eigenwerte und der erklärten Varianz sind in Abb. 3.8 gezeigt. Zu sehen ist eine steil fallende und alsbald stetig verlaufende Kurve: Die erste Hauptkomponente beschreibt bereits über 80 % der Varianz.

Gemäß des Kaiser-Guttman-Kriteriums sollten zwei Hauptkomponenten die Spektraldaten zufriedenstellend beschreiben. Tatsächlich werden somit 92 % der Varianz erklärt. Betrachtet man allerdings das Ladungs- und das Streudiagramm in Abb. 3.9, so erscheint

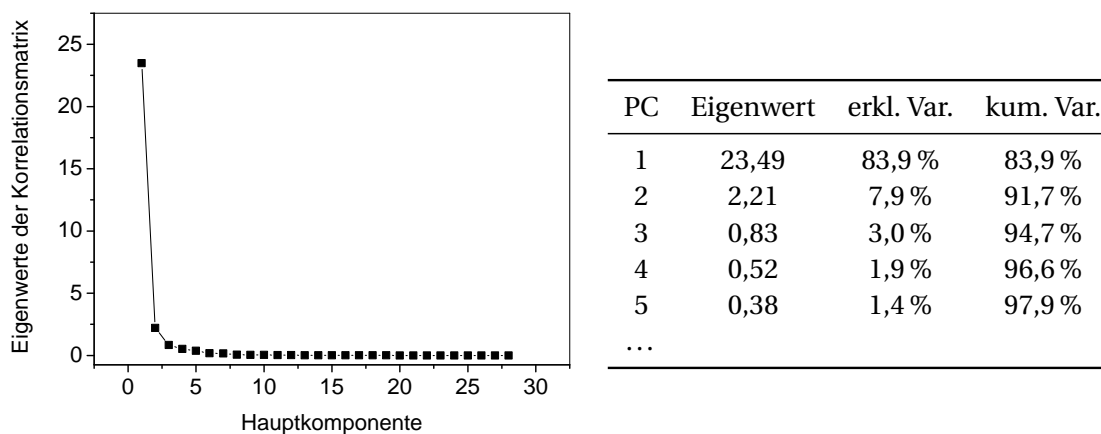


Abbildung 3.8 – Ellenbogendiagramm zur Schätzung der Anzahl an erforderlichen Hauptkomponenten. Die Eigenwerte der Korrelationsmatrix ist gegen die Nummer der jeweiligen Hauptkomponente aufgetragen. Die Tabelle zeigt die absolute und kumulative Varianz der ersten fünf Hauptkomponenten an, welche durch die jeweilige Hauptkomponente erklärt wird.

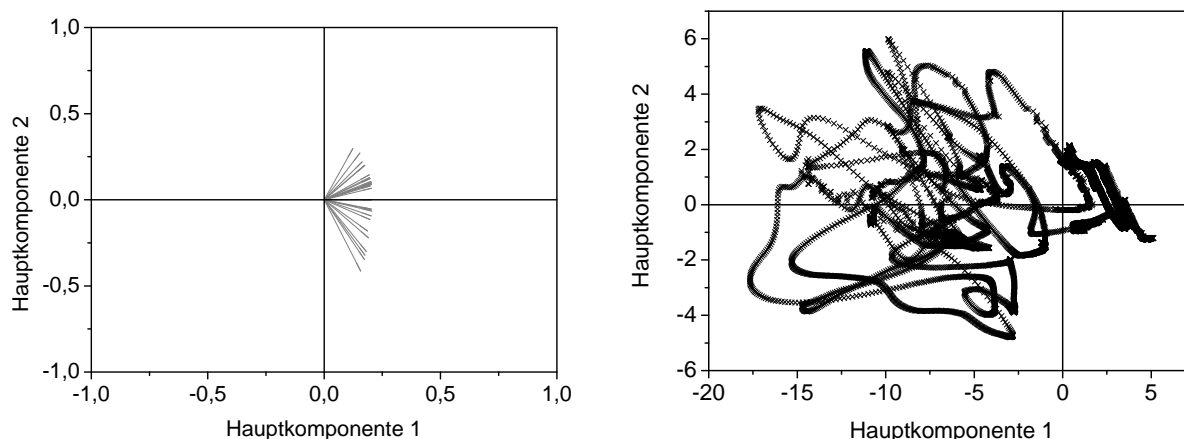


Abbildung 3.9 – Ladungs- und Streudiagramm für die ersten beiden Hauptkomponenten für die PCA der IR-spektroskopischen Daten. Die einzelnen Spektren bilden das ursprüngliche Koordinatensystem, die Datenpunkte im Streudiagramm zeigen die über alle Spektren gemittelte Transmission an.

das Ergebnis zunächst wenig aussagekräftig: Jedes der 28 Präparate beschreibt einen Vektor im Ladungsdiagramm, während jeder Datenpunkt im Streudiagramm die gemittelte Transmission für alle Präparate bei einer bestimmten Wellenlänge beschreibt. Diese Darstellung zeigt eindrucksvoll die Komplexität und den Umfang des Datenmaterials.

Kehrt man die Darstellung des Streudiagrammes um, indem man die Transmission gegen die Wellenlänge aufträgt, so erhält man für jede Hauptkomponente ein eigenes IR-Spektrum, wie links in Abb. 3.10 gezeigt: Alle 28 IR-Spektren können demnach als Linearkombinationen dieser beiden Spektren verstanden werden, wenn man einen Informationsverlust von unter 10 % außer Acht lässt. Dieses neue Diagramm übernimmt damit die Funktion des Ladungsdiagramms.

Gleichwohl kann obiges Ladungsdiagramm derart modifiziert werden, dass die Vektoren der einzelnen Präparate als Datenpunkte aufgefasst werden. Dadurch ist es möglich, die Information aller 28 IR-Spektren in einem zweidimensionalen Diagramm abzubilden. Dies ist im rechten Diagramm in Abb. 3.10 gezeigt. Dieses Diagramm erlaubt es, Ähnlichkeiten zwischen den Präparaten direkt zu erkennen. So kann etwa unkompliziert beurteilt werden, ob eine definierte Nachbehandlung oder die Variation diverser Syntheseparameter Einfluss auf das Produkt nimmt. Ferner lässt sich ableiten, wie das jeweilige Spektrum aus den beiden Grundspektren zusammengesetzt werden kann.

Die Aussagekraft dieses neuen Streudiagramms kann deutlich erhöht werden, wenn eine Interpretation der beiden Grundspektren gelingt. Können die spektroskopischen

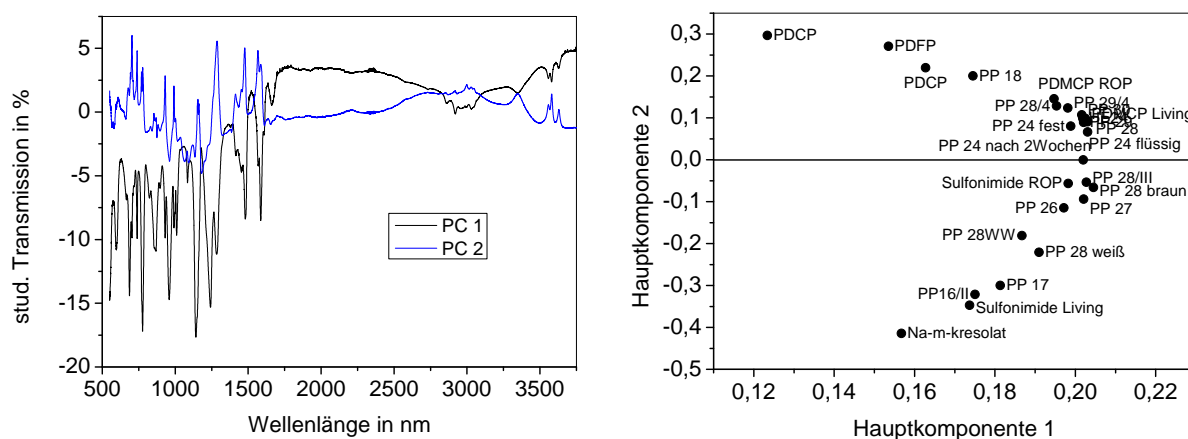


Abbildung 3.10 – Alle 28 Spektren können aus der Linearkombination zweier Grundspektren (links) erhalten werden. Das Streudiagramm (rechts) gibt an, zu welchen Teilen die einzelnen Spektren aus den beiden Grundspektren zusammengesetzt sind.

Daten mit den physikalischen Eigenschaften der Polymere korreliert werden, so können aufwendige Messungen in ihrem Umfang reduziert werden, da die IR-Spektroskopie nach Erstellen und Kalibrieren des PCA-Modells als Charakterisierungsmethode ausreichend wäre. Derartige Strategien sind für Algorithmen des maschinellen Lernens von elementarer Bedeutung.

3.2.4 Cluster-Analyse

Die *Cluster-Analyse* ist ein Teilgebiet der *Ähnlichkeitsanalyse* und befasst sich mit der Beschreibung der Struktur komplexer Datensätze. Obwohl es sich bei der Ähnlichkeitsanalyse um ein eigenes Gebiet der multivariaten Datenanalyse handelt, wird sie hier als Unterpunkt zur Hauptkomponentenanalyse besprochen: In vielen Fällen geht einer Ähnlichkeitsanalyse eine Hauptkomponentenanalyse voraus, um die Dimensionalität des Datensatzes zu reduzieren und somit die Rechenzeit zu verkürzen.

Ziel einer Ähnlichkeitsanalyse ist es, Bereiche mit erhöhter Dichte an Datenpunkten zu erkennen und die Datenpunkte entsprechend zu Gruppen zusammenzufassen. Es existieren verschiedene Verfahren, deren Unterschiede vor allem dann hervortreten, wenn die Cluster nicht scharf voneinander abgegrenzt werden können.

An dieser Stelle soll lediglich die hierarchische Clusteranalyse besprochen werden, welche die Ähnlichkeit zwischen zwei Elementen anhand des euklidischen Abstandes zwi-

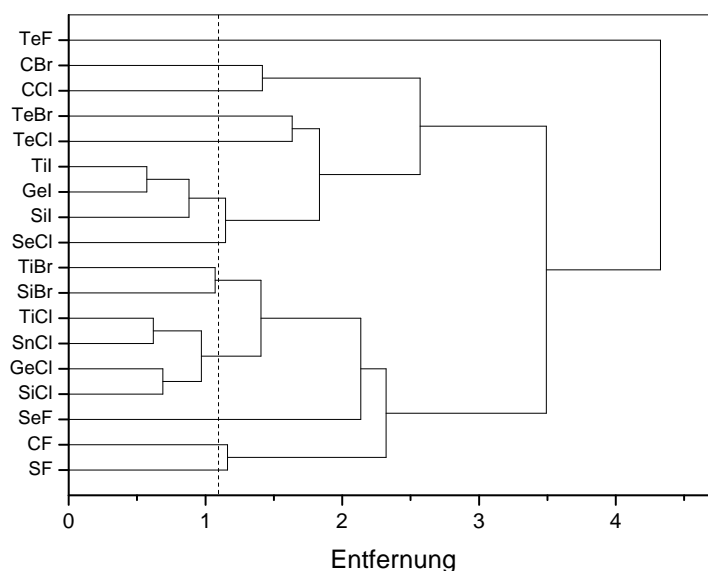


Abbildung 3.11 – Dendrogramm einer hierarchischen Clusteranalyse zur Beurteilung der Ähnlichkeit verschiedener Tetrahalogenide, nach Reduktion des Datensatzes in einen zweidimensionalen Raum durch PCA.

schen den jeweiligen Datenpunkten klassifiziert. Mit zunehmendem Abstand, welcher zwei Gruppen voneinander trennen soll, nimmt die Anzahl der Gruppen ab, bis letztlich alle Datenpunkte zu einem einzigen Cluster vereinigt werden. Das Ergebnis der hierarchischen Clusteranalyse wird in Form eines Dendrogramms dargestellt. Abb. 3.11 zeigt das Dendrogramm für die hierarchische Clusteranalyse des Streudiagramms in Abb. 3.7, welches Ähnlichkeiten zwischen den verschiedenen Tetrahalogeniden aufzeigen soll.

Mit zunehmender Entfernung werden einzelne Datenpunkte immer weiter zu Gruppen zusammengefasst. Beispielsweise bilden TiI_4 , GeI_4 und SiI_4 schon früh einen Cluster vereint, ähnlich wie die Tetrachloride des Titans, Siliciums, Germaniums und des Zinns. Tellurfluorid wird dagegen erst mit den übrigen Halogeniden zusammengefasst, nachdem diese zu einer einzigen Gruppe vereint wurden.

Die Aufgabe besteht nun darin, im Dendrogramm an geeigneter Stelle einen Schnitt zu setzen, ab welchem von einer weiteren Zusammenfassung der bereits gefundenen Cluster abgesehen werden soll. In diesem Beispiel wurde dieser Schnitt so gesetzt, dass $SiCl_4$, $TiCl_4$, $GeCl_4$ und $SnCl_4$ zu einer Gruppe vereint werden; dies ist im Einklang mit den chemischen Eigenschaften dieser vier Tetrahalogenide. Zugleich werden auch alle drei vertretenen Tetraiodide als eine eigene Gruppe erkannt. Die Datenpunkte der Tetrafluoride liegen dagegen weitgehend isoliert im Raum vor und werden nicht zusammengefasst.

Die Ergebnisse einer multivariaten Datenanalyse müssen stets kritisch hinterfragt und sorgsam interpretiert werden. Da diese Methoden darauf optimiert sind, Muster auch in Teilen eines Datensatzes zu erkennen, sind Über- und Fehlinterpretationen reiche Fehlerquellen des Data-Minings. Für das hier besprochene Beispiel stellt sich etwa die Frage, ob der Massenanteil des Zentralatoms ein Tetrahalogenid in geeigneter Weise charakterisiert.

3.3 Evolutionsstrategische Ansätze

3.3.1 Einführung: Deterministische und stochastische Optimierungsverfahren

Grundlegendes

In den vorangegangenen Unterkapiteln wurde gezeigt, wie komplexe Probleme mittels statistischer Versuchsplanung und multivariater Datenanalyse behandelt werden können. Diese Methoden zielen darauf ab, durch geschickte Planung der Versuche und einer gründlichen Auswertung der Experimentaldaten den Wissensgewinn zu erhöhen.

In einigen Fällen wird man jedoch eine Lösung für ein Optimierungsproblem suchen, ohne zuvor die Grundlagen tiefer ergründen zu können: Während einer Serie von Experimenten soll fortwährend eine Verbesserung des Resultats erzielt werden.

Deterministische Optimierungsverfahren beschreiben einige primitive Methoden, die zumeist mit wenig Aufwand deutliche Verbesserungen erzielen können. Ihr größter Nachteil besteht allerdings darin, dass sie lokale Maxima anstreben und daher nur selten eine annähernd optimale Lösung finden können. Selbst wenn deterministische Verfahren von verschiedenen Startpunkten ausgehend parallel durchgeführt werden, kann dieser Nachteil nur bedingt umgangen werden.

Um das globale Maximum zu finden, greifen stochastische Optimierungsverfahren auf Algorithmen zurück, welche es ihnen gestatten, den zunächst optimal erscheinenden Weg zu verlassen, um andere Pfade zu anderen lokalen Maxima zu folgen, von denen sich im besten Fall eines als das globale Maximum erweist. Die Algorithmen stochastischer Optimierungsverfahren sind zumeist Beispielen aus der Natur entlehnt, da die Natur zahlreiche Optimierungsprobleme löst, beispielsweise die Minimierung der Energie eines Systems.

Im Folgenden wird zunächst das *Simplex-Verfahren* als Beispiel für einen determinis-

tischen Algorithmus vorgestellt. Als ein weiteres Beispiel kann die *Methode des steilsten Anstieges* anhand eines Praxisbeispiels in Kapitel 6 nachvollzogen werden. Anschließend wird das *simulierte Abkühlen* als einfaches Beispiel für ein stochastisches Verfahren knapp vorgestellt. Schließlich wird der *evolutionsstrategische Ansatz* ausführlich erläutert.

Simplex-Verfahren

Soll eine Antwortgröße y durch die Variation von n stufenlos einstellbaren Parametern x_i maximiert werden, so bietet sich das Simplex-Verfahren an: [114] Es wird ein Versuchsplan aufgestellt, dessen Punkte ein Polyeder mit $n + 1$ Ecken bilden. Der Versuchspunkt mit dem schlechtesten Resultat y wird an der gegenüber liegenden Seite gespiegelt und das neue Experiment durchgeführt; aus dem neu entstandenen Polyeder wird erneut der Versuchspunkt mit dem schlechtesten Resultat gespiegelt und der Algorithmus bis zum Abbruch des Optimierungsverfahrens wiederholt. Die Versuchspunkte beschreiben dann eine schraubenförmige Bewegung um den Pfad des steilsten Anstiegs zum Maximum. Das Verfahren ist für die Variation zweier Parameter x_1 und x_2 in Abb. 3.12 veranschaulicht, wobei die Antwortgröße y durch Konturlinien angedeutet wird.

Eine besondere Stärke des Simplex-Verfahrens besteht darin, dass während der Optimierung weitere Parameter aufgenommen werden können, während bei vielen anderen

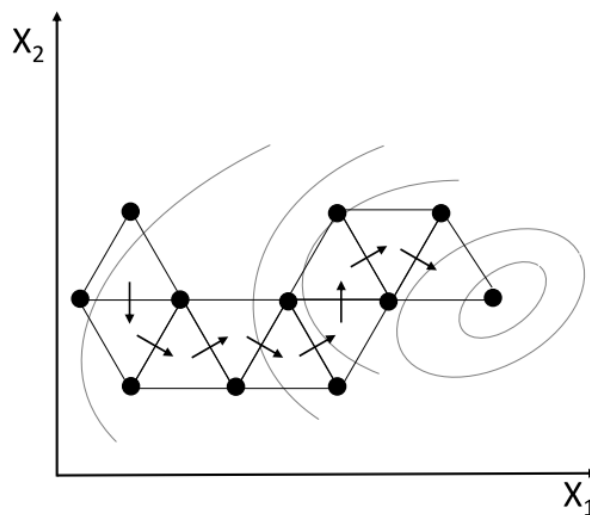


Abbildung 3.12 – Grafische Veranschaulichung des Simplex-Verfahrens: Durch Variation zweier Parameter soll das Optimum gefunden werden. Die Antwortgröße ist durch Höhenlinien im Diagramm dargestellt.

Verfahren ein Neustart des Optimierungsverfahrens erforderlich ist.

Simulierte Abkühlung

Idee Bei der *simulierten Abkühlung*, besser bekannt als *Simulated Annealing*, [115, 116] handelt es sich um ein stochastisches Optimierungsverfahren, das einem natürlichen Vorgang nachempfunden ist: Dem Abkühlen eines glühenden Festkörpers.[117]

Betrachtet man ein einzelnes Atom in einem glühenden Stück Metall, so schwingt dieses energisch um seinen Platz im Kristallgitter. Dabei kann es Energie an benachbarte Stoßpartner abgeben oder von diesen Energie aufnehmen. Wird nun die Wärme langsam aus dem Festkörper abgeführt, so sinkt die Gesamtenergie des Systems; die Wahrscheinlichkeit, dass besagtes Atom an Energie gewinnt, sinkt gegenüber der Wahrscheinlichkeit, eigene Energie an die umgebenden Atome abzugeben. Wenig ausgeprägte Minima können somit über einen großen Temperaturbereich hinweg wieder verlassen werden, während stark ausgeprägte Minima schon früh den Verlauf der Optimierung bestimmen können.

Mathematische Beschreibung Mathematisch lässt sich dieser Vorgang gemäß der statistischen Thermodynamik beschreiben: Die Wahrscheinlichkeit $p(E_j)$, im Festkörper ein Metallatom mit einer definierten Energie E_j vorzufinden, ist exponentiell abhängig von der Energie E_j und der vorherrschenden Temperatur T :

$$p(E_j) \sim e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \quad (3.43)$$

Die Wahrscheinlichkeit $p(E_j)$ ist zudem von der Differenz zwischen der Energie E_j und der Energie des Grundzustandes E_0 abhängig:

$$p(E_j) \sim e^{-\frac{E_j - E_0}{k_B T}} \quad (3.44)$$

Demnach sinkt die Wahrscheinlichkeit, das betrachtete Atom in einem angeregten Zustand vorzufinden, mit sinkender Temperatur. Umgekehrtes gilt für das Erreichen des Grundzustandes, welcher dem gesuchten, globalem Minimum entspricht.

Optimierungsverfahren Bei stochastischen Optimierungsverfahren ist es generell üblich, die Optimierungsaufgabe als ein Minimierungsproblem zu formulieren. Für die entsprechend definierte Antwortgröße y soll das globale Minimum gefunden werden.

Durch die Variation von n Parametern soll eine Antwortgröße y optimiert werden. Hierfür wird ein Startsystem gewählt und die Antwortgröße y_1 bestimmt. Anschließend wird das Startsystem abgewandelt, indem beispielsweise die Einstellung eines der n Parameter zufällig verändert wird. Durch Vermessen des neuen Systems wird das zweite Versuchsergebnis y_2 erhalten. Der Vergleich der beiden Messergebnisse entscheidet zusammen mit dem Zufall darüber, ob das neue System als neuer Ausgangspunkt die Rolle des Startsystems übernehmen soll:

1. Das neue System erzielt ein besseres Ergebnis als das Ausgangssystem ($y_2 < y_1$): In diesem Fall wird das neue System als neuer Ausgangspunkt gewählt.
2. Das neue System erzielt ein schlechteres Ergebnis als das Ausgangssystem ($y_2 > y_1$): Dann wird das neue System nur mit folgender Wahrscheinlichkeit p_n als neuer Ausgangspunkt gewählt:

$$p_n = e^{-\frac{y_2 - y_1}{T_s}} \quad (3.45)$$

In der Anfangsphase der Optimierung werden demnach Erfolg versprechende Pfade häufig verlassen, um energetisch hohe, lokale Minima zu umgehen. Wird die simulierte Temperatur T_s ausreichend langsam reduziert, so können auch niedrige Minima auf Dauer gemieden werden, und die Wahrscheinlichkeit, das globale Minimum zu finden, wird weiter erhöht. Die Herausforderung liegt darin, eine geeignete Starttemperatur und Abkühlrate zu wählen. Je geringer die Abkühlrate, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, eine gute Lösung zu finden; dies wird durch eine langsamere Konvergenz des Optimierungsverfahrens und damit mit einem erhöhten Versuchsaufwand erkauft.[118]

Bei der simulierten Abkühlung handelt es sich um ein sequentielles Optimierungsverfahren. Durch die Wahl mehrerer Startpunkte können jedoch mehrere Lösungswege zeitlich parallel beschritten werden; ein Prinzip, das unter anderem bei der Optimierung heterogener Katalysatoren bereits erfolgreich praktiziert wurde. [119, 120]

3.3.2 Parallele Optimierung mehrerer Zielgrößen

Zielwertfunktionen

In einigen Fällen sollen mehrere Zielgrößen parallel optimiert werden. So sollte beispielsweise ein Edelmetall-Katalysator neben einer hohen Aktivität auch eine hohe Langzeitstabilität und eine geringe Metallbeladung vorweisen. Selten können die Zielgrößen unabhängig

voneinander optimiert werden; viel eher muss ein Kompromiss gefunden werden, indem ein Qualitätsmerkmal zu Lasten eines anderen verbessert wird. [121]

Eine gängige Lösung dieses Problems besteht darin, die einzelnen Antwortgrößen zu einer einzigen, übergeordneten Größe zusammenzufassen. Häufig geschieht dies über eine gewichtete Summe, bei denen der Einfluss der einzelnen Antwortgrößen y_i auf den Optimierungsprozess über Koeffizienten c_i kontrolliert wird: [122]

$$y = \sum_{i=1}^n c_i y_i \quad (3.46)$$

Je nach Situation können auch komplexere Funktionen aufgestellt werden. Ein wesentliches Problem beim Einsatz von Zielwertfunktionen besteht in der Frage, wie die einzelnen Antwortgrößen zueinander gewichtet werden sollen. Dies lässt sich jedoch allenfalls dann optimal beantworten, wenn die Lösung des Problems bereits bekannt ist. Ungeeignete Zielwertfunktionen führen bei der Optimierung dazu, dass der Parameter-Raum an ungünstigen Stellen durchsucht wird.

Pareto-Kriterium

Vorgehen Anstatt aus allen Antwortgrößen eine einzige Zielgröße zu berechnen, können die Versuchsergebnisse in ihren einzelnen Antwortgrößen grob verglichen werden. Hierfür werden die einzelnen Ergebnisse in ein Koordinatensystem eingetragen und die Lage der Datenpunkte zueinander verglichen. [123] Die Elemente, welche die besten Ergebnisse erzielen, bilden in diesem Diagramm die Pareto-Grenze. [124, 125]

Das Vorgehen soll anhand eines Beispiels erläutert werden: Vierzehn Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Aktivität und ihrer thermischen Belastbarkeit untersucht. Die Aktivität wird durch die Temperatur ausgedrückt, bei welcher ein Umsatz von 25 % erzielt wird. Diese Größe soll entsprechend minimiert werden. Die Stabilität R_A wird anhand des Quotienten aus Aktivität nach und Aktivität vor thermischer Belastung beurteilt. Beträgt dieser Wert Eins, so ist der Katalysator resistent gegen eine entsprechende Belastung. Daher soll R_A maximiert werden; für die Optimierung ist daher ein zu minimierender Ausdruck zu wählen (in diesem Fall wurde $1 - R_A$ berechnet).

Die Ergebnisse der Katalyseversuche sind in Abb. 3.13 gezeigt. Datenpunkte in der Nähe des Ursprungs beschreiben die besten Ergebnisse. Offensichtlich besteht keine starke Korrelation zwischen Aktivität und thermischer Beständigkeit, denn die Datenpunkte

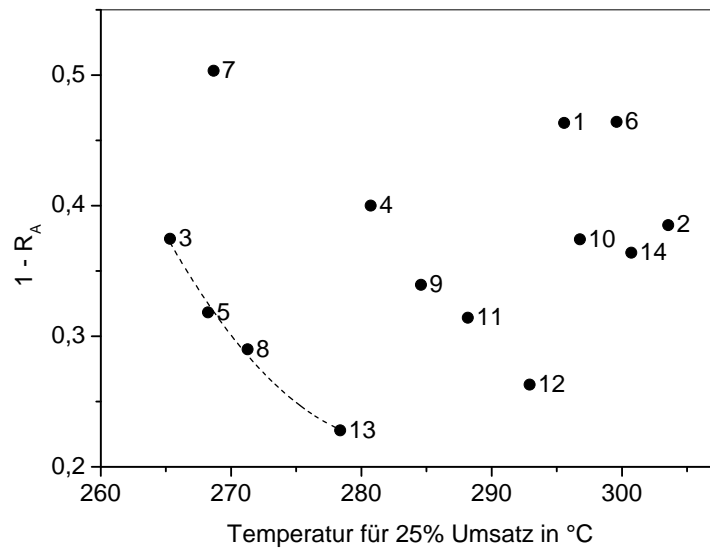


Abbildung 3.13 – Grafische Darstellung der Pareto-Grenze: Die beiden betrachteten Antwortgrößen, deren Werte es zu minimieren gilt, sind gegeneinander aufgetragen.

streuen über den gesamten Diagrammbereich. Die Proben 3, 5 und 8 beschreiben Katalysatoren mit hoher Aktivität und Stabilität, während die Katalysatoren 7 und 13 belegen, dass die Verbesserung einer Eigenschaft nicht zu Fortschritten hinsichtlich des zweiten Kriteriums führen muss. Die Präparate 1 und 6 weisen neben einer niedrigen Aktivität auch eine geringe Stabilität auf, und ihre Datenpunkte liegen fernab des Ursprungs. Die besten Ergebnisse bilden dagegen die *Pareto-Grenze*, welche als Polynom zweiten Grades angedeutet ist.

Dominanz und Rang Um die Katalysatoren zu bewerten, wird für jedes Präparat die Dominanz ermittelt: Ein Katalysator dominiert einen anderen, wenn er für alle Antwortgrößen ein besseres Ergebnis erzielt. So dominiert das Präparat 13 alle anderen Kontakte außer die Proben 3, 5, 7 und 8, welche zwar eine geringere Beständigkeit, dafür jedoch eine höhere Aktivität vorweisen.

Die Dominanz eines Präparats bestimmt zugleich dessen Rang, welcher die Qualität des Katalysators bewertet. Hier bestehen zwei Interpretationsmöglichkeiten:

1. Je mehr Präparate ein Katalysator dominiert, desto besser (niedriger) ist auch der Rang, der dem Präparat zukommt.
2. Je weniger Katalysatoren das Präparat dominieren, desto besser ist der Rang.

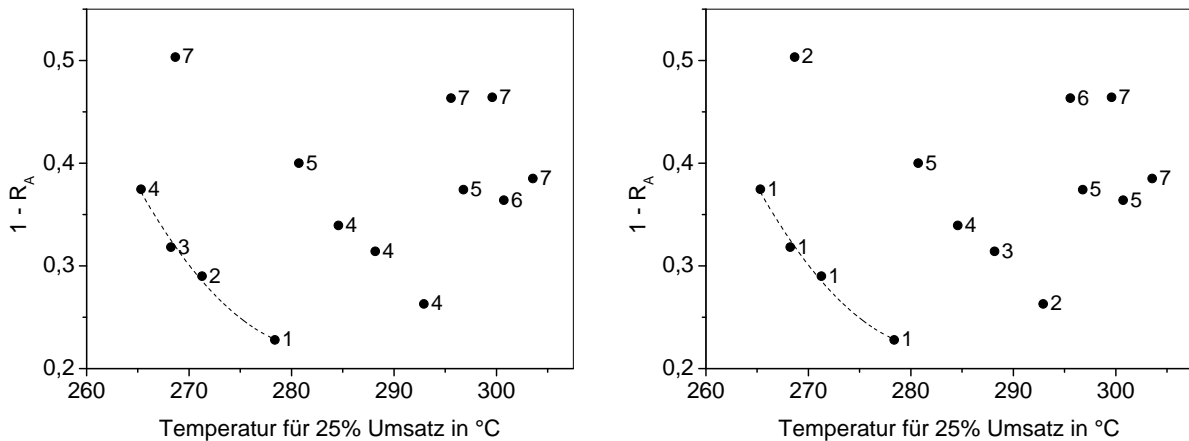


Abbildung 3.14 – Gezeigt sind die von den Präparaten gemäß des Pareto-Kriteriums erzielten Ränge. Links: Der Rang hängt von der Anzahl an dominierten Proben ab. Rechts: Der Rang leitet sich von der Anzahl an Präparaten ab, welche die betrachtete Probe dominieren.

Wie aus Abb. 3.14 hervorgeht, führen die beiden Varianten zu deutlich unterschiedlichen Bewertungen der Versuchsergebnisse: Eine Beurteilung nach der Anzahl dominierter Katalysatoren führt bereits entlang der Pareto-Grenze zu deutlich unterschiedlichen Bewertungen: Vor allem erhält Präparat 7 den schlechtestmöglichen Rang, da es trotz einer hohen Aktivität keinen anderen Katalysator hinsichtlich der Stabilität zu übertreffen vermag. Somit verläuft die Optimierung zwar zielstrebig, doch die Gefahr, in einem lokalen Minimum zu enden, ist entsprechend hoch.

Aus diesem Grund wird man in aller Regel den zweiten Weg beschreiten: In diesem Fall erzielen alle Elemente der Pareto-Grenze die bestmögliche Platzierung, und auch dem Präparat 7 wird ein guter Rang zugesprochen: Die Optimierung verläuft entlang einer ausgedehnten Front, weswegen lokale Minima leicht umgangen werden können. [126]

Beide Interpretationen des *Pareto-Rankings* führen zu schlechten Bewertungen der Präparate, welche abseits der Pareto-Grenze liegen. Obwohl dieses Verhalten gewünscht ist, kann dies bei der Suche nach dem globalen Minimum hinderlich sein, da zunächst wenig aussichtsreiche Lösungsansätze rasch verworfen werden. Aus diesem Grund können auf die erzielten Ränge Strafpunkte addiert werden, deren Höhe von Anzahl und Distanz anderer Datenpunkte im Diagramm abhängen. [127] Dies ermöglicht zwar eine höher aufgelöste Klassifizierung der einzelnen Präparate, kann jedoch – da die Berechnung der Strafpunkte letztlich willkürlich erfolgt – auch zu massiven Verzerrungen führen, wodurch der Optimierungsprozess in schweren Fällen chaotisches Verhalten zeigen kann.

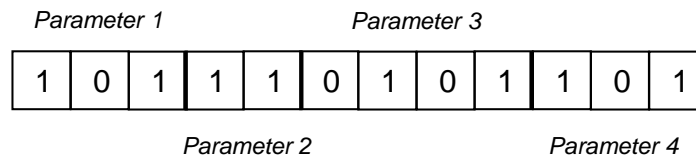
3.3.3 Genetischer Algorithmus

Idee, Ausgangssituation und Codierung

Der genetische Algorithmus [128] orientiert sich an den Prinzipien der Evolutionstheorie: Die Fähigkeit eines Individuums, Nahrung zu finden, Fressfeinden zu entkommen und sich weiter fortzupflanzen, ist – in grober Näherung – von seinem genetischen Material abhängig.

Bei einem genetischen Algorithmus wird jeder Versuchspunkt analog zur Genetik durch einen Code beschrieben. Die Versuchsergebnisse beschreiben die *Fitness* eines jeden Präparats, und legen fest, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Eigenschaften eines Präparats in die nächste Stufe der Optimierung übernommen werden.

Die Parameter-Einstellungen für jeden Einzelversuch werden für gewöhnlich als binärer Code beschrieben: Jeder Parameter wird durch einen Abschnitt in diesem Code repräsentiert. [126, 129] Dieses Vorgehen erlaubt zufällige Veränderungen der Katalysator-Eigenschaften und kommt daher auch bei anderen stochastischen Optimierungsverfahren zum Einsatz. Der Code für ein Präparat, bei dem vier Parameter variiert werden, könnte beispielsweise so aussehen:



Für den ersten Parameter stehen in diesem Fall acht, für den zweiten vier Einstellungen zur Verfügung. Durch Mehrfachbelegungen können bestimmte Einstellwerte gegenüber anderen bevorzugt werden.

Selektionsverfahren

Je besser die Eigenschaften eines Präparates sind, desto größer soll die Wahrscheinlichkeit sein, dass dieses Präparat einen Abkömmling für die nächste Generation stellt. [130, 131] Es wurden zahlreiche Selektionsalgorithmen entwickelt, deren Eigenarten den Verlauf und das Ergebnis der Optimierung entscheidend beeinflussen. Im Folgenden sollen zwei der Verfahren knapp besprochen werden.

Als einer der ersten Selektionsalgorithmen kam das *Monte-Carlo-Rad* zum Einsatz: [132] Anhand der ermittelten *Fitness-Werte* wird für jeden Katalysator eine Wahrscheinlichkeit

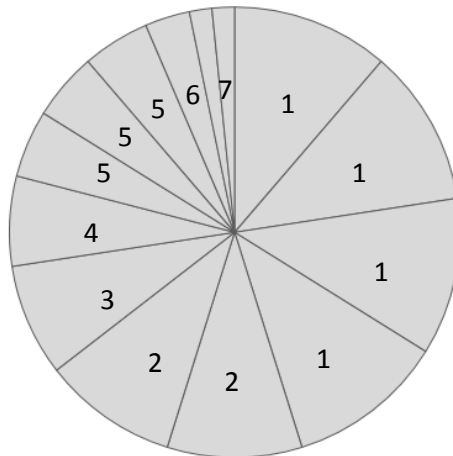


Abbildung 3.15 – Monte-Carlo-Rad für das in Abb. 3.13 gezeigte Beispiel: Je besser der Rang, desto größer ist die Fläche des jeweiligen Präparates auf dem Monte-Carlo-Rad, und die Wahrscheinlichkeit, dass es für die Reproduktion ausgewählt wird, ist entsprechend erhöht.

berechnet, für die Fortpflanzung ausgewählt zu werden. Die Summe dieser Wahrscheinlichkeiten beträgt Eins. Die einzelnen Wahrscheinlichkeiten werden kumulativ aufsummiert, anschließend wird eine Zufallszahl generiert: Das Element, dessen Wertebereich die Zufallszahl enthält, wird für die Fortpflanzung selektiert. Man kann sich diesen Vorgang als das Drehen eines Glücksrades vorstellen, was diesem Algorithmus seinen Namen einbrachte. Ein mögliches Monte-Carlo-Rad für das in Abb. 3.13 (rechtes Diagramm) beschriebene Szenario zeigt Abb. 3.15: Je besser der erzielte Rang, desto größer ist die Fläche auf dem Monte-Carlo-Rad, und desto eher wird das jeweilige Präparat für die Fortpflanzung ausgewählt.

Die große Schwäche des Monte-Carlo-Rades besteht in der starken Gewichtung der Fitness-Werte, welche – wie weiter oben dargelegt – die Qualität der Präparate nur grob beschreiben. Aus diesem Grund hat dieses Selektionsverfahren erheblich an Bedeutung verloren.

Ein trotz seiner Einfachheit bewehrter Selektionsalgorithmus ist dagegen das *Turnierverfahren*: [133] Hierfür werden n Proben zufällig bestimmt und in ihren Fitness-Werten miteinander verglichen; das beste Präparat geht als Sieger des Turniers hervor und wird für die Fortpflanzung berücksichtigt. [134, 135] Die Anzahl der Turniere entspricht der Anzahl an gewünschten Individuen für die nächste Generation.

Für das Turnier-Verfahren existieren zahlreiche Variationsmöglichkeiten: So können die

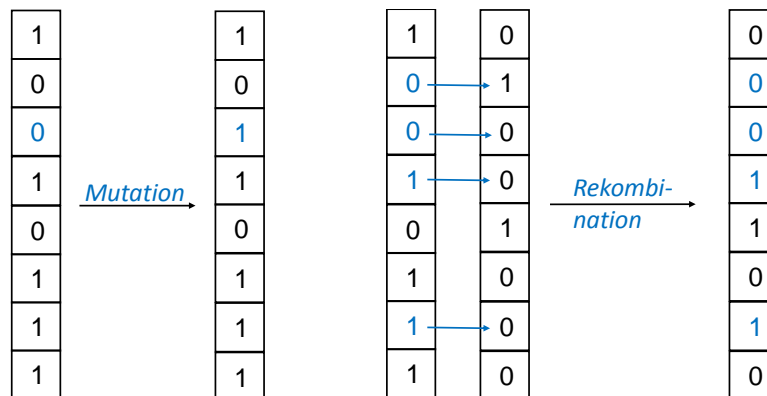


Abbildung 3.16 – Mutation (links) und Rekombination (rechts) sind die beiden wichtigsten Operationen bei der Bildung der nächsten Generation.

Platzierungen mit Wahrscheinlichkeiten für eine Fortpflanzung belegt werden, so dass der Tuniersieger nicht zwangsläufig selektiert wird. [136] Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, die Eigenschaften schlechter Präparate in die nächste Generation mit zu übernehmen.

Mutation und Rekombination

Die Individuen für die nächste Generation können durch *Mutation* und *Rekombination* aus den codierten Parameter-Einstellungen der selektierten Präparate generiert werden. Bei der Mutation wird der Code eines Individuums an zufällig bestimmten Stellen verändert, während an der Rekombination zwei Individuen beteiligt sind: Der Code des einen Präparates wird an zufälligen Positionen in mehrere Fragmente geteilt, welche die Sequenz des anderen Präparates überschreiben. Dieses Vorgehen ist dem Crossover aus der Genetik nachempfunden.

Ein wichtiger Aspekt bei der Planung eines genetischen Algorithmus ist das Verhältnis zwischen Mutations- und Rekombinationsprozessen. [137] Zumeist werden die Rekombinationsschritte in ihrer Anzahl überwiegen, und in einigen Fällen wird auf die Mutation vollständig verzichtet. [138, 139]

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

4 Versuchsreaktoren und Parallelsynthese

4.1 Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlagen

4.1.1 Parallelreaktor



Aufbau und Funktionsweise

Um die katalytische Aktivität der zahlreichen Präparate untersuchen zu können, wurde seitens der Wacker Chemie AG ein Parallelreaktorsystem bereit gestellt. Dieser ermöglicht den zeitgleichen Betrieb von 16 Reaktoren unter identischen Reaktionsbedingungen. Das Prinzip der Versuchsanlage ist in Abb. 4.1 für vier Reaktoren veranschaulicht.

Über Massenflussregler können Gasgemische aus Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und

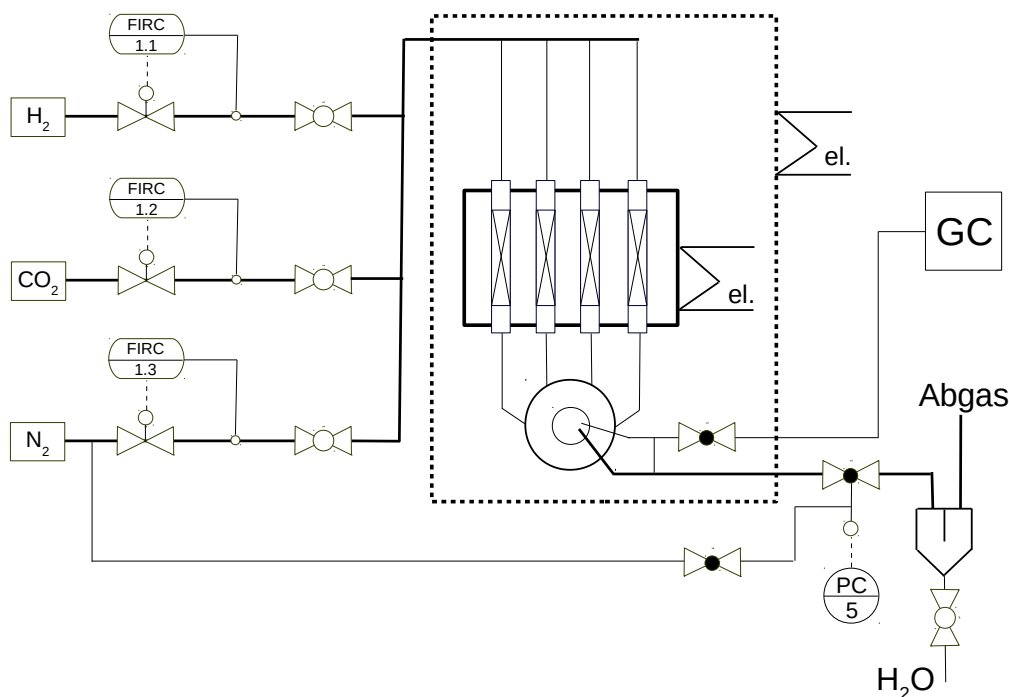


Abbildung 4.1 – Fließbild des Parallelreaktorsystems.

Stickstoff bereitet werden, welche durch einen Gasteiler über Kapillarrohre in sechszehn gleiche Gasströme geteilt werden. Die Kapillarröhrchen münden in Metallschienen, welche auf den Reaktorblock aufgeschraubt werden (vgl. Abb. 4.2). Die einzelnen Reaktoren werden in den beheizbaren Reaktorblock eingebaut, ein gasdichter Verschluss wird durch Graphitlinsen sichergestellt. Der Reaktorblock ist schichtweise aus Metallplatten zusammengesetzt: Die Reaktoren werden in entsprechenden Bohrungen in Edelstahlplatten eingeführt, während die Beheizung des Blocks durch Kupferplatten erfolgt, welche mit Heizpatronen bestückt sind. Dieser Aufbau soll eine homogene Wärmeverteilung im gesamten Reaktorblock sicherstellen.

Die Produktgasströme werden zu einem Multipositionsventil geführt. Der jeweils selektierte Strom wird für die Analyse zum Prozess-Gaschromatographen geführt, während die nicht ausgewählten Ströme zum Abgasstrom zusammengefasst werden. Analyse- und Abgasstrom sind miteinander verbunden, um den Druck des selektierten Stroms weiterhin regulieren zu können. Um eine Durchmischung beider Ströme zu unterbinden, wird der Analysestrom zum Gaschromatographen mit einem Nadelventil gedrosselt: Ein Teil des zu analysierenden Produktgases fließt somit in den Abgasstrom.

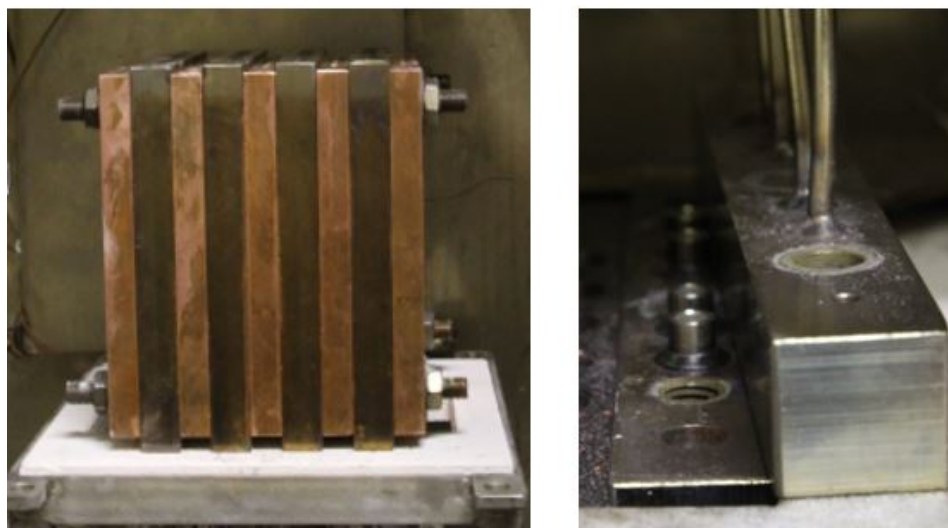


Abbildung 4.2 – Links:Reaktorblock des Parallelreaktorsystems. Die Kupferplatten dienen der Beheizung, die Edelstahlplatten tragen die Reaktoren. Rechts: Die Gasversorgung erfolgt über Metallschienen, welche auf die Edelstahlplatten aufgeschraubt werden. Der gasdichte Abschluss der Reaktoren erfolgt durch Graphitringe.

Um Wasserkondensation in den Produktgaslinien zu unterbinden, befindet sich ein Großteil des Aufbaus in einem Trockenschrank. Alle Leitungen, welche Produktgas außerhalb des Trockenschrankes führen, werden elektronisch beheizt.

Der Reaktordruck wird durch ein computergesteuertes Nadelventil reguliert, welches die Flussrate des Abgasstromes kontrolliert. Der Abgasstrom wird schließlich mittels eines Wasserabscheiders entwässert und abgeführt. Da der Drucksensor aus technischen Gründen nicht beheizt werden kann, trat zunächst Wasserkondensation in der Leitung zum Drucksensor auf, welche deutliche Druckschwankungen nach sich zog. Dies führte zu einer erheblichen Streuung der Messergebnisse und zu zahlreichen Ausreißern in den Messdaten. Durch Spülen der betroffenen Leitung mit vorgeheiztem Stickstoff konnte die Güte der Messergebnisse erheblich verbessert werden.

Die Analyse eines Gasstroms dauert fünf Minuten, damit ergibt sich eine Dauer von achtzig Minuten für die Vermessung aller Reaktoren. In der Regel wurden pro Reaktor und Reaktionstemperatur drei bis fünf Messungen durchgeführt, um die Versuchsstreuung zu ermitteln. Dabei wurden die Reaktoren stets sequentiell angesteuert. Die Auswertung der Messdaten erfolgte durch ein Excel-Makro.

4.1.2 Einzeltestanlage



Motivation

Die Einzeltestanlage dient der Untersuchung der Katalysator-Aktivität unter realitätsnahen Bedingungen. Sie wurde ursprünglich mit der Absicht aufgebaut, interessante Katalysatoren aus den Screening-Experimenten genauer zu untersuchen. Zudem sollten Fragen zur Reaktionsführung über Experimente an der Einzeltestanlage geklärt werden. Darüber hinaus sollte die Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren durch Versuche an der Anlage gestützt werden.

Aufbau und Funktionsweise

Das Fließbild für die Einzeltestanlage ist in Abb. 4.3 gezeigt. Über programmierbare Massenflussregler werden Gasmischungen aus Wasserstoff, Kohlendioxid und Helium bereitet, welche durch einen U-Rohr-Reaktor geleitet werden. Der metallische Reaktor ist innenseitig mit Quarzglas beschichtet und wird in einen Klappofen eingebracht.

Der Produktgasstrom wird an einem Druckdom gestaut, um den Reaktordruck aufzubauen. Dieser wird mit Stickstoff durch Anlegen eines Gegendruckes am Druckdom eingestellt. Nach Passieren des Doms wird das Produktgas auf Raumdruck entspannt, im Wasserabscheider entfeuchtet und schließlich IR-spektroskopisch auf seine Zusammensetzung untersucht.

4.2 Konzeptionierung der Parallelpräparation heterogener Katalysatoren

4.2.1 Einführung

Ein Schlüsselaspekt dieser Arbeit bestand darin, eine große Zahl verschiedener Katalysatoren unter realistischen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Unterschiedliche Trägermaterialien sollten getestet, verschiedene Präparationsmethoden erprobt werden. Da die Aktivität eines Katalysators erheblich von den Präparationsbedingungen abhängt, sollten umfangreiche Parameterstudien durchgeführt werden, um die Synthese zu optimieren und eine grobe Modellierung zu ermöglichen.

Ein solches Vorgehen stellt große Anforderungen an die Katalysator-Präparation: Einerseits müssen zahlreiche Proben in kurzer Zeit hergestellt werden, andererseits muss die Synthese selbst reproduzierbar sein, sollen zuverlässige Ergebnisse erhalten werden.

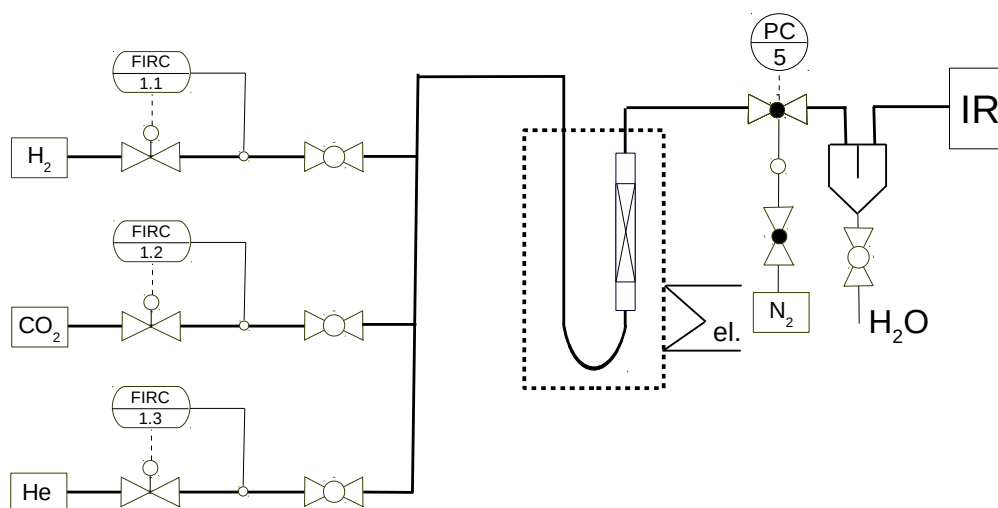


Abbildung 4.3 – Fließbild des Einzeltestreaktors.

Bei dem Aufbau der Parallelsynthese lag das Augenmerk auf industriell relevante Verfahren: Neben verschiedenen Imprägniermethoden für Trägerkatalysatoren mäßiger Beladung musste auch eine Methode für die Präparation hoch beladener Vollkatalysatoren adaptiert werden. Die in der Parallelpräparation schlussendlich angewandten Methoden sollen im Folgenden näher beleuchtet werden, mit besonderem Blick auf die praktische Umsetzung und Bedeutung.

Für die Reaktionstests wurden pulverförmige Katalysatoren mit einer Korngrößenfraktion von 100–300 μm eingesetzt, um Limitierungen durch Porendiffusion sowie Flugstäube zu vermeiden. Unmittelbar vor den Methanisierungs-Experimenten wurden die Katalysatoren mit 50 % Wasserstoff in Stickstoff bei 450 °C aktiviert.

4.2.2 Imprägnierverfahren und kontrollierte Fällung

Kapillarimprägnierung

Die Kapillarimpägnierung – auch bekannt als Incipient Wetness Impregnation – gehört zu den wichtigsten Präparationsmethoden. Zu dem feinkörnigen Trägermaterial wird Salzlösung gegeben, bis die Poren des Trägers vollständig gefüllt sind. Nach Zugabe der Lösung erscheint der Träger weiterhin trocken. Die großen Vorteile dieses Verfahrens liegen darin, dass die Salze quantitativ auf den Träger abgeschieden werden und die Beladung direkt berechnet werden kann, sowie in einer gleichmäßigeren Verteilung des Vorläufers auf dem Träger.

In Hinsicht auf eine zeiteffiziente Präparation höher beladener Katalysatoren bringt die Kapillarimprägnierung jedoch auch einige empfindliche Nachteile mit sich:

1. Die Beladung wird durch die Löslichkeit des Metallsalzes limitiert, weswegen höhere Beladungen nur durch mehrfache Imprägnierung erzielt werden können. Für gewöhnlich müssen die Katalysatoren nach jeder Imprägnierung calciniert werden, was den zeitlichen Aufwand deutlich erhöht.
2. Bei Mehrfachimprägnierungen sinkt das Porenvolumen mit fortschreitender Zahl der Imprägnierung.
3. Die einzustellende Salzkonzentration der Lösung ist nicht nur vom Porenvolumen abhängig, sondern auch von der angestrebten Beladung. Zumeist muss für jeden

einzelnen Katalysator einer Versuchreihe eine Stammlösung angesetzt werden. Entsprechend zeitaufwendig gestaltet sich die Vorbereitung und der experimentelle Aufwand insgesamt.

4. Das Volumen der Stammlösungen ist – bedingt durch die Volumina sinnvoll verwendbarer Maßkolben – zumeist deutlich größer, als das für die Präparation benötigte Volumen. Da die Salzkonzentration im Allgemeinen sehr hoch ist, bedeutet dies einen erhebliche Materialverbrauch.

Für jedes Trägermaterial wurde einmalig die Menge an Wasser bestimmt, welche nötig ist, um den Träger vollständig zu imprägnieren. Der Punkt, bei dem der Träger zwar vollständig imprägniert ist, aber dennoch weiterhin trocken erscheint, erwies sich als schwer einstellbar (Genauigkeit: Etwa 10 μ l) und wenig reproduzierbar. Daher wurde stets ein geringer Überschuss an Lösung gewählt und somit das Zwischenkornvolumen geringfügig aufgefüllt, was unter anderem an einer partiellen Agglomeration des Trägers zu erkennen war. Nach Zugabe der Lösung wurden die feuchten Pulver mit einem Vortexschüttler durchmischt und das imprägnierte Pulver im Trockenschrank getrocknet. Bei Mehrfachimprägnierungen wurde die Abnahme des Porenvolumens aus praktischen Gründen ignoriert.

Während der hier beschriebenen Arbeiten entwickelte sich die Kapillarimprägnierung zu der wichtigsten Präparationsmethode, was die Untersuchung von Präparationsparametern und die Synthese von Referenzkatalysatoren anbelangte. Zudem wurde sie auch für ein großes Promotorenscreening eingesetzt. Insgesamt können durch Kapillarimprägnierung zahlreiche Katalysatoren innerhalb kurzer Zeit hergestellt werden. Dies setzt jedoch eine umsichtige Planung und eine aufwendige Vorbereitung voraus.

Diffusionsimprägnierung

Bei der Diffusionsimprägnierung wird der Träger in einer Lösung der zu imprägnierenden Salze suspendiert und anschließend das Lösemittel verdampft. Dieses Verfahren ist aus mehreren Gründen besonders einfach durchzuführen:

1. Im Gegensatz zu anderen Imprägnierverfahren ist die Konzentration der Salzlösung frei wählbar, da das Porenvolumen des Trägers nicht beachtet werden muss. Die benötigten Salzmengen können direkt eingewogen und in Wasser gelöst werden, das aufwendige Ansetzen von Stammlösungen entfällt.

2. Die in einem Imprägnierschritt erzielbare Beladung ist deutlich höher als bei anderen Imprägnierverfahren, welche in diesem Punkt durch das Porenvolumen des Trägers und die Löslichkeit des entsprechenden Salzes limitiert sind.
3. Die Diffusionsimprägnierung kann vergleichsweise schnell vorbereitet und durchgeführt werden, wodurch in kurzer Zeit eine große Anzahl an Katalysatoren präpariert werden kann.

Die Nachteile der Diffusionsimprägnierung bestehen darin, dass ein Teil der zu imprägnierenden Komponenten abseits des Trägers auskristallisiert. Zudem ist eine homogene Verteilung der Komponenten auf dem Trägermaterial schwer zu erreichen: Die Trägerschüttung trocknet unterschiedlich schnell, weswegen sich gegen Ende der Trocknung oft Konzentrationsgradienten ausbilden.

Das Verfahren wurde wie folgt für die Parallelsynthese adaptiert: Als Imprägniergefäß wurden flache Prozellanschalen eingesetzt, welche das Verdampfen des Wassers erleichtern; die breitflächige Verteilung des Trägers führt zu einer gleichmäßigeren Trocknung, wodurch Konzentrationsschwankungen verringert werden. Die Imprägnierung wird auf einem beheizten Plattformschüttler bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes der Lösung vollzogen. Sobald der Träger trocken erscheint, wird das Rohmaterial im Trockenschrank fertig getrocknet und anschließend calciniert.

Die Diffusionsimprägnierung wurde in erster Linie angewandt, um unterschiedliche Kombinationen aus Aktivkomponenten und Promotoren zu testen. Die hierfür nötigen Katalysatoren konnten dieswegs schnell präpariert werden. Für Parameterstudien und die Präparation von Referenzkatalysatoren wurde das Verfahren wegen oben genannter Nachteile nicht angewandt. Dennoch lieferten durch Diffusionsimprägnierung präparierte Katalysatoren zuverlässiges Datenmaterial, was aus dem Vergleich mit anderweitig imprägnierten Katalysatoren deutlich wurde.

Tauchimprägnierung

Bei der Tauchimprägnierung wird der Träger in einer Lösung des Metallvorläufers aufgeschlämmt und nach einer bestimmten Kontaktzeit wieder von der Lösung getrennt. Die Menge des imprägnierten Metallsalzes ist abhängig vom Porenvolumen des Trägers und der Konzentration der Metallionen in der Lösung. Damit ist die Tauchimprägnierung der Kapillarimprägnierung sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied ist, dass die

Menge an aufgenommener Lösung – und damit die Beladung – nur geschätzt, aber nicht abschließend kontrolliert werden kann: Neben den Poren wird auch ein Teil des Zwischenkornvolumens aufgefüllt, und Adsorptionsprozesse können ebenfalls eine Abweichung vom berechneten Wert hervorrufen.

Dieses Verfahren bietet sich vor allem für die Imprägnierung von Formkörpern an. Eine Kapillarimprägnierung wäre in diesem Fall schwer durchführbar, und die Diffusionsimprägnierung ließe eine stark inhomogene Verteilung des Metallsalzes erwarten: Durch das Verdampfen des Wassers steigt die Salzkonzentration rasch an, während der Konzentrationsausgleich in den Poren diffusionslimitiert ist.

Die Tauchimprägnierung wurde auch für die Präparation größerer Katalysatormengen (ab ca. 10 g) eingesetzt: Hierfür wurde der Träger in einem Filtertiegel in der Salzlösung aufgeschlämmt und die Lösung nach einer bestimmten Zeit abgezogen.

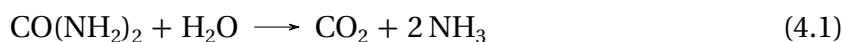
Insgesamt wurde die Tauchimprägnierung nur in wenigen Einzelfällen eingesetzt, da sie gegenüber den anderen beiden Imprägnierverfahren nur Nachteile mit sich bringt.

Kontrollierte Fällung

Bei der kontrollierten Fällung wird der Träger ebenfalls in einer Metallsalzlösung suspendiert, die Abscheidung des Salzes geschieht jedoch nicht durch Imprägnierung, sondern durch Fällen des Metallsalzes als schwer wasserlösliche Verbindung. Wird die Fällungsreaktion langsam durchgeführt, so bildet sich der Niederschlag bevorzugt in den Poren des Trägermaterials. Zumeist wird das Metallsalz als Hydroxid gefällt, was durch Zugabe einer Base (gelegentlich auch Säure) bewerkstelligt wird. Die Einstellung des pH-Wertes in den Poren des Trägers ist diffusionslimitiert, weswegen die Fällung langsam vollzogen werden muss.

Eine vollständig quantitative Fällung auf den Träger ist schwer zu erreichen, bei guter Prozessführung ist der Anteil an nicht geträgertem Präzipitat jedoch vernachlässigbar. Wird ein gesiebter Träger mit ausreichend hoher Partikelgröße eingesetzt, kann besagter Niederschlag leicht durch Dekantieren vom Präparat abgetrennt werden.

Eine elegante Methode, um den pH-Wert gleichmäßig und langsam zu erhöhen, besteht in der Thermolyse von Harnstoff in wässriger Lösung:



Bei diesem Verfahren verbleiben zudem keine Verunreinigungen durch schwer zersetzliche Fällungsmittel oder Verunreinigungen.

Alternativ können entsprechende Fällungsreagentien langsam in die Suspension dosiert werden, beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumcarbonat. Eine restlose Entfernung der metallischen Fremdionen gelingt jedoch nur durch ein aufwendiges Waschen des Rohproduktes.

Durch kontrollierte Fällung können hohe Metalldispersionen erreicht werden. Die Niederschläge erzeugen beim Calcinieren keine aggressiven Gase, welche Einfluss auf die Aktivkomponente und den Träger nehmen könnten. Die beim Imprägnieren häufig eingesetzten Nitrate erzeugen dagegen Stickoxide und wirken bei erhöhten Temperaturen stark oxidierend. Der Zeitaufwand ist jedoch aufgrund der langen Fällungsdauer erheblich, und die Produktionskapazität gegenüber den Imprägnierverfahren deutlich geringer.

Im Labor wurde das Verfahren durch Thermolyse von Harnstoff mit Hilfe eines beheizten Plattformschüttlers umgesetzt. Größere Ansätze können zudem am Rotationsverdampfer unter Normaldruck durchgeführt werden.

5 Parameterstudien zur Präparation von Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren

5.1 Motivation

Das Ziel der hier beschriebenen Versuche bestand darin, das Optimierungspotential gängiger Präparationsmethoden abzuschätzen und wichtige Syntheseparameter zu identifizieren. Auf diese Weise wurden die Kapillarimprägnierung und die Co-Fällung näher beleuchtet. Abschließend wurde der Einfluss der Calcinationsbedingungen auf imprägnierte und durch Fällungsadsorption erhaltene Katalysatoren evaluiert.

Die hier besprochenen Versuchspläne zielten darauf ab, eine größere Anzahl von Parametern mit wenigen Experimenten zu untersuchen. Signifikanzanalysen verlieren vor diesem Hintergrund an Bedeutung, während die Diskussion möglicher Wechselwirkungseffekte für eine sichere Auswertung der niedrig aufgelösten Pläne grundlegend ist.

5.2 Kapillarimprägnierung

Die Kapillarimprägnierung zählte während dieser Arbeit zu den wichtigsten Präparationsmethoden und sollte daher durch eine Parameter-Studie näher beleuchtet werden. Vor allem stellte sich die Frage, wie weit sich die Aktivität eines Katalysators allein durch Optimieren der Imprägnierbedingungen erhöhen ließe. Aus diesem Grund wurde ein teilfaktorieller, gesättigter Versuchsplan durchgeführt: Der Einfluss von sieben Parametern wurde mit nur acht Experimenten untersucht (2_{III}^{7-4} -Plan). Die Parameter und deren Einstellungen sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Bei der Imprägnierung wurde das Trägermaterial γ -Aluminiumoxid mit einem Volu-

Tabelle 5.1 – Parameter und Einstellungen für den Versuchsplan zur Kapillarimprägnierung.

Faktor	Parameter	+	–
A	Temperatur nach Imprägnierung in °C	60	20
B	Trocknungstemperatur in °C	180	120
C	Zwischenschritt	Calcinierung	Trocknung
D (ABC)	pH-Wert Salzlösung	4	2
E (AB)	Anzahl Imprägnierschritte	4	3
F (AC)	Zugabe Imprägnierlösung	zweistufig	einstufig
G (BC)	Mischen nach 30 min	ja	nein

men an Nickel(II)-nitratlösung versetzt, welches genau dem Porenvolumen des Trägers entsprach. Die Metallbeladung aller Präparate betrug 24 Ma.-%. Nach der Imprägnierung wurden die Präparate eine Stunde zum Trocknen an der Luft stehen gelassen, ehe die abschließende Trocknung im Trockenschrank vollzogen wurde. Die Calcinierung wurde bei 450 °C durchgeführt.

Die Temperatur für die milde Trocknung direkt nach der Imprägnierung wurde ebenso variiert wie die Trocknungstemperatur selbst (Parameter *A* und *B*). Da für das Erreichen der hohen Beladung mehrere Imprägnierschritte notwendig waren, stellte sich zudem die Frage, ob das Präparat nach jedem Schritt zu calcinieren oder lediglich zu trocknen sei. Die Anzahl der Imprägnierschritte wurde ebenfalls variiert; bei den Versuchen mit nur drei Schritten wurde eine höher konzentrierte Salzlösung eingesetzt. Auch der Einfluss des pH-Wertes der Imprägnierlösung wurde untersucht und mit Salpetersäure eingestellt.

Die Anzahl der Imprägnierschritte *E* könnte die Metalldispersion und damit die katalytische Aktivität der Präparate beeinflussen: Die im ersten Imprägnierschritt aufgebracht und immobilisierten Nickelnitrat-Kristalle können als Kristallisationskeime im nächsten Imprägnierschritt dienen. Erhöht man die Anzahl an Imprägnierschritten bei gleichzeitigem Senken der Salzkonzentration, so sollte die Anzahl an Kristallkeimen sinken und es sollten größere Kristalle entstehen, was wiederum mit einer geringeren Dispersion verbunden sein sollte.

Die Durchmischung der imprägnierten Pulver bereitete einige experimentellen Schwierigkeiten: Die Bildung von Klumpen erschwerte das Durchmischen der Ansätze, und nasse, an der Gefäßwand anhaftende Körnchen entzogen sich einer effektiven Durchmischung. Aus diesem Grund wurde bei einer Hälfte der Versuche die Imprägnierlösung in einem Schritt zum trockenen Trägermaterial zugegeben, bei den anderen Versuchen wurde

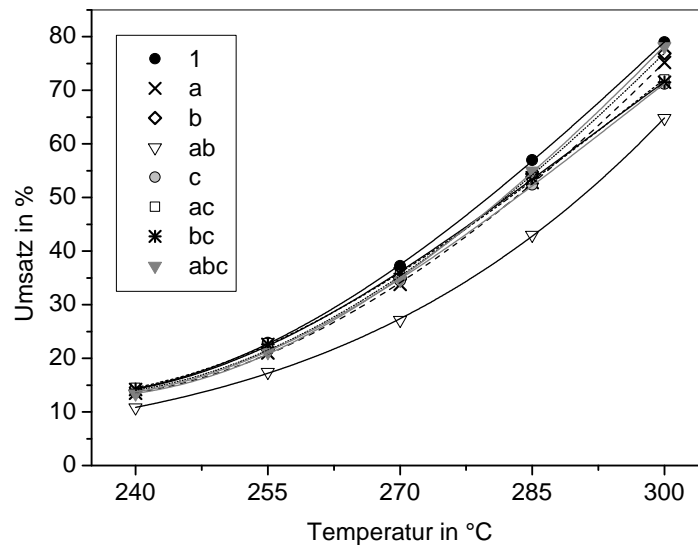


Abbildung 5.1 – Katalytische Aktivität der Präparate des Versuchsplans zur Kapillarimprägnierung: Die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen und die erhaltenen Kurven durch Polynome zweiten Grades genähert.

Bedingungen: Einzeltest-Reaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 35 l/gh Belastung mit Eduktgas, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 675 mg Korund (100 – 300 µm).

zunächst die Hälfte des Volumens zugesetzt, der angefeuchtete Träger bis zur Trockne durchmischt und die restliche Lösung zugesetzt. Bei einer anderen Hälfte der Versuche wurden die imprägnierten Pulver nach 30 min noch einmal durchmischt.

Die katalytische Aktivität der einzelnen Präparate zeigt Abb. 5.1. Die Katalysatoren zeigen eine mäßige Aktivität und unterscheiden sich trotz der umfangreichen Parameter-Variation wenig voneinander. Bei der Messkurve für die Probe *ab* könnte es sich um einen Ausreißer handeln, bedingt durch Fehler entweder bei der Präparation oder während der Messung. Der Versuch wurde nicht wiederholt, da die wichtigste Aussage des Experiments bereits klar zu erkennen war: Bei der Kapillarimprägnierung handelt es sich – zumindest das hier besprochene System betreffend – um eine ausgesprochen unempfindliche Methode. Folgeversuche könnten sich daher direkt mit speziellen Fragestellungen befassen, beispielsweise dem Einfluss organischer Liganden oder der Wahl des Nickel-Vorläufers.

Durch polynomische Näherung der Temperatur-Umsatzkurven konnten die Temperaturen geschätzt werden, bei denen ein Umsatz von 50 % erzielt wird. Über diese Werte kann die Aktivität der Katalysatoren direkt verglichen werden. Eine Auswertung des Versuchsplans basierend auf diesen Werten ergab – im Einklang mit den Katalyse-Ergebnissen –

keine als signifikant einstuftbaren Effekte, weswegen von einer weiteren Auswertung und Diskussion des Versuchsplans abgesehen wird.

Im Folgenden wurde davon ausgegangen, dass die Katalysatoren *1, abc, b* und *a* nicht in ihren katalytischen Eigenschaften unterscheiden und die geringfügigen Abweichungen durch zufällige Fehler während der Präparation und der Messung zu erklären sind. Aus diesen vier Temperatur-Umsatzkurven kann die Standardabweichung für $U^{-1}(0,5)$ berechnet werden; diese wurde als Schätzung der Versuchsstreuung für andere Katalyse-Experimente, bei denen die Präparation ebenfalls durch Imprägnierung erfolgte und die Tests an der Einzeltestanlage unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, herangezogen werden. Die Standardabweichung ergibt sich zu:

$$s = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^4 (\overline{U^{-1}}(0,25) - U_i^{-1}(0,25))^2} = \pm 1,26 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (5.1)$$

Eine analoge Schätzung des Fehlers für die temperaturabhängigen Umsätze wurde nicht durchgeführt: Es ist unklar, ob die Höhe der Fehler allein von der Temperatur, oder auch von der Höhe des erzielten Umsatzes abhängt.

5.3 Präparation hoch beladener Nickel-Katalysatoren durch Co-Fällung

5.3.1 Einführung, Vorversuche und Planung der Experimente

Bei den hier beschriebenen Experimenten wurden Nickel- und Aluminiumnitrat gemeinsam durch Zusatz einer basischen Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumcarbonat bei konstantem pH-Wert gefällt. Dieser muss für eine vollständige und gleichzeitige Präzipitation innerhalb eines geeigneten Bereiches liegen. Ist der pH-Wert zu niedrig, werden nicht alle Salze gefällt; ein zu hoher pH-Wert kann Phasenumwandlungen im gefällten Hydroxidgemisch bewirken, welche der katalytischen Aktivität zu- oder abträglich sein können, indem sie die Bildung von Mischphasen fördern oder diese erschweren [140]. Um einen geeigneten pH-Wert für die Copräzipitation von Aluminium- und Nickelhydroxid zu finden, wurden die Nitratsalze beider Metalle in wässriger Lösung vorgelegt und eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid und Natriumcarbonat mit konstanter Geschwindigkeit zugegeben, während der pH-Wert aufgezeichnet wurde. Die so erhaltene

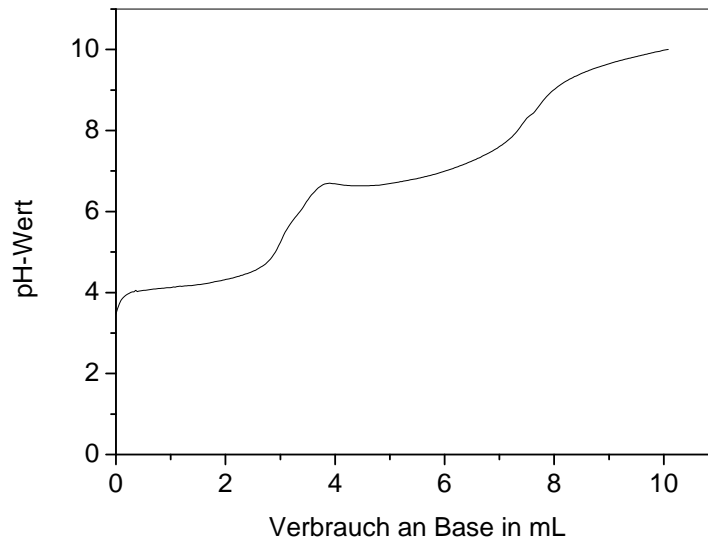


Abbildung 5.2 – Titration einer Lösung von Aluminium- und Nickel(II)-nitrat mit einer Lösung von Natriumcarbonat in Natronlauge. Der pH-Wert ist gegen den Verbrauch an Lauge aufgetragen.

Titrationsskurve, die in Abb. 5.2 zu sehen ist, zeigt die Fällung der einzelnen Komponenten sowie Phasenumwandlungen im Präzipitat an. Bei einem pH-Wert von vier ist ein erstes Plateau zu sehen, welches die Fällung des lewissauren Aluminiumnitrats beschreibt. Ein sichtbarer Niederschlag bildet sich jedoch erst am Ende des Bereichs; offensichtlich gehen der Präzipitation des Aluminiumhydroxids Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen voraus. Die Fällung von Nickel(II)-hydroxid erfolgt erst bei einem pH-Wert von knapp unter sieben, wo ein zweiter Bereich mit annähernd konstantem pH-Wert auftritt.

Die Titrationsskurve verdeutlicht, dass es beim Eintragen der Base in die vorgelegte Nitratlösung zu einer sequentiellen Fällung kommt. Weitere Besonderheiten sind jedoch nicht zu erkennen, weswegen für eine vollständige Fällung vermutlich ein pH-Wert von sieben bis zehn gewählt werden kann. Um die Bildung wasserlöslicher Aluminate definitiv ausschließen zu können, wurde dennoch zumeist ein pH-Wert kleiner acht gewählt.

Aus diesen Vorversuchen und den theoretischen Grundlagen der Co-Fällung ergibt sich bereits, dass es sich bei dieser Präparationsmethode um ein komplexes Verfahren handelt, welches von zahlreichen Parametern empfindlich beeinflusst werden kann. Wollte man den gesamten Prozess sorgfältig untersuchen, so wäre selbst nach Methoden der statistischen Versuchsplanung eine hohe Versuchszahl notwendig, um zumindest die wichtigen Haupteffekte zu identifizieren. Aus diesem Grund wurde die Präparation in drei

Arbeitsschritte unterteilt: Fällung, Alterung und Calcinierung. Durch folgende Strategie sollte einerseits die Versuchszahl gesenkt und andererseits die Aussagekraft der Ergebnisse erhöht werden:

1. Für jeden der drei Arbeitsschritte wurde ein Versuchsplan mit acht Versuchen durchgeführt. Offensichtlich wichtige Parameter, wie etwa der eingestellte pH-Wert, wurden noch nicht berücksichtigt.
2. Noch offene Fragen sollten durch Einzelversuche und einen weiteren Versuchsplan beantwortet werden.
3. Für jeden der drei Schritte wurde eine Plus- und eine Minus-Prozedur erstellt und ein 2^3 -Plan durchgeführt. So sollte geprüft werden, ob zwischen den einzelnen Schritten Wechselwirkungseffekte auftreten. Beispielsweise könnte der Einfluss der Alterungsbedingungen von der Fällungsprozedur abhängig sein.
4. Abschließend sollten die als wichtig erkannten Parameter aller Schritte in einem großen Versuchsplan untersucht werden.

Dieses Vorhaben konnte bis zum Ende der Arbeiten nicht abgeschlossen werden; die Ergebnisse der ersten Versuchspläne werden in den folgenden zwei Unterkapiteln dargelegt.

5.3.2 Fällungsbedingungen

Versuchsplan und Katalyse-Ergebnisse

Das gemeinsame Fällung der Metallsalze bildet die Grundlage für die Präparation eines funktionsfähigen Katalysators. Die Eigenschaften des erhaltenen Niederschlages hängen unter anderem vom pH-Wert der Lösung, der chemischen Natur aller beteiligten Komponenten, der Temperatur und den hydrodynamischen Verhältnissen im Fällungsgefäß ab.

Der Versuchsaufbau ist auf eine Fällung bei konstantem pH-Wert ausgerichtet: Im Fällungsgefäß wird Wasser vorgelegt, während unter kräftigem Rühren die Metallsalzlösung mit konstanter Geschwindigkeit eingetragen wird. Mit Hilfe eines Titrators wird der pH-Wert im Fällungsgefäß konstant gehalten, indem eine Lösung von Natriumcarbonat in Natronlauge zudosiert wird.

Tabelle 5.2 – Gewählte Parameter und ihre Einstellungen für den Versuchsplan zu den Fällungsbedingungen für die Co-Fällung von Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren.

Faktor	Parameter	+	–
A	Zusammensetzung Base (c(NaOH):c(Na ₂ CO ₃))	3:1	1:1
B	Dosierate in mL/min	6	1
C	konst. pH nach Fällung in min	30	10
D (ABC)	Rührgeschwindigkeit in rps	6	3
E (AB)	Wassermenge in Vorlage in mL	150	100

Nach der Fällung werden die erhaltenen Suspensionen für zwei Stunden bei 60 °C unter Konvektion gealtert. Die Niederschläge werden abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend über Nacht bei 120 °C getrocknet, ehe sie für drei Stunden bei 450 °C calciniert werden.

Die Einflüsse der Fällungsbedingungen auf die katalytische Aktivität wurden mittels eines 2_{III}^{5-2} -Plans untersucht: Es wurden acht Experimente durchgeführt, in deren Rahmen fünf Versuchsparameter variiert wurden. Die gewählten Parameter und ihre Einstellungen sind in Tab. 5.2 aufgeführt und sollen kurz erläutert werden.

Der Natronlauge wurde Natriumcarbonat zugesetzt, um durch dessen Pufferwirkung pH-Gradienten an der Eintropfstelle abzuschwächen. Durch Variation der Carbonatkonzentration wurde geprüft, ob diese die Aktivität des Katalysators beeinflusst. Die Dosierate *B* könnte vielfältigen Einfluss auf den Fällungsprozess nehmen und auch eine deutliche Wechselwirkung *BD* mit der Rührgeschwindigkeit eingehen. Nach der Zugabe der Salzlösung wurde der pH-Wert, welcher sich in Folge von Phasenumwandlungen geringfügig verändern kann, für eine bestimmte Zeit konstant gehalten. Die Variation dieses Zeitraums beschreibt Parameter *C*. Die Rührgeschwindigkeit *D* wurde als kritischer Parameter angesehen, es galt jedoch zu prüfen, ob er innerhalb der gewählten Einstellgrenzen weiterhin von größerer Bedeutung ist; bei beiden Rührgeschwindigkeiten wurden turbulente Strömungen in der Vorlage erhalten. Die Menge an Wasser, die sich zu Beginn in der Vorlage befindet, könnte die Hydrodynamik im Fällungsgefäß beeinflussen und daher von Bedeutung sein.

Die katalytische Aktivität der Katalysatoren ist in Abb. 5.3 dargestellt: Die erzielten Umsätze an Kohlenstoffdioxid sind gegen die Temperatur aufgetragen. Der Katalysator *abe* sticht durch seine hohe Aktivität im Bereich mittlerer bis höherer Temperaturen hervor, während die Präparate *bd* und *bc* nur mäßige Aktivität zeigen. Die übrigen Katalysatoren

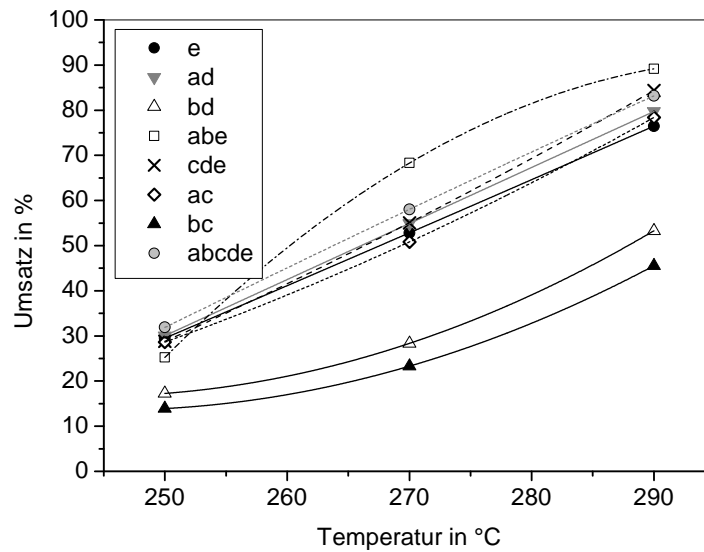


Abbildung 5.3 – Einfluss der Fällungsbedingungen auf die katalytische Aktivität der Präparate: Die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen und als Polynome zweiten Grades verdeutlicht.

Bedingungen: Parallelreaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 50 l/g/h, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 1000 mg Korund (100 – 300 µm).

ähneln sich in ihrer Aktivität. Zusammenhänge zwischen den Versuchsparametern und den Katalysedaten lassen sich aus Abb. 5.3 nur schwer ableiten.

Das Präparat *abe* wurde aufgrund seiner hohen Aktivität zum Vergleichskatalysator *BEN* gewählt, um weitere Präparate in ihrer Aktivität bewerten zu können.

Auswertung der Parameter- und Wechselwirkungseffekte

Die Temperatur-Umsatzkurven können in guter Näherung als Polynome zweiten Grades beschrieben werden, was eine Interpolation der Temperatur für 50 % Umsatz $U^{-1}(0,5)$ ermöglicht. Bei der Interpretation der Parameter-Effekte auf die $U^{-1}(0,5)$ -Werte müssen jedoch die Vermengungen im Versuchsplan beachtet werden. Diese sind zusammen mit den berechneten Effekten in Tab. 5.3 aufgeführt.

Offensichtlich können aus dem Versuchsplan nur dann verlässliche Aussagen abgeleitet werden, wenn ein Teil der Wechselwirkungseffekte sicher vernachlässigt werden kann. Zunächst lassen sich Wechselwirkungen des Parameters *C* ausschließen: Es ist wenig wahrscheinlich, dass das Nachregulieren des pH-Wertes rückwirkend die Effekte der anderen Parameter maßgeblich beeinflusst. Aus dieser Annahme folgt direkt die Irrelevanz der

Tabelle 5.3 – Vermengungsstruktur und berechnete Effekte für den Versuchsplan zu den Fällungsbedingungen. Dreifach- und höhere Wechselwirkungseffekte sind hier nicht berücksichtigt. Nach sachlogischen Überlegungen unwahrscheinliche Wechselwirkungseffekte sind in Klammern notiert.

Effekt	Wert	Effekt	Wert
I	271,8		
$A + BE$	-6,9	$(AC) + BD$	0,4
$B + AE$	4,5	$AD + (BC)$	0,8
$C + DE$	1,3		
$D + (CE)$	-0,8		
$E + AB + (CD)$	-7,3		

Rührgeschwindigkeit D ; diese könnte vor allem mit der Dosiergeschwindigkeit und der Menge an vorgelegtem Wasser in Wechselwirkung treten, doch dies ist unwahrscheinlich, wenn der Haupteffekt selbst vernachlässigbar gering ist. Für die untereinander vermengten Haupteffekte (rechte Tabellenhälfte) ergeben sich nur geringe Werte, was diese beiden Annahmen bestätigt.

Als direkte Folge dieser Annahmen ergibt sich, dass die Zeitspanne für das Nachregeln des pH-Wertes von allenfalls geringer Bedeutung ist. Auch treten die Zusammensetzung der basischen Fällungslösung A und die Dosiergeschwindigkeit B nun eindeutig als dominierende Parameter hervor. Zu klären bleibt jedoch, ob die Menge an vorgelegtem Wasser E oder die Wechselwirkung AB für den dritten starken Effekt verantwortlich ist. Die Wassermenge E beeinflusst die Hydrodynamik im Reaktionsgefäß; diese scheint jedoch von geringer Bedeutung, da die Rührgeschwindigkeit – welche ebenfalls vornehmlich die Hydrodynamik beeinflusst – bedeutungslos ist. Demnach wird der Effekt vor allem von der Wechselwirkung zwischen Basenzusammensetzung und Dosiergeschwindigkeit beeinflusst. Diese riskante Interpretation wird durch Abb. 5.6 gestützt, welche später diskutiert wird.

Abb. 5.4 zeigt die Quadratsummen der einzelnen Effekte und verdeutlicht die Dominanz des Carbonatgehalts der Fällungslösung, der Dosiergeschwindigkeit und der Wechselwirkung zwischen den beiden Effekten, welche später eingehend besprochen wird.

Der deutliche Einfluss der Dosierrate B lässt sich auf technische Schwierigkeiten zurückführen: Bei der hohen Zugabegeschwindigkeit von 6 ml/min unterlag der pH-Wert deutlichen Schwankungen, da der Titrator trotz optimierter Einstellungen oft zu träge

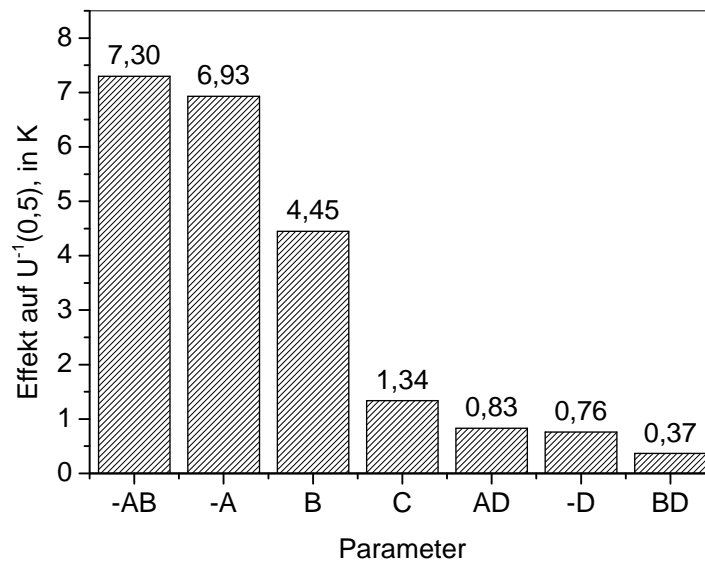


Abbildung 5.4 – Quadratsummen der Haupt- und Wechselwirkungseffekte des Versuchsplans zu den Fällungsbedingungen.

reagierte und zum Übersteuern neigte. Dies führte zu nicht einheitlichen Fällungsbedingungen.

Die deutliche Abhängigkeit der Katalysator-Aktivität vom Carbonatgehalt der Fällungslösung *A* war weniger vorauszusehen. Ein Grund für diesen starken Effekt könnte in der vermehrten Bildung von Nickel(II)-carbonat liegen, welches möglicherweise weniger stark mit den gefällten Aluminiumhydroxiden in Wechselwirkung tritt als Nickel(II)-hydroxid. Die Wechselwirkung *AB* gibt darüber Aufschluss (Abb. 5.5): Ein hoher Carbonatgehalt wirkt sich nur dann nachteilig auf die Aktivität aus, wenn die Dosiergeschwindigkeit hoch ist. Hierfür könnten zwei Phänomene ursächlich sein: Bei einer hohen Dosiergeschwindigkeit könnten höhere Konzentrationsgradienten an der Eintropfstelle auftreten; zudem sind kurzfristige Anstiege des pH-Wertes deutlich über den angestrebten Wert möglich, in Folge eines Übersteuerns des Titrators.

Diese Interpretation beruht auf zumindest einer riskanten Vereinfachung und ist durch Folgeversuche zu bestätigen: Es muss verifiziert werden, dass eine erhöhte Carbonatkonzentration nur bei hoher Dosiergeschwindigkeit zu erheblich schlechteren Katalysatoren führt. Kann dies nicht bestätigt werden, so ist von einem großen Einfluss der vorgelegten Wassermenge *E* auszugehen.

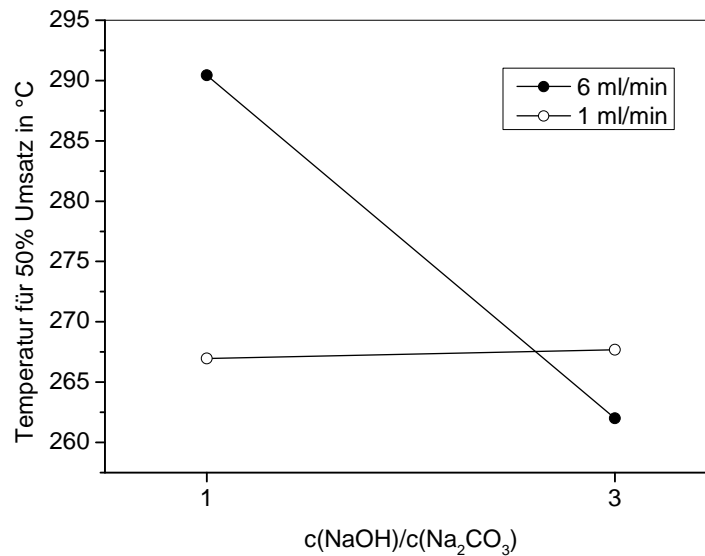


Abbildung 5.5 – Wechselwirkung zwischen der Carbonatkonzentration der basischen Lösung und der Dosiergeschwindigkeit. Die Carbonatkonzentration ist nur bei einer hohen Dosiergeschwindigkeit von Bedeutung.

Temperaturabhängigkeit der Effekte

Die $U^{-1}(0,5)$ -Werte ermöglichen zwar einen aussagekräftigen und leicht durchführbaren Vergleich der Katalysatoren, doch wird der Informationsgehalt der Temperatur-Umsatzkurven nicht vollständig genutzt. Zusätzliche Erkenntnisse können durch eine Auswertung der temperaturabhängigen Umsätze erhalten werden, wie sie in Abb. 5.6 gezeigt ist: Die Haupt- und Wechselwirkungseffekte sind gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Zusammensetzung der basischen Fällungslösung und die Dosiergeschwindigkeit stellen die dominierenden Haupteffekte dar. Die Frage betreffend, ob der Wechselwirkungseffekt *AB* nicht doch durch das vorgelegte Volumen an Wasser hervorgerufen wird oder es sich um eine nicht weiter auswertbare Überlagerung dieser beiden Effekte handelt, lässt sich aus dem Diagramm folgern: Der Effekt *AB* entwickelt sich mit der Temperatur ähnlich wie der Haupteffekt *A*; dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass hier der Wechselwirkungseffekt, und nicht der Haupteffekt beschrieben wird. Ohne Folgeversuche wird diese Frage jedoch nicht abschließend geklärt werden können.

Den übrigen Haupt- und Wechselwirkungseffekten wird allenfalls eine geringe Bedeutung zu Teil; die Zeitspanne, über welche der pH-Wert nach erfolgter Fällung konstant gehalten wird, könnte bei 270 °C einen schwachen Einfluss auf die Aktivität nehmen. Die

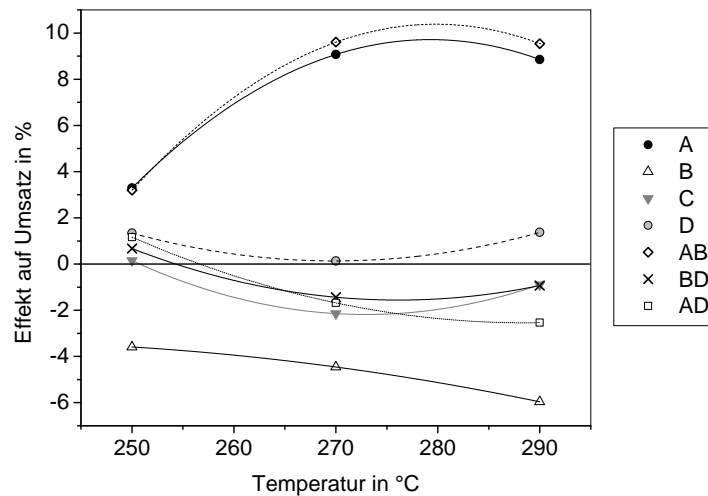


Abbildung 5.6 – Auftragung der Haupt- und Wechselwirkungseffekte gegen die Reaktionstemperatur.

Rührgeschwindigkeit beeinflusst die katalytischen Eigenschaften der Präparate offensichtlich nicht. Demnach scheint es ausreichend, durch eine genügend hohe Rührgeschwindigkeit turbulente Strömungen im Fällungsgefäß zu erzeugen.

Schlussfolgerungen

Die Vermutung, dass die vorgelegte Menge an Wasser im Fällungsgefäß von geringer Bedeutung ist und der beobachtete Effekt durch eine Wechselwirkung zwischen Dosierate und Carbonatkonzentration hervorgerufen wird, muss durch Folgeversuche bestätigt werden. Eine Dosierate von 6 mL/min hat sich als wenig praktikabel erwiesen; in einem weiterführenden Versuchsplan sollte die Dosierate als offenbar wichtiger Parameter mit einer entsprechend reduzierten Obergrenze erneut untersucht werden.

Der niedrige Einfluss der Rührgeschwindigkeit sollte durch Folgeversuche verifiziert werden; in Folgeplänen sollte sie dann auf einem konstanten Wert zwischen den hier gewählten Grenzen gehalten werden. Die Phase zwischen Ende der Fällung und Beginn der Alterung, bei welcher der pH-Wert weiter reguliert wird, scheint von geringer Bedeutung zu sein und sollte in ihren Bedingungen einheitlich definiert werden.

Zwei wichtige Parameter, welche es in weiteren Plänen zu untersuchen gilt, sind der für die Fällung gewählte pH-Wert und die Temperatur während des Fällungsprozesses. Auch könnte das Reaktionsgefäß variiert werden, um den Einfluss der Hydrodynamik weiter zu untersuchen. In diesem Fall wäre es sinnvoll, auch die Rührgeschwindigkeit wieder

in den Plan mit aufzunehmen und den Wechselwirkungseffekt mit dem Reaktionsgefäß auszuwerten.

Das in dem hier besprochenen Versuchsplan erhaltene Präparat *abe* wurde als Vergleichskatalysator ausgewählt, um die übrigen in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren in ihrer Aktivität bewerten zu können. Als reines, hoch beladenes Nickel-Aluminiumoxid-System, das in Katalysetests ähnliche Ergebnisse erzielt wie verschiedene industrielle Muster, schien dieses Präparat für diesen Zweck gut geeignet. Der Vergleichskatalysator wird außerhalb dieses Unterkapitels als *BEN* bezeichnet, nach dem englischen Begriff *Benchmark* für ein zu übertreffendes Vergleichssystem.

5.3.3 Altern der Niederschläge

Versuchsplan und Katalyse-Ergebnisse

Obwohl der Fällungsprozess elementar für die Eigenschaften des entstehenden Katalysators ist, kommt der Alterung nicht selten eine ähnliche, in manchen Fällen sogar größere Bedeutung zu. Nach der Fällung ist der Niederschlag in der Mutterlauge suspendiert und kann mit dieser Ionen austauschen, wodurch Phasenumwandlungen ausgelöst werden können. Physikalisch durchmischte Hydroxid-Niederschläge können nun Phasen stöchiometrischer Zusammensetzung bilden, wodurch eine intensive Durchmischung der Metallkationen auf molekularer Ebene erreicht wird.

Für den hier besprochenen Versuchsplan wurden die Fällungsbedingungen konstant gehalten und entsprachen weitgehend denen des Präparats *abe* aus dem vorherigen Versuchsplan, also dem Vergleichskatalysator *BEN*: Nach der Fällung wurde der pH-Wert für fünfzehn Minuten konstant gehalten, ehe die Alterung unter definierten Bedingungen begonnen wurde. Die gewählten Parameter und ihre Einstellungen für den Alterungsvorgang können Tab. 5.4 entnommen werden.

Die Dauer und die Temperatur während der Alterung könnten offensichtlich einen wichtigen Einfluss auf die Eigenschaften der Präparate nehmen und wurden mit den Parametern *A* und *B* in den Versuchsplan eingeführt. Die Durchmischung des Niederschlages mit der Mutterlauge könnte die Geschwindigkeit von Phasenumwandlungen und chemischen Reaktionen erhöhen und wurde durch die Rotationsgeschwindigkeit des Plattformschüttlers *D* reguliert. Die Parametergrenzen wurden so gewählt, dass bei langsamen Schütteln der Niederschlag als Bodensatz nur leicht in der überstehenden

Tabelle 5.4 – Gewählte Parameter und Einstellungen für den Versuchsplan zur Alterung co-gefällter Präparate.

Faktor	Parameter	+	–
A	Dauer in h	4	1
B	Temperatur in °C	60	20
C	Trocknungstemperatur in °C	120	80
D (ABC)	Schüttlergeschwindigkeit in rpm	210	125

Mutterlauge bewegt wird, während bei schnellem Schütteln eine Suspension gebildet wird.

Die Trocknung des nach dem Altern abfiltrierten Niederschlages zählt nicht zum Alterungsprozess, wurde aber als verbindender Schritt zwischen Altern und Calcinieren in diesen Versuchsplan mit aufgenommen. Insgesamt wurden acht Versuche durchgeführt, um den Einfluss vierer Parameter zu untersuchen. Es handelt sich demnach um einen 2_{IV}^{4-1} -Plan, in welchem die Haupteffekte unvermengt erhalten werden.

Die getrockneten Präparate wurden bei 450 °C calciniert und anschließend im Parallelreaktor auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Die Aktivierung erfolgte unmittelbar vor den Katalyseversuchen bei 450 °C mit Wasserstoff. Die von den Präparaten erzielten Umsätze sind in Abb. 5.7 gegen die Temperatur aufgetragen. Keines der Präparate übertrifft den unter ähnlichen Bedingungen gefällten Katalysator *BEN*, der unter anderen Bedingungen gealtert wurde (s. oben), über den gesamten Messbereich. Demnach nimmt die Alterung entscheidenden Einfluss auf die Aktivität des Katalysators.

Abgesehen von den Präparaten *abcd* und *ab* verlaufen die Temperatur-Umsatzkurven nahe beieinander, und die Parameter-Einflüsse lassen sich aus dem Diagramm nur schwer erkennen. Eine Trocknungstemperatur von 120 °C erscheint vorteilhaft, während der Einfluss von Dauer und Temperatur nur schwer eingeschätzt werden kann.

Haupt- und Wechselwirkungseffekte

Die aus den $U^{-1}(0,5)$ -Werten berechneten Parameter- und Wechselwirkungseffekte sind in Tab. 5.5 aufgeführt. Die Haupteffekte sind lediglich mit Dreifach-Wechselwirkungseffekten vermengt, die vernachlässigt werden können. Während die Temperatur, die Zeitspanne und die Schüttlergeschwindigkeit nur geringen Einfluss nehmen, ist die Trocknungstemperatur von größerer Bedeutung: Eine Trocknung bei nur 80 °C erhöht die Temperatur für 50 %

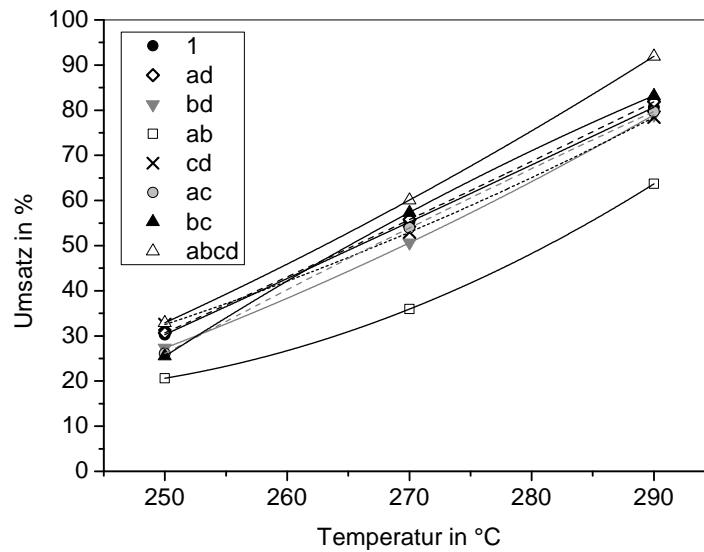


Abbildung 5.7 – Katalyseergebnisse der Präparate des Versuchsplans zu den Alterungsbedingungen: Die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen und als Polynome zweiten Grades verdeutlicht.

Bedingungen: Parallelreaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 50 l/g/h, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 1000 mg Korund (100 – 300 µm).

Umsatz um 2,5 K und führt somit zu weniger aktiven Katalysatoren.

Bestimmte Zweifach-Wechselwirkungen durch logische Überlegungen im Vorfeld auszuschließen, fällt bei diesem Versuchsplan schwer. Selbst die Trocknungstemperatur könnte mit anderen Parametern Wechselwirkungen eingehen, da diese die Zusammensetzung des Präparats und damit dessen Verhalten während der Trocknung beeinflussen könnten. Den errechneten Werten zu Folge scheint die Dauer der Alterung jedoch wenig signifikant, weswegen Wechselwirkungen dieses Parameters unwahrscheinlich sind. Demnach tritt eine starke Wechselwirkung *CD* zwischen der Schüttlergeschwindigkeit und der Trocknung-

Tabelle 5.5 – Berechnete Effekte für den Versuchsplan zum Alterungsprozess.

Effekt	Wert	Effekt	Wert
<i>I</i>	268,1		
<i>A</i>	1,1	<i>AB + CD</i>	1,3
<i>B</i>	1,6	<i>AC + BD</i>	-1,7
<i>C</i>	-2,5	<i>BC + AD</i>	-3,2
<i>D</i>	-1,7		

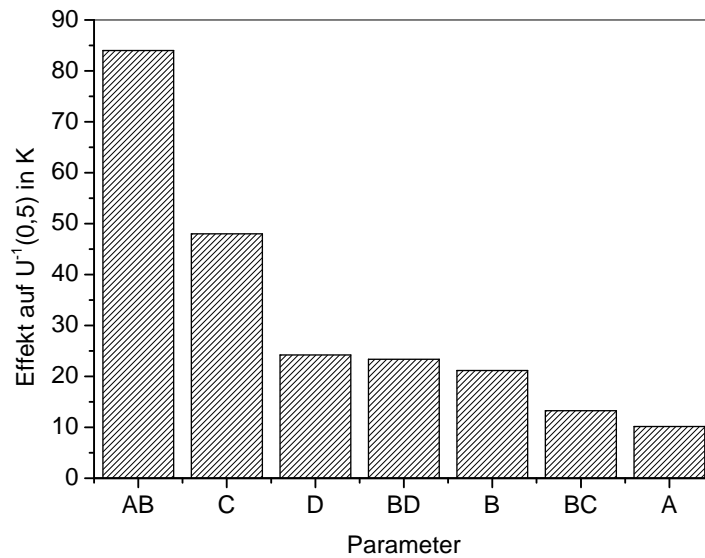


Abbildung 5.8 – Quadratsummen der Haupt- und Wechselwirkungseffekte des Versuchsplans zu den Alterungsbedingungen.

stemperatur auf. Die Alterungstemperatur scheint ebenfalls mit der Schüttlergeschwindigkeit in Wechselwirkung zu treten, während die Wechselwirkung zwischen Alterungs- und Trocknungstemperatur *BC* von geringer Bedeutung ist.

Anhand der gemittelten Quadratsummen der Effekte, welche in Abb. 5.8 gezeigt sind, wird die Stärke der Wechselwirkung zwischen Trocknungstemperatur und Schüttlergeschwindigkeit besonders deutlich. Auch die Trocknungstemperatur als Haupteffekt ist von größerer Bedeutung, während die übrigen Effekte in ihrer Signifikanz schwer beurteilt werden können.

Temperaturabhängigkeit der Effekte

In Abb. 5.9 sind die Parameter- und Wechselwirkungseffekte gegen die Temperatur aufgetragen. Die Schüttlergeschwindigkeit und die Alterungstemperatur zeigen bereits bei niedrigen Temperaturen starke Effekte: Eine gute Durchmischung und eine Alterung bei Raumtemperatur führen zu überdurchschnittlich aktiven Präparaten. Dagegen gewinnt die Trocknungstemperatur ab 250 °C an Bedeutung und geht mit der Alterungstemperatur eine starke Wechselwirkung ein; zudem ist eine deutliche Wechselwirkung mit der Schüttlergeschwindigkeit festzustellen.

Die Alterungstemperatur zeigt einen sehr schwachen Effekt, der bei 250 °C dennoch

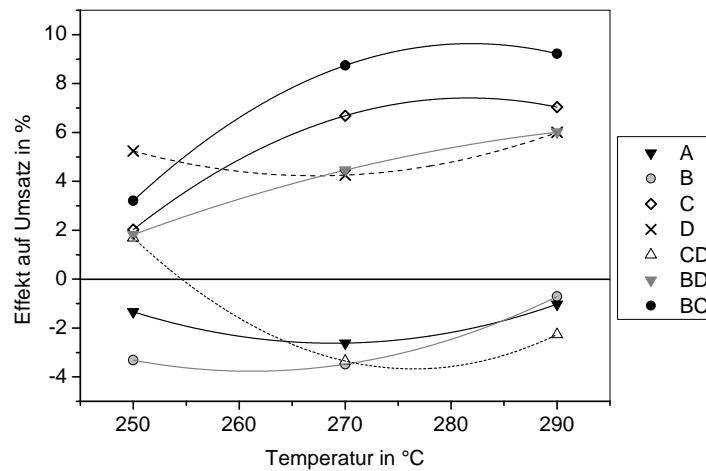


Abbildung 5.9 – Die Haupt- und Wechselwirkungseffekte der Alterungsprozedur auf die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen.

signifikant sein könnte: Eine kurze Alterung ist zu bevorzugen. Obige Interpretation der Wechselwirkungseffekte ist aus diesem Grund nicht unproblematisch, da mögliche Wechselwirkungseffekte der Alterungsdauer mit anderen Parametern nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden können.

Bei höheren Temperaturen tritt zudem noch eine Wechselwirkung zwischen der Temperatur während der Alterung und der Schüttlergeschwindigkeit auf. Die grafische Auswertung der insgesamt drei Wechselwirkungseffekte ist in Abb. 5.10 und Abb. 5.11 gezeigt. Wird die Alterung bei Raumtemperatur vollzogen, so nehmen die Trocknungstemperatur und die Schüttlergeschwindigkeit keinen Einfluss auf die Aktivität der Präparate. Eine Alterung bei 60 °C führt dagegen zu einer Erhöhung der Aktivität, wenn die Trocknung bei 120 °C durchgeführt wird und während der Alterung der Niederschlag mit der Mutterlauge gut durchmischt wird. Umgekehrt wirken sich eine milde Trocknung und eine schlechtere Durchmischung nur negativ auf die katalytischen Eigenschaften der Kontakte aus, wenn die Alterung bei 60 °C durchgeführt wird.

Beide Wechselwirkungen deuten darauf hin, dass Temperatur und Durchmischung während der Alterung die chemische Zusammensetzung des Präzipitats beeinflussen; der Effekt der Trocknungstemperatur ist seinerseits wieder von der Zusammensetzung des Niederschlags abhängig. Höhere Temperaturen und eine gute Durchmischung fördern den Austausch von Anionen zwischen Niederschlag und Mutterlauge und begünstigen somit Phasenumwandlungen im Präzipitat.

Eine gute Durchmischung, welche durch eine hohe Schüttlergeschwindigkeit ermöglicht

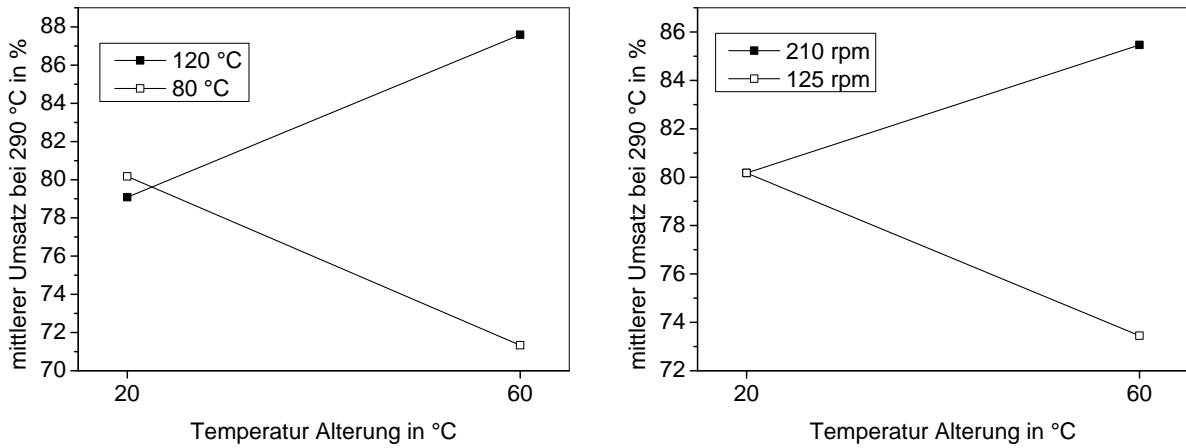


Abbildung 5.10 – Links: Wechselwirkung zwischen Alterungs- und Trocknungstemperatur. Die Trocknungstemperatur nimmt nur Einfluss auf die katalytische Aktivität, wenn die Alterung bei 60 °C vollzogen wird. Rechts: Wechselwirkung zwischen Schüttlergeschwindigkeit und der Temperatur während der Alterung.

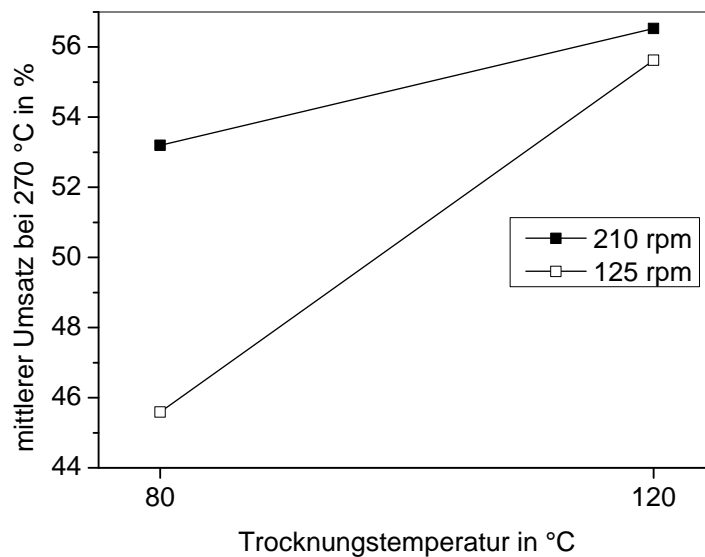


Abbildung 5.11 – Wechselwirkung zwischen der Schüttlergeschwindigkeit und der Trocknungstemperatur.

wird, wirkt sich stets positiv auf die Aktivität des Katalysators aus. Bei einer niedrigen Trocknungstemperatur von 80 °C wirkt sich dieser Effekt besonders deutlich aus, während eine Trocknung bei 120 °C eine schlechtere Durchmischung während der Alterung weitgehend zu kompensieren vermag.

Angesichts der starken Wechselwirkungseffekte ist eine signifikante Dreifach-Wechselwirkung *BCD* zwischen Schüttlergeschwindigkeit, Alterungs- und Trocknungstemperatur nicht auszuschließen. Diese ist mit dem Haupteffekt der Alterungsdauer *A* vermischt. Aus diesem Grund sind die Erkenntnisse aus diesem Plan mit weiteren Experimenten abzusichern.

Schlussfolgerungen

Die Alterungsbedingungen erscheinen weniger kritisch für die katalytische Aktivität der Präparate als der Fällungsprozess selbst. Dies entspricht den Erwartungen, ist jedoch nicht selbstverständlich.

Die Trocknungstemperatur geht als wichtigster Parameter hervor und verbindet die Alterung mit der Calcinierung. Während der Alterung sollte der Niederschlag weiterhin gut mit der Mutterlauge durchmischt werden. Die Temperatur während dieses Prozesses beeinflusst die katalytischen Eigenschaften ebenfalls und sollte niedrig gewählt werden, während die Dauer der Alterung nahezu bedeutungslos ist; hier stellt sich die Frage, ob sich der Alterungsschritt auf eine Dauer von deutlich unter einer Stunde reduzieren lässt.

Diverse Wechselwirkungseffekte stehen zum Teil im Widerspruch mit obigen Erkenntnissen. Beispielsweise kann eine Alterung bei 60 °C von Vorteil sein, wenn der Niederschlag gut mit der Mutterlauge durchmischt wird und die Trocknung bei 120 °C erfolgt.

5.3.4 Calcinierung

Durch die Calcinierung wird das gefällte und gealterte Präparat nach dem Trocknen in seine oxidische Form gebracht: Hydroxide, Carbonate und noch vorhandene Nitratspuren werden zu ihren Oxiden zersetzt. Diese thermische Behandlung kann die chemischen Eigenschaften des Präparats und damit dessen katalytische Aktivität beeinflussen. Von besonderer Bedeutung sind neben der Calcinierungstemperatur die Dauer der thermischen Behandlung sowie die Heizrate. Zudem wurde geprüft, ob der getrocknete Festkörper vor dem Calcinieren bereits zu einer definierten Korngrößenfraktion (100 – 300 µm) gemahlen

Tabelle 5.6 – Gewählte Parameter und ihre Einstellungen für den Versuchsplan zu Calcinierung co-gefällter Katalysatoren.

Faktor	Parameter	+	–
A	Temperatur in °C	550	400
B	Dauer in h	9	3
C	Heizrate in K/min	7,5	2,5
D (ABC)	Mahlen und Sieben	vorher	nachher

werden soll, aber ob dieser Schritt erst nach der thermischen Behandlung zu vollziehen ist. Somit wurden erneut im Rahmen eines 2^{4-1}_{IV} -Plan acht Versuche durchgeführt, um den Einfluss vierer Parameter zu untersuchen, deren Einstellungen in Tab. 5.6 zusammengefasst sind.

Die Katalyseversuche konnten während des Projektzeitraums nicht mehr durchgeführt werden.

5.3.5 Ausblick: Folgeversuche und weiteres Vorgehen

Während des Fällungsprozesses sind die Zusammensetzung der basischen Fällungslösung und die Dosiergeschwindigkeit der Metallnitrat-Lösung von großer Bedeutung. Ob das Volumen an vorgelegtem Wasser im Fällungsgefäß einen wichtigen Einfluss nimmt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Aus diesem Grund wäre ein weiterer Versuchsplan zu empfehlen, um folgende Parameter zu untersuchen:

- Menge an vorgelegtem Wasser
- Fällungsgefäß (der bisher verwendete Schikanenkolben im Vergleich zu einem anderen Behälter)
- Rührgeschwindigkeit (Wechselwirkung mit Fällungsgefäß)
- pH-Wert der Lösung
- Dosiergeschwindigkeit (mit niedrigerer Obergrenze)

Bei der Alterung spielte die Dauer des Prozesses eine allenfalls geringe Rolle, weswegen der Versuch unternommen werden könnte, sie weiter zu reduzieren. Für die übrigen Parameter ergaben sich klare Aussagen, und klärende Folgeversuche sind nicht nötig. Die Katalysatortests für die Calcinierung der Präzipitate müssen noch durchgeführt werden und könnten – abhängig von der Ergebnislage – Folgeversuche notwendig machen.

Tabelle 5.7 – Mögliche Protokolle für den Fällungsprozess für einen Versuchsplan zur Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Arbeitsschritten einer Co-Fällung.

Parameter	Plus-Protokoll	Minus-Protokoll
Base ($c(\text{NaOH}) : c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$)	3:1	1:1
Rührgeschw. in rps	6	3
Temperatur in °C	60	20
Dosiergeschw. in mL/min	2	0,5
Fällungsgefäß	Schikanenkolben	Becherglas

Die hier gewählte Strategie, den Prozess der Co-Fällung in ihre drei Arbeitsschritte aufzuteilen und jeden Schritt isoliert zu betrachten, setzt voraus, dass zwischen den drei Prozessen Fällung, Alterung und Calcinierung keine Wechselwirkungen auftreten. Um dies zu prüfen, könnte ein 2^3 -Vollfaktorenplan durchgeführt werden: Für jeden Arbeitsschritt wird ein Plus-Protokoll und ein Minus-Protokoll definiert. Beide Protokolle sollten zu aktiven Präparaten führen, sich zugleich aber auch deutlich voneinander unterscheiden. Für die Fällung könnten die beiden Protokolle beispielsweise wie in Tab. 5.7 beschrieben aufgestellt werden. Treten zwischen einzelnen Prozessschritten keine Wechselwirkungen auf, können diese weiterhin getrennt voneinander betrachtet werden.

Der letzte Schritt bestünde darin, alle als wichtig befundenen Parameter in einem abschließenden Versuchsplan zu untersuchen. Die Auflösung des Plans sollte ausreichend hoch sein, um auch Wechselwirkungseffekte auswerten zu können. Da vermutlich einige Parameter signifikant sind, wird dies eine hohe Versuchszahl erfordern.

Der Einfluss elementarer quantitativer Parameter könnte zudem mit Hilfe eines Versuchsplans höherer Ordnung modelliert werden, um die Co-Fällung als Prozess besser zu verstehen und eine gute Ausgangslage für eine weitere Optimierung zu erlangen.

5.4 Calcinierung von Nickel-Aluminiumoxid-Trägerkatalysatoren

5.4.1 Motivation und Versuchsplan

Die Calcinierung dient der thermischen Zersetzung von Metallsalzen zu ihren Oxiden und prägt als abschließender Prozess die katalytischen Eigenschaften des erhaltenen Rohlings

entscheidend mit. Während der Calciniierung treten zumeist Wechselwirkungen zwischen dem Trägermaterial und den aufgetragenen Metallsalzen auf, bis hin zu chemischen Reaktionen.

Um die Einflüsse der Calciniierungsparameter auf die Aktivität der Katalysatoren näher zu beleuchten, wurden zwei Rohlinge unterschiedlicher Beladung unter variierenden Bedingungen calciniert. Neben der Endtemperatur und der Dauer des Calciniervorgangs wurde die Heizrampe variiert. Zudem wurde geprüft, ob die Wahl des Muffelofens das Ergebnis der thermischen Behandlung beeinflusst: Dabei handelte es sich um zwei verschieden große, aber vom gleichen Hersteller bezogene Öfen. Der Versuchsplan umfasste damit fünf Parameter, die mit acht Experimenten untersucht wurden (2_{III}^{5-2} -Plan). Die Versuchsparameter und ihre Einstellungen sind in Tab. 5.8 aufgeführt.

Der Versuchsplan wurde für imprägnierte Katalysatoren und für Präparate, die durch Fällungsadsorption erhalten worden waren, durchgeführt. Die Imprägnierung wurde in drei Stufen mit Nickel(II)-nitrat als Vorläufer durchgeführt. Bei der Fällungsadsorption wurde das Trägermaterial in einer wässrigen Lösung von Nickel(II)-nitrat und Harnstoff aufgeschlämmt und das Nickelsalz bei erhöhter Temperatur als Nickel(II)-hydroxid auf den Träger gefällt. In beiden Fällen diente γ -Aluminiumoxid als Trägermaterial. Die Präparate wurden bei 120 °C getrocknet und für die einzelnen Calciniierungsexperimente je in acht Proben geteilt. Die imprägnierten und gefällten Proben wurden stets gemeinsam calciniert, um vergleichbare Calciniierungsbedingungen für die Versuche sicherzustellen. Insgesamt wurden demnach sechzehn Versuche durchgeführt.

Tabelle 5.8 – Parameter und die gewählten Einstellungen für den Versuchsplan zu den Calciniierungsbedingungen.

Faktor	Parameter	+	–
A	Beladung in Ma.-%	20	15
B	Temperatur in °C	550	400
C	Heizrate in K/min	7,5	2,5
D (ABC)	Dauer (nach Aufheizen) in h	9	3
E (AB)	Ofen	groß	klein

5.4.2 Temperaturprogrammierte Reduktion

Durch Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) können reduzierbare Metalloxidspezies identifiziert werden. Neben freiem Nickel(II)-oxid auf der Trägeroberfläche können während des Calcinierens feste Lösungen von Nickel(II)-oxid in Aluminiumoxid entstehen, und auch die Bildung des Spinells NiAl_2O_4 ist unter diesen Bedingungen nicht auszuschließen. Bei den imprägnierten Systemen wurde zudem das Auftreten von Nickel(III)-spezies vermutet, welche bei der thermischen Zersetzung von Nickel(II)-nitrat entstehen können.

Ursprünglich sollten alle sechzehn Katalysatoren durch TPR- und CO-Chemisorptionsmessungen charakterisiert werden, um die Ergebnisse zusammen mit den Katalysatedaten im Versuchsplan auszuwerten und somit Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten. Aus zeitlichen Gründen, und da bei der quantitativen Auswertung der Charakterisierungsergebnisse Unsicherheiten bestanden, konnte dieses Vorhaben bis zum Ende der Arbeit nicht umgesetzt werden.

In Abb. 5.12 sind die TPR-Messungen für die imprägnierten und gefällten Präparate *ac* und *ad* dargestellt, wobei in jedem Diagramm die Art der Präparation verglichen wird. Gezeigt ist die Konzentration an Wasserstoff im Prüfgas nach Passieren des Katalysatorbetts, welche gegen die Reaktortemperatur aufgetragen ist. Die Calcinierungsbedingungen der Experimente sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Versuch	Beladung	Temperatur	Heizrate	Dauer	Ofen
<i>ac</i>	20 Ma.-%	400 °C	7,5 K/min	3 h	klein
<i>ad</i>	20 Ma.-%	400 °C	2,5 K/min	9 h	klein

Das linke Diagramm in Abb. 5.12 zeigt die beiden Proben *ac*, welche durch Imprägnierung und Fällungsadsorption erhalten wurden. Bis etwa 400 °C ist kein Verbrauch an Wasserstoff festzustellen. Danach tritt jedoch bei beiden Präparaten ein breites, intensives Signal auf, und die Wasserstoffkonzentration erreicht erst bei über 900 °C die Grundlinie. Anhand der gefällten Probe ist besonders gut zu erkennen, dass das große Signal aus mehreren kleinen Signalen zusammengesetzt ist. Dies wird anhand des lokalen Maximums bei knapp 500 °C deutlich. Bei der imprägnierten Probe tritt an ähnlicher Stelle eine Schulter auf, und auch bei knapp 800 °C findet sich ein Hinweis auf ein weiteres, überlagertes Signal.

Bei den Proben *ad* tritt bereits bei 150 °C ein schwaches, breites Signal auf. Da es auch bei der gefällten Probe in gleicher Intensität auftritt, stammt es vermutlich nicht von dreiwertigem Nickel. Das Signal könnte auf Verunreinigungen durch Natrium hindeuten: Auch

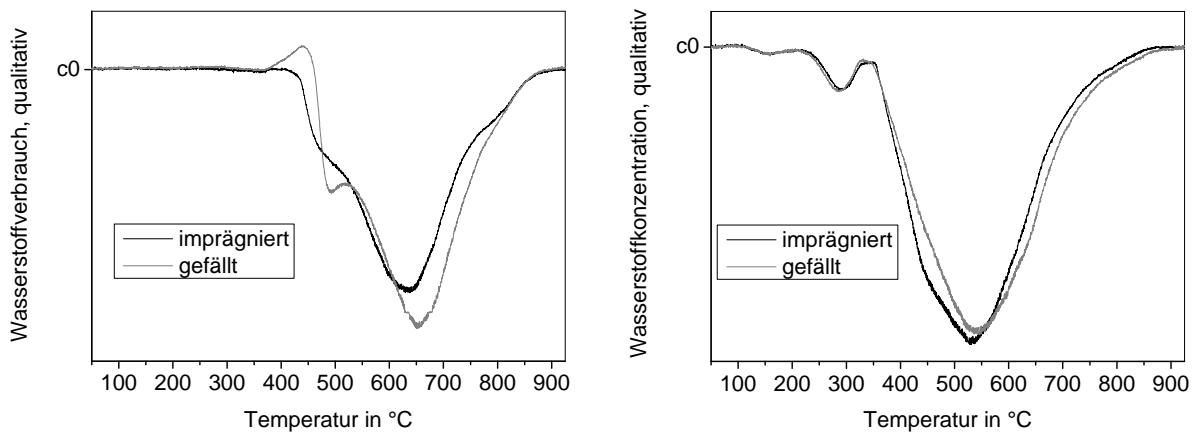


Abbildung 5.12 – TPR-Messungen für die Proben des Calcinerungsplans: Die Konzentration an Wasserstoff im Prüfgas nach Passieren der Schüttung ist qualitativ gegen die Reaktortemperatur aufgetragen. Links: Messung der Proben *ac*. Rechts: Messung der Proben *ad*.

bei der Fällungsadsorption diente Nickel(II)-nitrat als Ausgangsverbindung; daher könnte sich Natriumnitrat gebildet haben, das gegen thermische Zersetzung vergleichsweise stabil ist, unter reduzierenden Bedingungen jedoch wesentlich leichter zerfällt [141].

Das nächste Signal bei über 280 °C beschreibt die Reduktion freien Nickel(II)-oxids. Auch dieses Signal zeigt für beide Präparate eine ähnliche Intensität; der Gehalt an freiem Nickel(II)-oxid auf der Trägeroberfläche hängt demnach vor allem von den Calcinerungsbedingungen ab, und nicht von der Präparationsmethode, und ist offensichtlich gering, wie der Vergleich mit dem breiten Signal zwischen 350–850 °C belegt. Auch an diesem Signal sind in beiden Fällen Schultern zu erkennen, es handelt sich demnach ebenfalls um ein zusammengesetztes Signal.

Während die Präparationsmethode nur geringen Einfluss auf Position und Gestalt der Signale nimmt, scheinen die Calcinerungsbedingungen von großer Bedeutung zu sein. Aus Abb. 5.12 geht klar hervor, dass selbst milde Calcinerungsbedingungen – 400 °C für 3 h – zur umfangreichen Bildung oxidischer Mischphasen führen. Eine Dekonvolution des breiten Signals bei 350–850 °C würde Aufschluss über die Natur der verschiedenen Nickel(II)-spezies geben, doch könnten einzelne Signale auch durch Transportphänomene hervorgerufen werden [142]. Für eine belastbare Auswertung wären daher weitere Versuche notwendig.

5.4.3 Katalyse-Ergebnisse

Die sechzehn Katalysatoren wurden im Parallelreaktor auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht. Die Proben wurden unmittelbar vor Beginn der Reaktion bei 450 °C mit Wasserstoff reduziert. Anschließend wurde die Methanisierung in einem Bereich von 230–290 °C durchgeführt, beginnend bei der höchsten Messtemperatur. Die von den einzelnen Katalysatoren erzielten Umsätze sind in Abb. 5.13 dargestellt: Das linke Diagramm zeigt die Umsätze für die imprägnierten Kontakte, das rechte die der gefällten Katalysatoren.

Aus beiden Diagrammen geht die gleiche Reihenfolge der Katalysatoren in Hinblick auf ihre Aktivität hervor. Demnach gehen die Versuchsparameter der Calciniierung allenfalls schwache Wechselwirkungen mit der Präparationsmethode ein. Insgesamt erzielen die durch Fällungsadsorption präparierten Katalysatoren höhere Umsätze als die durch Imprägnierung erhaltenen Kontakte. Alle gefällten Systeme erzielen bei 290 °C Umsätze von über 20 %, die Präparate *abcde* und *ad* erreichen über 40 % Umsatz. Überschneidungen der Temperatur-Umsatzkurven treten kaum auf. Auch scheint der Einfluss der Metallbeladung nur gering auszufallen: Die Systeme mit 20 Ma.-% Nickelbeladung stellen die zwei besten, aber auch die zwei schlechtesten Präparate.

Um den Einfluss der Präparationsmethode herauszuarbeiten, wurden aus den polynomischen Näherungen der Temperatur-Umsatzkurven die Temperaturen berechnet, welche

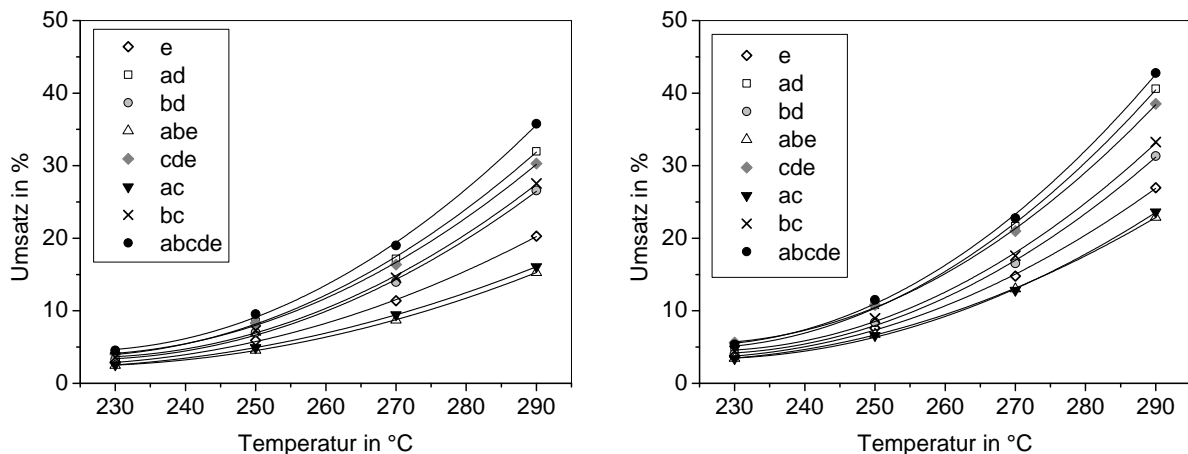


Abbildung 5.13 – Katalytische Aktivität der Präparate des Versuchsplans zur Calciniierung: Die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen und mittels Polynomen zweiten Grades genähert.
Bedingungen: Parallelreaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 50 l/g/h, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 1000 mg Korund (100–300 µm).

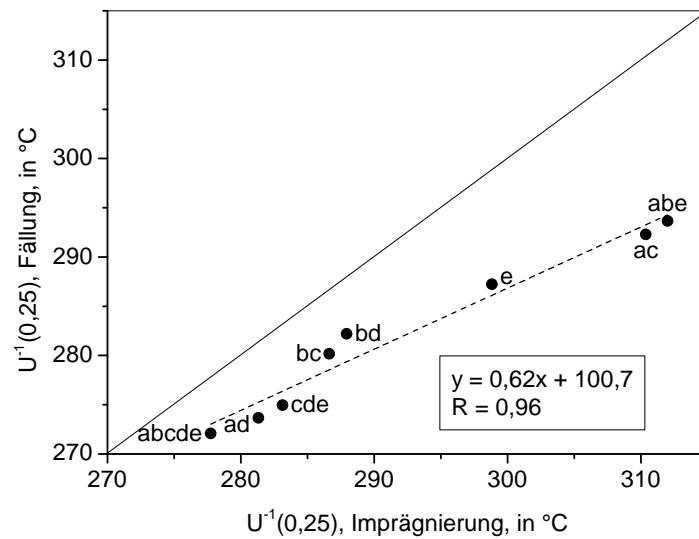


Abbildung 5.14 – Die $U^{-1}(0,25)$ -Werte der imprägnierten Kontakte sind gegen die der durch Fällungsadsorption erhaltenen Katalysatoren aufgetragen. Ein Datenpunkt liegt auf der Diagonalen, wenn die Präparationsmethode keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität nimmt. Die Datenpunkte werden durch eine lineare Näherung beschrieben, deren Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß angegeben sind.

für 25 % Umsatz benötigt werden. Trägt man diese Werte der imprägnierten Systeme gegen die durch Fällungsadsorption erhaltenen Kontakte auf, so wird Abb. 5.14 erhalten. Alle Datenpunkte liegen unterhalb der Diagonalen: Die imprägnierten Systeme erzielen demnach höhere $U^{-1}(0,25)$ -Werte und sind damit weniger aktiv als die durch Fällung erhaltenen Kontakte.

Die Lage der Datenpunkte kann zudem gut durch eine Gerade beschrieben werden. Dies belegt erneut, dass die Calcinierungsbedingungen die imprägnierten und die gefällten Präparate in ähnlicher Weise beeinflussen. Kennt man den $U_i^{-1}(0,25)$ -Wert eines imprägnierten Katalysators, so kann der $U_f^{-1}(0,25)$ -Wert für das durch Fällungsadsorption erhaltene System aus diesem berechnet werden, sofern die Calcinierung unter gleichen Bedingungen erfolgt (alle Werte in K):

$$U_f^{-1}(0,25) = 0,62 \cdot U_i^{-1}(0,25) + 100,7 \text{ K} \quad (5.2)$$

Ob es sich bei der thermisch zu zersetzenden Verbindung um Nickel(II)-nitrat oder Nickel(II)-hydroxid handelt, ist demnach nur von geringer Bedeutung.

5.4.4 Auswertung des Versuchsplans

Setzt man die $U^{-1}(0, 25)$ -Werte als Antwortgrößen in den Versuchsplan ein, so ergibt sich ein erstes Bild über Einflüsse der einzelnen Parameter. Allerdings müssen diverse Vermutungen beachtet werden, wie folgende Tabelle zeigt:

A	B	C	D	E	(AC)	(AD)
(BE)	(AE)	(DE)	(CE)	(AB)	BD	BC
				CD		

Die in Klammern geschriebenen Wechselwirkungseffekte wurden aus sachlogischen Überlegungen heraus als insignifikant vorausgesetzt. Diese Überlegungen sollen hier kurz diskutiert werden.

Zunächst wurde davon ausgegangen, dass die Art des Ofens – Parameter E – keine Wechselwirkungen mit den anderen Parametern eingeht: So gibt es keinen Grund, warum der Effekt der Beladung A von der Art des Ofens abhängen könnte. Eine Wechselwirkung BE zwischen Ofen und Endtemperatur wäre beispielsweise möglich, wenn sich die Temperaturregelungen der beiden Öfen erheblich voneinander unterscheiden würden, wovon allerdings nicht auszugehen war. Kritischer zu betrachten ist dagegen der Wechselwirkungseffekt CE : Hier wurde kritisch geprüft, ob beide Öfen die Heizrampe von 7,5 K/min im vollen Temperaturbereich bewältigen können. Da dies gegeben war, schien auch diese Wechselwirkung unwahrscheinlich.

Da die Beladung innerhalb enger Grenzen variiert wurde, erschien eine Wechselwirkung mit der Endtemperatur ebenfalls unwahrscheinlich. Auch ist eine Wechselwirkung AC oder AD nicht zu erwarten.

Eine Wechselwirkung zwischen Heizrate und der Calciniertsdauer CD könnte tatsächlich auftreten: Die Zersetzungstemperatur des Nickel(II)-nitrats liegt deutlich unter 400 °C; eine langsame Heizrate bedeutet demnach einen längeren Zeitraum, in dem die Calciniertung effektiv vollzogen wird. Die Wechselwirkung BD zwischen der Calciniertungstemperatur und -dauer könnte sogar von großer Bedeutung sein, und zwar dann, wenn die Bildung von Mischoxidphasen bei 550 °C deutlich schneller abläuft als bei 400 °C. Ähnliche Überlegungen gelten für die Wechselwirkung BC , welche unten genauer besprochen wird.

Die berechneten Haupt- und Wechselwirkungseffekte sind in Abb. 5.15 gezeigt. Das linke Diagramm zeigt die Effekte für die imprägnierten, das rechte für die gefällten Systeme.

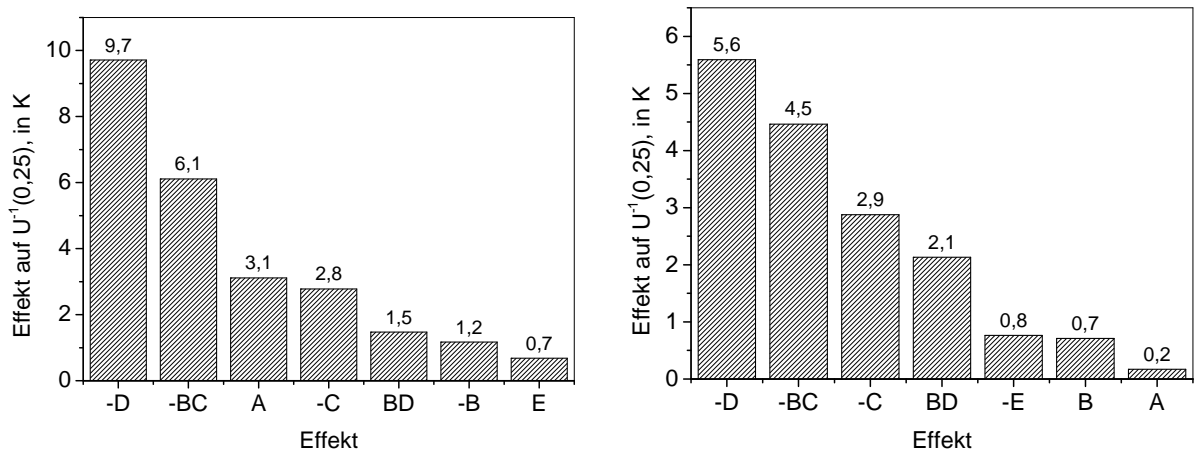


Abbildung 5.15 – Berechnete Parameter- und Wechselwirkungseffekte auf die Temperatur, bei der 25 % Umsatz erreicht werden. Das Vorzeichen der Effekte ist in der Achsenbeschriftung angegeben. Links: Imprägnierte Systeme. Rechts: Durch Fällungsadsorption erhaltene Präparate.

Für beide Arten von Katalysatoren ist die Dauer der Calciniierung von großer Bedeutung: Eine Calciniierungsdauer von nur drei Stunden erhöht die Temperatur für 25 % Umsatz im Mittel um 10 K für imprägnierte und um 6 K für gefällte Systeme; entsprechend ist eine lange Calciniierungsdauer vorzuziehen. Als zweitstärkster Effekt tritt die Wechselwirkung zwischen Calciniierungstemperatur und der Heizrate auf, der später näher besprochen werden soll.

Eine hohe Heizrate von 7,5 K/min beeinflusst die Aktivität beider Systeme positiv. Zumindest bei den imprägnierten Katalysatoren tritt zudem eine Wechselwirkung *BD* zwischen der Endtemperatur und der Dauer des Calciniierungsprozesses auf. Die Calciniierungstemperatur hat im Bereich zwischen 400 – 550 °C einen allenfalls geringen Einfluss auf die Aktivität, und die Wahl des Ofens scheint – wie erwartet und erwünscht – nahezu bedeutungslos.

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Katalysator-Systemen besteht in dem von der Metallbeladung hervorgerufenen Effekt auf die Aktivität: Bei den gefällten Systemen ist die Beladung bedeutungslos, während bei den durch Imprägnierung erhaltenen Präparaten eine niedrigere Beladung zu einer höheren Aktivität führt. Dieser unerwartete Befund – für gewöhnlich führt eine höhere Beladung zu einer höheren Aktivität – ließ sich nur durch das Auftreten eines starken Wechselwirkungseffekts erklären. Eine der im Vorfeld ausgeschlossenen Wechselwirkungen muss demnach dennoch vorhanden sein.

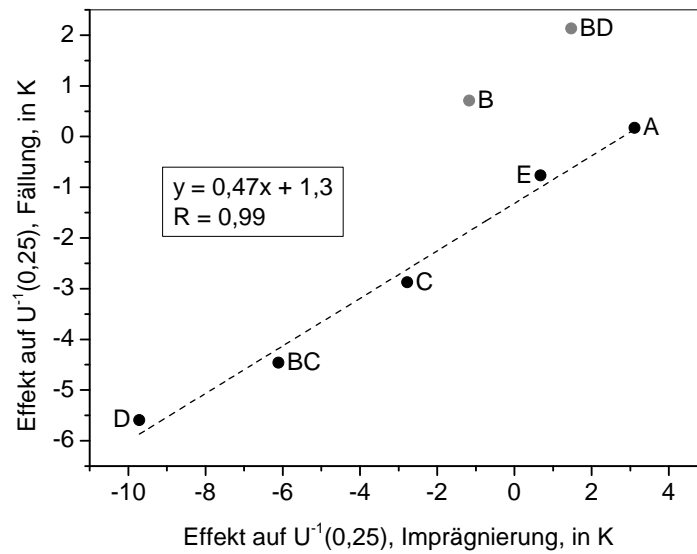


Abbildung 5.16 – Die berechneten Haupt- und Wechselwirkungseffekte für die gefällten Systeme sind gegen die der imprägnierten Kontakte aufgetragen. Die Datenpunkte beschreiben in guter Näherung eine Gerade, allein die Effekte *B* und *BD* entziehen sich einer Interpolation.

Weiteren Aufschluss verleiht Abb. 5.16, in der die Effekte für gefällte Katalysatoren gegen die der imprägnierten Systeme aufgetragen sind: Aus der linearen Abhängigkeit der Versuchsergebnisse, welche in Abb. 5.14 demonstriert wurde, sollte auch ein entsprechender Zusammenhang für die Effekte der Calcinationsparameter auf die beiden Katalysatorsysteme folgen. Tatsächlich liegen die Datenpunkte, welche die Effekte repräsentieren, entlang einer Ausgleichsgeraden. Nur der Effekt der Endtemperatur und die Wechselwirkung *BD* stellen Ausreißer dar. Der Einfluss der Beladung entspricht dagegen dem vorgefundenen Trend. Dementsprechend sollte der Datenpunkt des gesuchten Wechselwirkungseffekts ebenfalls dicht an der Geraden liegen. Drei Möglichkeiten kommen hierfür in Betracht: *AB*, vermengt mit *E* und *CD* sowie *AD*, vermengt mit *BC*.

Der Einfluss des Ofens *E* ist mit zwei weiteren Effekten vermengt, der berechnete Wert ist jedoch wie erwartet klein. Demnach müsste einer der drei Effekte mit umgekehrten Vorzeichen eingehen und in seiner Größe der Summe der beiden anderen Effekte entsprechen. Wie in Abb. 5.19 noch gezeigt werden wird, ist der Wert der drei summierten Effekte weitgehend unabhängig von der Temperatur. Demnach sind die Effekte *E*, *AB* und *CD* mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht signifikant, und *AD* ist die gesuchte Wechselwirkung. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus Abb. 5.13: Die höher beladenen Katalysatoren

5 Parameterstudien zur Präparation von Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren

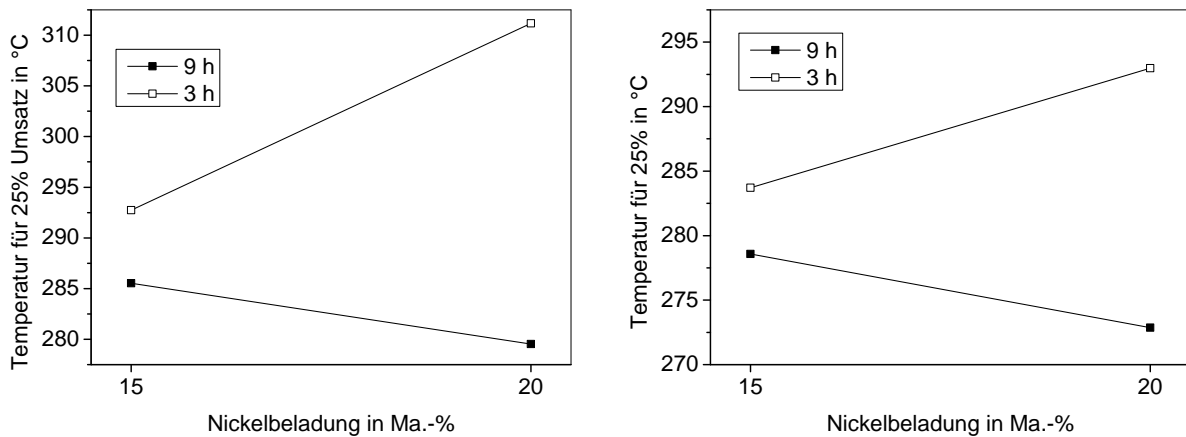


Abbildung 5.17 – Auswertung der Wechselwirkung zwischen Metallbeladung und Dauer der Calciniierung für die imprägnierten (links) und gefällten (rechts) Kontakte. Ob eine höhere Nickelbeladung von 20 Ma.-% positiven Einfluss auf die Aktivität des Präparats nimmt, hängt von der Dauer der thermischen Behandlung ab.

zeigen nur dann eine hohe Aktivität, wenn eine lange Calciniierungsdauer gewählt wurde. Die Präparate *abcde* und *ad* zeigen die höchsten, *ac* und *abe* die niedrigsten Umsätze.

Besagte Wechselwirkung *AD* zwischen Beladung und Dauer ist in Abb. 5.17 grafisch ausgewertet: Wird das Präparat nur für drei Stunden calciniert, so wirkt sich eine höhere Metallbeladung negativ auf die Aktivität des Katalysators aus. Um durch eine höhere Beladung die Aktivität zu steigern, muss der Katalysator länger calciniert werden. Dieser Effekt tritt für beide Katalysatorsysteme in ähnlicher Form auf und ist damit kein aus Messfehlern erwachsenes Artefakt. Bei imprägnierten Systemen ist der Einfluss der Beladung bei dreistündiger Calciniierung größer, weswegen eine höhere Beladung im Mittel zu einer geringeren Aktivität führt. Bei den durch Fällungsadsorption erhaltenen Katalysatoren ist die Stärke des Effekts wenig von der Calciniertdauer abhängig, weswegen die Beladung im Mittel keinen erkennbaren Einfluss auf die Aktivität der Präparate nimmt.

Die Wechselwirkung *BD* zwischen Calciniertemperatur und -dauer ist in Abb. 5.18 grafisch veranschaulicht. Bei langer Calciniierung ist die gewählte Temperatur für imprägnierte Systeme bedeutungslos; durch Fällungsadsorption präparierte Kontakte verlieren bei einer höheren Temperatur gar an Aktivität, wenn sie neun Stunden lang calciniert werden. Bei einer nur dreistündigen Calciniierung steigt die Aktivität beider Systeme, wenn eine höhere Temperatur von 550 °C gewählt wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Haupt- und Wechselwirkungseffekte zeigt Abb. 5.19. Die bedeutenden Effekte gewinnen mit steigender Reaktionstemperatur deutlich an Ein-

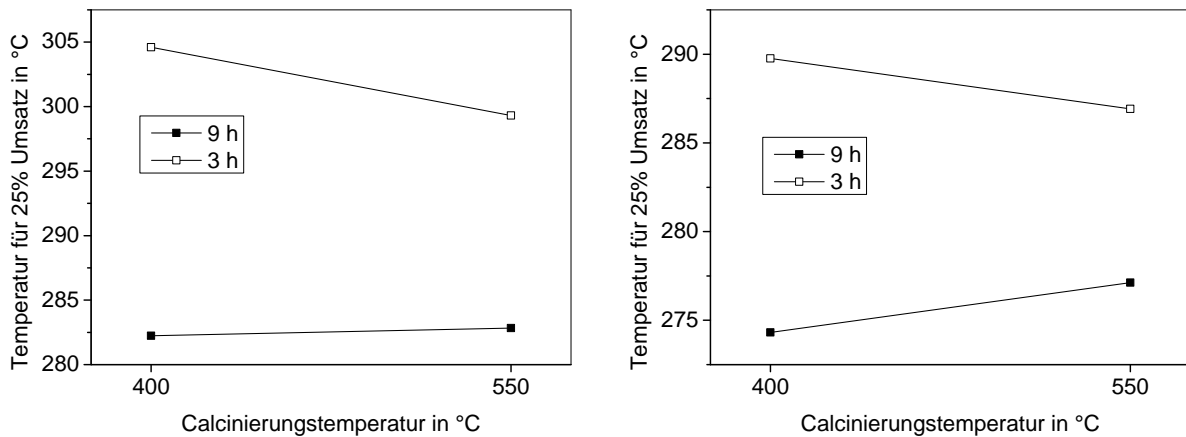


Abbildung 5.18 – Auswertung der Wechselwirkung zwischen Calcinierungstemperatur und der Dauer der thermischen Behandlung: Der Einfluss der Calcinierungsdauer ist von der Endtemperatur der thermischen Behandlung abhängig, wie links für imprägnierte, rechts für gefällte Systeme gezeigt.

fluss, und die bei 230 °C erzielten Umsätze enthalten nur wenig Information, weswegen für künftige Messungen das Temperaturprogramm angepasst werden sollte. Die Dauer der thermischen Behandlung dominiert im gesamten Temperaturbereich und steigt deutlich mit der Reaktionstemperatur. Gleiches gilt in abgeschwächter Form für die Wechselwirkung *AD* zwischen Dauer und Metallbeladung sowie die Heizrate *C*. Die Endtemperatur beeinflusst die Katalysator-Aktivität nur bei höheren Temperaturen nachweislich, genau wie die Wechselwirkung *BD* zwischen Endtemperatur und Calcinierungsdauer. Der Einfluss der Beladung erscheint gering, bei 290 °C wird eine geringe Beladung von 15 Ma.-% als vorteilhaft ausgewiesen. Die Gründe für diesen Trugschluss wurden bereits anhand Abb. 5.17 erläutert und rühren von der Wechselwirkung *AD* her. Die Wahl des Ofens ist für die Aktivität des Katalysators im gesamten Temperaturbereich bedeutungslos: Die von den Datenpunkten beschriebene Linie verläuft dicht entlang der Rechtsachse, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass weder die Art des Ofens noch die beiden mit diesem Parameter vermengten Wechselwirkungseffekte (*AB* und *CD*) von Bedeutung sind.

5.4.5 Interpretation und Ausblick

Aus der obigen Diskussion verschiedener Wechselwirkungseffekte wird ersichtlich, dass die Auswertung niedrig aufgelöster Versuchspläne Fehlinterpretationen provozieren kann. So wurde eine Wechselwirkung zwischen der Metallbeladung und der Calcinierungsdauer

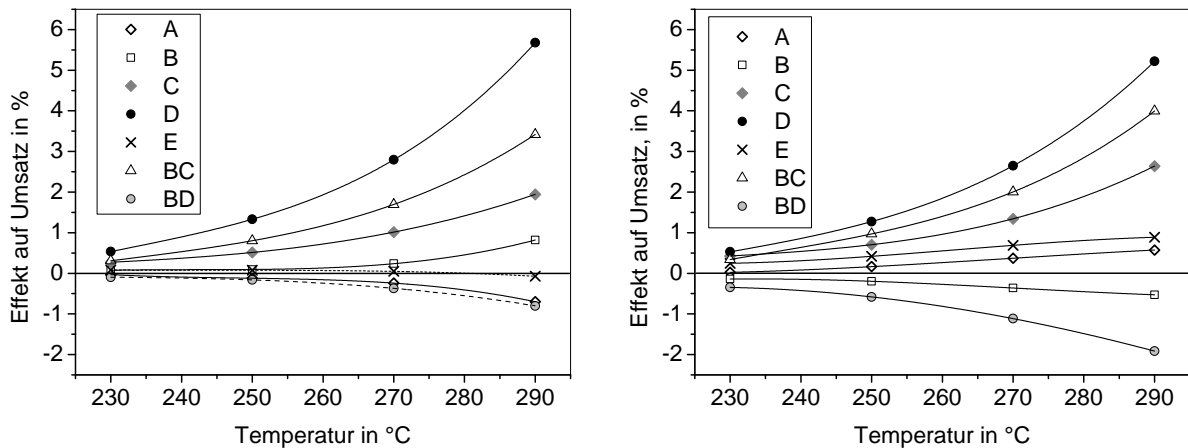


Abbildung 5.19 – Die berechneten Parameter- und Wechselwirkungseffekte auf die von den Katalysatoren erreichten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen, links für imprägnierte, rechts für gefällte Systeme. Die Datenpunkte sind durch Polynome zweiten Grades verdeutlicht.

er im Vorfeld ausgeschlossen, obwohl sich diese während der Auswertung als einer der wichtigsten Effekte erweisen sollte.

Entsprechend sind manche Ergebnisse des Versuchsplans mit Vorsicht zu bewerten und durch Folgeversuche zu verifizieren. Einige klare Befunde können dennoch bereits hier formuliert werden:

1. Die Calciniierungsbedingungen nehmen starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der Präparate und sind daher ähnlich bedeutsam wie die Präparationsbedingungen während der Schritte vor der thermischen Behandlung.
2. Zwischen Calciniierungs- und Präparationsbedingungen treten allenfalls geringe Wechselwirkungen auf, selbst wenn von unterschiedlichen Nickelverbindungen ausgegangen wird. Allerdings ist unklar, ob dies auch auf Methoden wie die Co-Fällung oder Sol-Gel-Verfahren zutrifft.
3. Die Calciniierungsdauer ist von großer Bedeutung für die Katalysator-Aktivität, wobei eine lange Dauer von Vorteil ist. Auch die beobachteten Wechselwirkungseffekte bestätigen die positive Wirkung einer langen Calciniierung.
4. Als einflussreicher Parameter geht die Calciniierungsdauer offenbar auch verschiedene Zweifach-Wechselwirkungen ein: Eine Wechselwirkung mit der Metallbeladung

ist wahrscheinlich, eine weitere Wechselwirkung mit der Calcinierungstemperatur wird vermutet.

Eine lange Calcinierungsdauer, welche die Aktivität der Präparate erhöht, sollte die Bildung von Nickel-Aluminiumoxid-Mischphasen begünstigen. Die TPR-Messungen widersprechen jedoch dieser Einschätzung, wie aus Abb. 5.20 hervorgeht: Gezeigt sind die TPR-Messungen für alle imprägnierten Katalysatoren, welche neun Stunden lang calciniert wurden, mit Ausnahme der nicht vermessenen Probe *cde*. Das aktivste Präparat *abcde* zeigt das stärkste Signal für freies Nickel(II)-oxid. Es folgt der ähnlich aktive Katalysator *ad*, bei welchem das erste Maximum im TPR bei etwas höheren Temperaturen und mit geringerer Intensität erscheint. Im Falle des Katalysators *bd*, welcher von den besagten Katalysatoren die geringste Aktivität vorweist, ist kein Signal für die Reduktion freien Nickel(II)-oxids zu erkennen, und auch das Maximum des Hauptsignals ist deutlich in Richtung höherer Temperaturen verschoben.

Diese Befunde deuten einen Zusammenhang zwischen der Reduzierbarkeit des Katalysators und seiner Aktivität nach erfolgter Aktivierung an. Ob es freies Nickel(II)-oxid auf der Trägeroberfläche ist, welches zu einer erhöhten Aktivität führt, geht aus den TPR-Messungen jedoch nicht sicher hervor. Erst ein Zerlegen des Hauptsignals, das aus mehreren Signalen zusammengesetzt ist, könnte in diesem Punkt Klarheit verschaffen.

Freies Nickel(II)-oxid wurde auch bei TPR-Messungen des imprägnierten Kontaktes

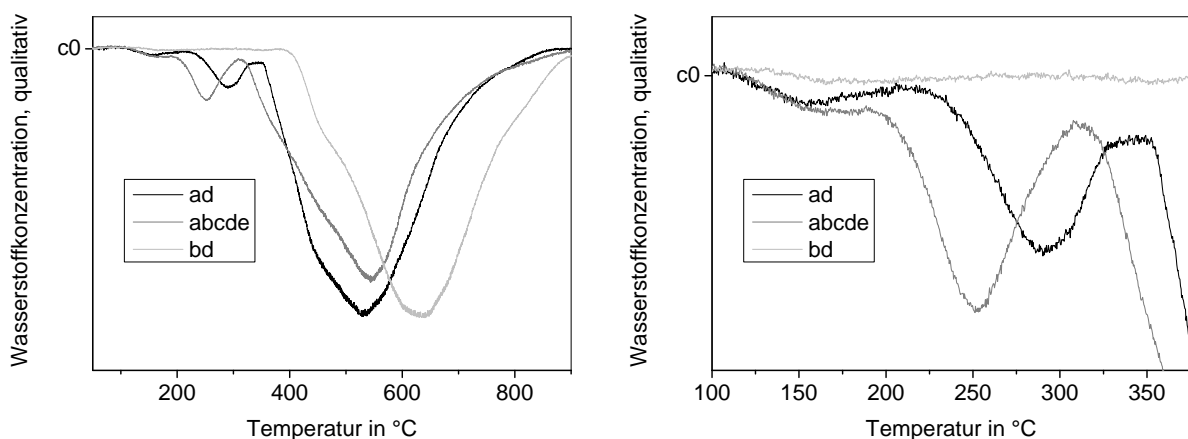


Abbildung 5.20 – TPR-Messungen aller durch Imprägnierung hergestellten Präparate, welche für neun Stunden calciniert wurden. Gezeigt ist die Konzentration an Wasserstoff in Abhängigkeit der Reaktortemperatur. Links: Vollständige Messungen. Rechts: Vergrößerung des Bereichs von 100 – 375 °C.

e und dem gefällten Katalysator *abe* vorgefunden, weswegen das Vorhandensein freien Nickel(II)-oxids nicht direktes Resultat der Calcinierungsdauer sein kann. Aus diesem Grund ist es erforderlich, die TPR-Messungen vollumfänglich abzuschließen.

Folgeversuche sollten darauf abzielen, den Einfluss der Calcinierungsdauer durch mehrstufige Variation genauer zu ergründen. Das Zusammenspiel zwischen Calcinierungsbedingungen und Metallbeladung stellt ebenfalls eine aussichtsreiche Fragestellung dar, da sie möglicherweise erlaubt, die Metallbeladung durch die Wahl günstiger Calcinierungsbedingungen ohne Einbußen in der Aktivität zu senken.

Da die Calcinierungstemperatur einen nur geringen Effekt zeigte, könnte diese Temperatur über 550 °C hinaus erhöht werden. Durch den Zusatz von Aluminiumnitrat in die Imprägnierlösung ließe sich die Bildung oxidischer Mischphasen beeinflussen, um das Wechselspiel zwischen Reduzierbarkeit und Aktivität näher zu beleuchten. Zudem gilt es, die Zusammenhänge zwischen den Calcinierungs- und Aktivierungsbedingungen zu ergründen.

5.5 Zusammenfassung

Nickelkatalysatoren mit Aluminiumoxid als Trägermaterial wurden nach verschiedenen Methoden präpariert. Zudem wurde der Einfluss der Calcinierungsbedingungen auf imprägnierte und durch Fällungsadsorption erhaltene Katalysatoren untersucht.

Die Kapillarimprägnierung erwies sich hierbei als ein ausgesprochen robustes Verfahren: Trotz deutlicher Variation der Präparationsbedingungen wurden Katalysatoren vergleichbarer Aktivität erhalten. Der pH-Wert der Imprägnierungslösung nahm ähnlich geringen Einfluss wie die Anzahl der Imprägnierschritte oder das Vorgehen beim Durmischen des mit Salzlösung befeuchteten Trägers. Künftige Versuche könnten sich demnach direkt mit verschiedenen Vorläufern und dem Einsatz von Additiven befassen.

Durch Co-Fällung erhaltene Präparate zeigten unter allen in dieser Arbeit präparierten, nicht promotierten Nickelkatalysatoren die höchste Aktivität. Aus diesem Grund wurde eines dieser Präparate zum Vergleichskatalysator *BEN* gewählt.

Es wurden Versuche unternommen, die Co-Fällung als komplexen Prozess näher zu beleuchten. Der Fällungsvorgang selbst nimmt, wie erwartet, entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Präparate, während sich der Alterungsprozess als weniger prägend erwies. Bei beiden Vorgängen treten massive Wechselwirkungen zwischen den Parametern

auf: Der Einfluss eines Parameters wird in vielen Fällen von der Einstellung eines anderen Parameters beeinflusst. Die Calcinierung co-gefällter Systeme konnte bis zum Ende der Arbeit nicht mehr untersucht werden.

Im Falle von Nickel-Trägerkatalysatoren erwies sich die Calcinierung als bedeutsamer Arbeitsschritt, welcher die Aktivität des Katalysators maßgeblich beeinflusst. Vor allem die Dauer des Calcinierens nimmt starken Einfluss auf die Aktivität der Präparate. Durch TPR-Messungen wurde ein Zusammenhang zwischen Aktivität und Reduzierbarkeit der Katalysatoren aufgezeigt, jedoch nicht abschließend belegt. Ob vor der Calcinierung Nickel(II)-nitrat oder Nickel(II)-hydroxid auf der Trägeroberfläche vorliegt, ist für den Einfluss der Calcinierungsbedingungen nahezu unbedeutend.

6 Entwicklung von Nickel-Eisen-Katalysatoren mit hoher Niedrigtemperatur-Aktivität

6.1 Ausgangslage und erste Versuche im Parallelreaktor

Bereits kurz nach dem Aufbau der Parallelsynthese und ersten Probemessungen im Parallelreaktor bestand im Projekt Bedarf nach einem neuen, im Rahmen des Projektes selbst entwickelten Katalysator zur Durchführung von Pilot-Tests. Aus diesem Grund sollte ein Erfolg versprechendes Katalysator-System weiterentwickelt werden, wenngleich zu diesem Zeitpunkt nur wenige Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität untersucht worden waren.

Unter den getesteten Katalysatoren befanden sich zum einen Nickelsysteme, die durch Kapillarimprägnierung, kontrollierte Fällung und Co-Fällung präpariert worden waren, sowie einige bimetallische Nickel-Systeme, die durch Imprägnierung erhalten worden waren. Die einzelnen Präparate sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 6.1 veranschaulicht. Bei den imprägnierten und co-gefällten Nickelkatalysatoren steigt die Aktivität mit der Metallbeladung. Im Fall der kontrolliert gefällten Systeme erzielt der Katalysator mit 30 Ma.-% Nickel das beste Ergebnis, während eine hohe Beladung von 50 Ma.-% zu deutlich geringeren Umsätzen führt.

Die mit Edelmetallen dotierten, gering beladenen Nickelkatalysatoren zeigen enttäuschende Resultate: Lediglich das rhodiumhaltige System übertrifft den reinen Nickelkatalysator mit 10 Ma.-% Beladung. Bessere Ergebnisse werden mit Cobalt und Eisen als Zweitkomponente erzielt, wobei der eisenhaltige Kontakt vor allem bei der niedrigen Messtemperatur eine auffällige Aktivität zeigt.

Es stellte sich nun die Frage, welches der getesteten Systeme für eine zielstrebige Weiter-

6 Nickel-Eisen-Katalysatoren mit hoher Niedrigtemperatur-Aktivität

Tabelle 6.1 – Die ersten im Parallelreaktor getesteten Katalysatoren mit Bezeichnung, Zusammensetzung sowie den Umsätzen an CO₂ bei 270 °C und 300 °C.

Name	Zusammensetzung	Präparation	U(270 °C) in %	U(300 °C) in %
I-10	10 % Ni auf δ -Al ₂ O ₃	Imprägnierung	24	49
I-20	20 % Ni auf δ -Al ₂ O ₃		35	66
I-30	30 % Ni auf δ -Al ₂ O ₃		49	88
F-10	10 % Ni auf γ -Al ₂ O ₃	kontrollierte Fällung	12	26
F-30	30 % Ni auf γ -Al ₂ O ₃		31	83
F-50	50 % Ni auf γ -Al ₂ O ₃		26	53
C-10	10 % Ni auf Al ₂ O ₃	Co-Fällung	3	7
C-30	30 % Ni auf Al ₂ O ₃		41	68
C-50	50 % Ni auf Al ₂ O ₃		74	86
Ru-1	10 % Ni, 1 % Ru auf γ -Al ₂ O ₃	Imprägnierung	19	38
Rh-1	10 % Ni, 1 % Rh auf γ -Al ₂ O ₃		23	58
Pd-1	10 % Ni, 1 % Pd auf γ -Al ₂ O ₃		16	32
Pt-1	10 % Ni, 1 % Pt auf γ -Al ₂ O ₃		17	35
Cu-2	10 % Ni, 2 % Cu auf γ -Al ₂ O ₃		5	12
Fe-10	10 % Ni, 10 % Fe auf γ -Al ₂ O ₃		38	51
Co-10	10 % Ni, 10 % Co auf γ -Al ₂ O ₃		32	62

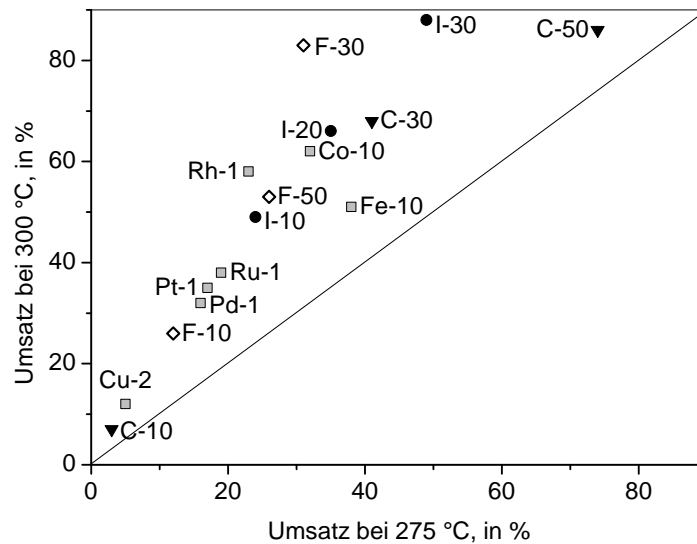


Abbildung 6.1 – Ergebnisse erster Katalyse-Tests im Parallelreaktor. Die Umsätze bei 300 °C sind gegen die Umsätze bei 275 °C aufgetragen.

Bedingungen: Parallelreaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 50 l/gh, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 1000 mg Korund (100 – 300 μ m).

entwicklung zu favorisieren war. Hier erschien der Katalysator *C-50* als Erfolg versprechendes Präparat: Ein hoch beladenes, durch Co-Fällung erhaltenes Nickel-Aluminiumoxid-System, das bei beiden Messtemperaturen das jeweils beste Ergebnis erzielte. Die Resultate für den Katalysator *C-30* deuten zudem an, dass auch mit einer geringeren Metallbeladung gute Ergebnisse erzielt werden können.

Der Katalysator *I-30* lässt zudem imprägnierte Nickelkatalysatoren als aussichtsreiche Kandidaten erscheinen. Ihre Aktivität nimmt bei sinkender Temperatur jedoch stärker ab als die der co-gefällten Systeme. Noch stärker ausgeprägt ist dieses Verhalten bei dem durch kontrollierte Fällung erhaltenen Katalysator *F-30*. In dieser Hinsicht das eisenhaltige Nickelsystem *Fe-10* deutlich bessere Resultate: Während dieses bei 300 °C nur mittelmäßige Ergebnisse erzielt, zeigt es bei 275 °C die vierthöchste Aktivität aller getesteten Katalysatoren.

Insgesamt erschien die Weiterentwicklung hoch beladener, co-gefällter Systeme besonders aussichtsreich, doch sollte vorher geprüft werden, ob Nickel-Eisen-Katalysatoren mit höherer Aktivität präpariert werden können. Die Vorteile wurden in einer geringeren Metallbeladung und einer weniger aufwendigen Präparation dieser Systeme durch Imprägnierung gesehen.

6.2 Untersuchung wichtiger Parameter-Effekte durch statistische Versuchsplanung

6.2.1 Planung und Durchführung der Experimente

Aufgabenstellung und Versuchsumfang

Da der Parallelreaktor aus organisatorischen Gründen für Folgeversuche nicht zur Verfügung stand, konnten diese nur an der Einzeltestanlage durchgeführt werden. Aufgrund der stark reduzierten Versuchskapazität konnten nur wenige Nickel-Eisen-Katalysatoren untersucht werden.

Aus diesem Grund wurde ein Versuchsplan mit einem Umfang von acht Versuchen aufgestellt, bei dem vier vermutlich einflussreiche Parameter betrachtet wurden. Dies gestattete zumindest die Bestimmung der reinen Parameter-Effekte (2_{IV}^{4-1} -Plan).

Diskussion wichtiger Parameter

Als wahrscheinlich elementare Parameter für Nickel-Eisen-Katalysatoren waren zunächst die Metallbeladung und der Eisengehalt zu nennen. Ähnlich bedeutsam schien die Wahl des Trägermaterials. Bei der Suche nach weiteren bedeutsamen Einflussgrößen ist es hilfreich, den Prozess der Katalysator-Präparation in mehrere Schritte zu untergliedern. Die Präparation sollte durch Kapillarimprägnierung erfolgen, und es sollten Metallbeladungen von etwa 20 Ma.-% realisiert werden; dies war nur durch mehrfache Imprägnierung zu erreichen.

Für die Imprägnierung selbst können zahlreiche Parameter genannt werden, welche die Eigenschaften des Katalysators deutlich beeinflussen sollten: Der pH-Wert der Imprägnierlösung könnte die Wechselwirkung zwischen Trägeroberfläche und den Metallsalzen maßgeblich beeinflussen, eine lange Kontaktzeit der Lösung mit dem Träger zu einer höheren Dispersion führen. Zudem stellte sich die Frage, ob Nickel und Eisen gemeinsam oder separat auf den Träger imprägniert werden sollen.

Nach der Imprägnierung mussten die Präparate getrocknet werden. Hierbei kann die Trocknungstemperatur von großer Bedeutung sein, aber auch die Art der Trocknung: Diese kann in einem vorgeheizten Trockenschrank vollzogen werden, oder in einem Trockenofen, bei dem sich definierte Trocknungsbedingungen – Heizrampe, Dauer und Endtemperatur – einstellen lassen. Hinsichtlich der mehrfachen Imprägnierung blieb zu klären, ob die Präparate nach jedem Imprägnierschritt getrocknet oder calciniert werden sollten. Nach einer Trocknung könnten die abgeschiedenen Salzkristalle als Kristallisationskeime während des nächsten Imprägnierschrittes dienen; bei einer Calciniierung werden die Vorläufer dagegen in ihre Oxide überführt und können vermutlich nicht mehr als Kristallisationskeime fungieren.

Der letzte Schritt der Präparation besteht in der Calciniierung des Präparats. Diese ist charakterisiert durch die Heizrampe, der Endtemperatur und der Dauer des Calcinierens. Ferner ist eine Calciniierung unter Schutzgas möglich, und auch das Gefäß, in dem sich das Präparat befindet, könnte die Eigenschaften des Katalysators mit bestimmen.

Vor der Methanisierung muss der Katalysator unter erhöhter Temperatur mit Wasserstoff aktiviert werden. Neben den bereits besprochenen Parametern des Temperaturprogramms könnte hier die Konzentration des Wasserstoffs und möglicherweise auch die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches von Bedeutung sein.

Die Gesamtbeladung beschreibt den prozentualen Massenanteil von Nickel und Eisen

am Katalysator. Durch eine erhöhte Beladung sollte sich die Aktivität des Katalysators erhöhen lassen, und es wurde bereits für eine kleine Abstufung ein deutlicher Effekt erwartet.

Der Eisenanteil ist auf die Masse an Nickel bezogen. Da Eisen in der Literatur als mäßig aktiver Methanisierungskatalysator beschrieben wird, wurde vermutet, dass ein Reduzieren der Eisengehalts zu einer erhöhten Aktivität führen könnte [25]. Um einen groben Vergleich zum Katalysator *Fe-10* ziehen zu können, wurde der höhere Eisengehalt mit 0,4 festgelegt.

Die Präparation erfolgte durch Kapillarimprägnierung, mit γ -Aluminiumoxid als Trägermaterial. Die Trocknung der imprägnierten Pulver wurde bei 180 °C durchgeführt, die Calcinierung bei 450 °C mit einer Heizrate von 6 K/min. Um die hohen Metallbeladungen zu realisieren, musste die Imprägnierung in drei Schritten durchgeführt werden. Nickel und Eisen wurden gemeinsam aufgetragen, als wasserlösliche Vorläufer dienten die Nitratsalze.

Ein Teil der Katalysatoren wurde nach jedem Imprägnierschritt in einem verschlossenem Gefäß bei Raumtemperatur für sechs Stunden stehen gelassen. Eine solche Kontaktzeit kann eine erhöhte Dispersion bewirken. Es war ungewiss, wie sich eine Kontaktzeit auf ein bimetallisches System auswirken würde, doch wurde ein deutlicher Einfluss dieses Parameters vermutet.

Katalyse-Ergebnisse

Die Katalysatoren wurden in der Einzeltestanlage bei 450 °C mit Wasserstoff aktiviert und anschließend in einem Temperaturbereich von 240–300 °C in Schritten von 15 K, beginnend bei der niedrigsten Temperatur, vermessen. Der Katalysator *Fe-10* wurde als Vergleichssystem ebenfalls gemessen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 6.2 dargestellt. Alle acht Katalysatoren zeigen im gesamten Temperaturbereich eine deutlich höhere Aktivität als das ursprüngliche Nickel-Eisen-System *Fe-10*. Der Katalysator *ac* erzielt bei allen Messtemperaturen den höchsten Umsatz,

Tabelle 6.2 – Parameter und ihre Einstellungen für den statistischen Versuchsplan.

Faktor	Parameter	+	-
A	Gesamtbeladung (in Ma.-%)	25	20
B	rel. Eisenanteil	0,4	0,2
C	Zwischenbehandlung	Calcinieren	Trocknen
D (ABC)	Kontaktzeit (in h)	6	0

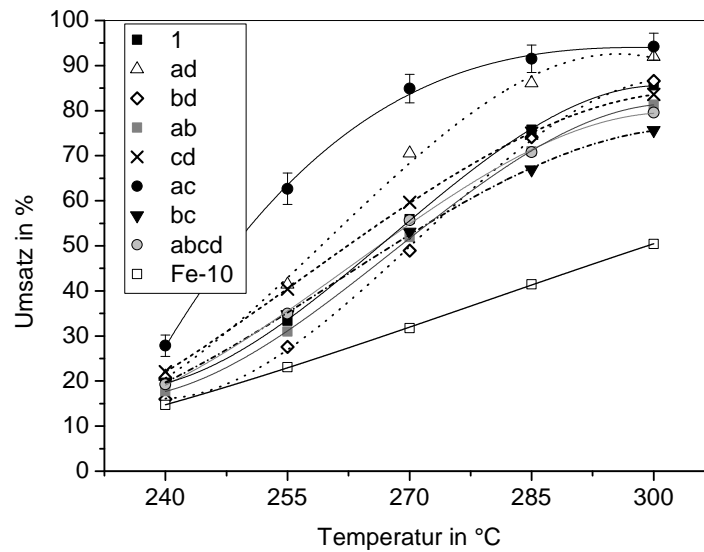


Abbildung 6.2 – Temperaturabhängige Umsätze der im Rahmen des Versuchsplans präparierten Katalysatoren, genähert durch Polynome dritten Grades. $2s$ -Fehler
Bedingungen: Einzeltest-Reaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 35 l/gh Belastung mit Eduktgas, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 675 mg Korund (100–300 μm).

doch auch der Katalysator *ad* kann sich von den übrigen Kontakten deutlich absetzen. Die anderen sechs Katalysatoren zeigen im Mittel ähnliche Umsätze, unterscheiden sich jedoch bei den verschiedenen Messtemperaturen in ihrer Aktivität. Vor allem die Katalysatoren mit höherer Eisenmenge – *ab*, *bd*, *bc* und *abcd* – zeigen bei niedrigen Temperaturen eine etwas geringere Aktivität, die in manchen Fällen bei höheren Temperaturen jedoch erheblich zunimmt. Besonders die Probe *bd* zeigt dieses Verhalten.

Die Temperatur-Umsatzkurven können in guter Näherung als Polynome dritten Grades beschrieben werden. Die Versuchsstreuung, die exemplarisch für den Katalysator *ac* angegeben ist, wurde mangels Wiederholungsversuchen nicht innerhalb des hier beschriebenen Versuchsplans bestimmt: Es handelt sich um einen Schätzwert aus einer anderen Versuchsreihe, bei welcher Nickel-Katalysatoren vergleichbarer Beladung durch Imprägnierung hergestellt wurden (vgl. Kapitel 5). Die Versuchsstreuung ist hier als grobe Schätzung und im Rahmen der nachfolgend besprochenen Varianzanalyse als Entscheidungshilfe zu verstehen. Sie impliziert eine gute Unterscheidbarkeit der einzelnen Temperatur-Umsatzkurven.

Aus den Katalyse-Ergebnissen geht hervor, dass die Metallbeladung und die Eisenmenge

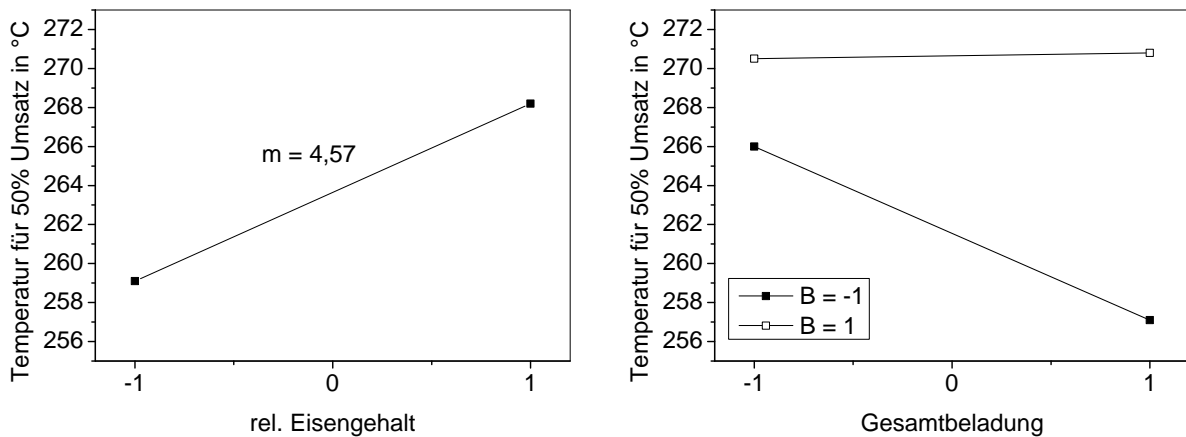


Abbildung 6.3 – Grafische Auswertung des Haupteffektes des Eisengehalts (links) und des Zweifach-Wechselwirkungseffektes zwischen Eisengehalt und Gesamtbeladung (rechts). Die Geradensteigung beschreibt die Stärke des Effektes, die Abweichung von der Parallelität die Natur der Wechselwirkung.

wichtige Parameter darstellen: Die beiden besten Katalysatoren weisen eine hohe Metallbeladung und einen geringen Eisengehalt auf. Die Temperatur-Umsatzkurven der anderen sechs Präparate lassen sich anhand dieser beiden Parameter jedoch schwer erklären, da sie dicht beieinander liegen und sich die Kurven untereinander schneiden.

6.2.2 Größe und Signifikanz der Parameter-Effekte

Temperatur für fünfzig Prozent Umsatz

Wie in Abb. 6.2 gezeigt, können die Temperatur-Umsatzkurven aller getesteten Katalysatoren gut mit Hilfe von Polynomen dritten Grades beschrieben werden. Aus ihnen kann für jeden Katalysator die Temperatur interpoliert werden, bei der ein Umsatz von 50 % erreicht wird. Über diese Werte lassen sich die temperaturabhängigen Aktivitäten leicht und in übersichtlicher Form vergleichen: Je geringer die ermittelte Temperatur, desto aktiver ist der Katalysator. Im Folgenden wird diese Größe als $U^{-1}(0,5)$ bezeichnet. Sie kann grafisch leicht als Schnittpunkt des jeweiligen Näherungspolynoms mit einer Parallelen zur Umsatzachse auf Höhe von 50 % Umsatz ermittelt werden.

Zusammenfassend kann man den in Abb. 6.3 aufgeführten Effekten entnehmen, dass die Aktivität der Katalysatoren vor allem von der Gesamtbeladung und dem Eisengehalt bestimmt wird. Ein zu hoher Eisengehalt sollte vermieden werden, da dieser nicht nur die Aktivität des Katalysators senkt, sondern zudem den positiven Effekt einer erhöhten

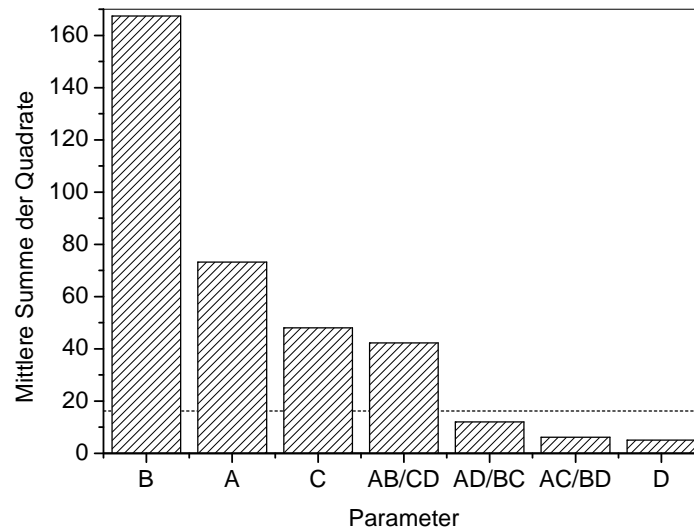


Abbildung 6.4 – Varianzanalyse der Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf $U^{-1}(0,5)$ Die Säulen repräsentieren die Quadratsummen der berechneten Effekte. Die Signifikanzgrenze ist als gestrichelte Linie gezeichnet ($P = 0,95$).

Metallbeladung weitgehend negiert. Darüber hinaus scheint auch die Art der Zwischenbehandlung relevant zu sein: Der Katalysator sollte nach jedem Imprägnierschritt calciniert werden. Ein Kontaktzeit der frisch imprägnierten, noch nassen Katalysatoren zeigt einen geringen Effekt, der möglicherweise allein von der Versuchsstreuung herrührt. Entsprechend kann eine Wechselwirkung der Kontaktzeit mit den anderen Versuchsparametern vermutlich ausgeschlossen werden.

Varianzanalyse und Signifikanztest

Werden die mittleren Quadratsummen absteigend nach ihrer Größe sortiert in ein Säulendiagramm eingetragen, so erhält man einen deutlich besseren Eindruck von der Stärke der einzelnen Effekte (Abb. 6.4). Der Eisengehalt geht als eindeutig dominierender Parameter hervor, doch auch die Gesamtbeladung A und die Zwischenbehandlung C setzen sich zusammen mit der Summe der Zweifachwechselwirkungen AB und BD deutlich von den übrigen Effekten ab. Die Kontaktzeit zeigt von allen Effekten die geringste Quadratsumme und ist damit wahrscheinlich unbedeutend für die Präparation.

Da die Versuchsstreuung nicht im Rahmen des hier beschriebenen Versuchsplans ermittelt wurde, sollte diese Signifikanzgrenze als Entscheidungshilfe verstanden werden. Aus Abb. 6.4 geht nun hervor, dass die Kontaktzeit tatsächlich keinen Einfluss auf die

Aktivität der Katalysatoren nimmt und demnach die Wechselwirkungseffekte AD , BD und CD ebenfalls nicht signifikant sind.

Neben den Haupteffekten A , B und C kann auch die Wechselwirkung zwischen Metallbeladung und Eisengehalt AB als signifikant angesehen werden. Der Wechselwirkungseffekt zwischen Eisengehalt und Zwischenbehandlung BC liegt unterhalb der Signifikanzgrenze, könnte aber dennoch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit relevant sein. Für die Wechselwirkung AC ist dies weniger wahrscheinlich. Insgesamt bestätigt die Varianzanalyse die – allein auf der Auswertung des Versuchsplans basierenden – Vermutungen über die tatsächlich relevanten Effekte.

Beschreibung durch ein lineares Modell

Die Temperatur für 50 % Umsatz ($U^{-1}(0,5)$) kann mit Hilfe der signifikanten Parameter- und Wechselwirkungseffekte in Form einer linearen Gleichung beschrieben werden. Die Koeffizienten entsprechen den berechneten Effekten, für die Parameter sind die kodierten Stufeneinstellungen einzusetzen (vgl. Tab. 6.2). Aus der linearen Regression wurde ein Fehler von $\pm 1,0^\circ\text{C}$ ermittelt.

$$U^{-1}(0,5) = 263,7 - 3,0A + 4,6B - 2,5C + 2,3AB \quad (6.1)$$

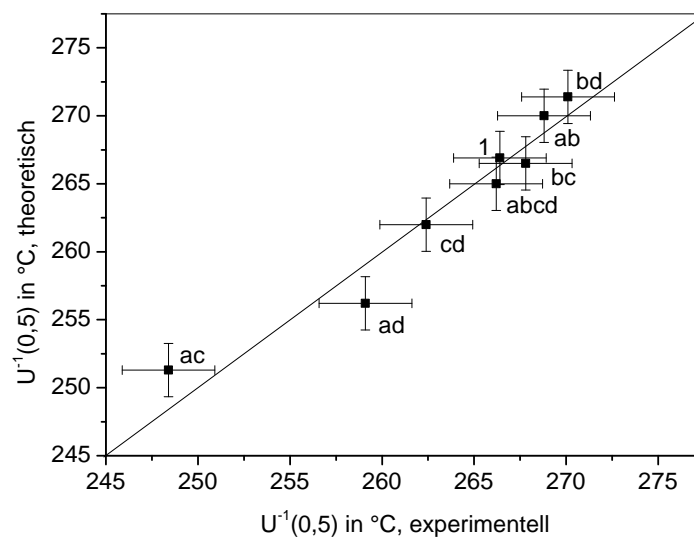


Abbildung 6.5 – Die Vorhersagen des linearen Modells sind gegen die experimentell ermittelten $U^{-1}(0,5)$ Werte aufgetragen ($2s$ -Fehler). Die Diagonale beschreibt den Verlauf fehlerfreier Vorhersagen.

Tabelle 6.3 – Signifikanztabelle für die lineare Beschreibung des $U^{-1}(0,5)$ Wertes, mit Quadratsummen SQ , Freiheitsgraden dieser Summen FG und mittleren Quadratsummen MQ .

	SQ	FG	MQ
Modell	330,9	4	82,7
Residuen	23,3	3	7,7

Die Gültigkeit des linearen Modells kann durch den Vergleich der gemessenen Werte mit den über das Modell berechneten Werten beurteilt werden. Dieser Vergleich wird in Abb. 6.5 vollzogen, indem die vorhergesagten Werte für $U^{-1}(0,5)$ gegen die experimentell ermittelten Werte aufgetragen werden: Stimmen Vorhersage und Experiment vollkommen überein, so liegt der Datenpunkt direkt auf der Diagonalen. Das Modell stimmt mit den Versuchsergebnissen gut überein, verliert jedoch für aktive Katalysatoren bereits sichtlich an Genauigkeit: Für den Katalysator *ad* wird eine zu hohe Aktivität vorhergesagt, während Katalysator *ac* aktiver ist als erwartet.

Neben einer grafischen Auswertung kann die Signifikanz des Modells durch eine Varianzanalyse leicht beurteilt werden. Dazu werden zunächst die Quadratsummen der signifikanten Effekte getrennt von denen der irrelevanten Effekte aufsummiert:

$$\begin{aligned} SQ_{\text{Modell}} &= SQ(A) + SQ(B) + SQ(C) + SQ(AB) = \\ &= 8 \cdot (A^2 + B^2 + C^2 + AB^2) = 330,9 \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$SQ_{\text{Residuen}} = SQ(D) + SQ(AC) + SQ(BC) = 23,3 \quad (6.3)$$

Die Residuen beschreiben die Abweichung des Modells von den experimentellen Daten und ergeben sich aus den als nicht signifikant befundenen Effekten, welche als zufälliges Rauschen interpretiert werden. Ziel der Varianzanalyse ist es, festzustellen, ob das Modell sich mit einer festzulegenden Wahrscheinlichkeit von der Zufallsstreuung absetzt.

Beide Summen werden gemittelt, indem sie durch ihre Freiheitsgrade dividiert werden. Da jede Quadratsumme – gemeint sind die einzelnen Summanden – nur einfach bestimmt wurde, ist der Freiheitsgrad gleich der Anzahl an Summanden. Die für diese Rechnung relevanten Größen sind in Tab. 6.3 zusammengefasst.

Der Quotient aus den beiden gemittelten Quadratsummen repräsentiert die Testgröße

F_{sgn} , mit deren Hilfe die Signifikanz beurteilt werden kann:

$$F_{\text{sgn}} = \frac{MQ_{\text{Modell}}}{MQ_{\text{Residuen}}} = 10,7 \quad (6.4)$$

Dieser Wert ist größer als das entsprechende Quantil $F_{4;3;0,95}$, das Tabellenwerken entnommen werden kann und 9,12 beträgt. Das gefundene Modell ist somit gegenüber den Residuen mit einer Wahrscheinlichkeit von über 95 % signifikant.

Um die Güte des Modells eingehend beurteilen zu können, wären weitere Versuche innerhalb des abgedeckten Parameterraums erforderlich. Vor allem bliebe zu prüfen, ob ein lineares Modell die Zusammenhänge tatsächlich korrekt beschreibt. Dies wäre zum Beispiel durch Versuche im Zentrum des Versuchsplanes möglich.

6.2.3 Temperaturabhängigkeit der Parametereffekte

Durch die interpolierte Größe $U^{-1}(0,5)$ konnten die Aktivitäten der verschiedenen Katalysatoren unkompliziert miteinander verglichen werden. Die Auswertung dieser Antwortgröße mit Hilfe der Varianzanalyse lieferte wichtige Erkenntnisse und plausible Ergebnisse.

Man kann sich anhand Abb. 6.2 jedoch leicht davon überzeugen, dass der Weg über den $U^{-1}(0,5)$ -Wert zwar eine sinnvolle Vereinfachung ist, die gesamte Komplexität der Versuchsdaten jedoch nicht abdecken kann. Besonders deutlich wird dies am Beispiel des Katalysators *bd*: Dieser zeigt bei niedrigen bis mittleren Temperaturen eine nur geringe Aktivität, zählt bei hohen Temperaturen aber zu den vier besten Katalysatoren. Eine Beurteilung nach der erforderlichen Temperatur für 50 % Umsatz lässt *bd* zu Unrecht als das schlechteste Präparat des Versuchsplans erscheinen. Demnach werden die Parameter-Effekte nicht vollständig durch Gl. 6.1 beschrieben; dies liegt in einer Temperaturabhängigkeit der Effekte begründet und erklärt die Überschneidungen der Temperatur-Umsatzkurven.

Die Temperaturabhängigkeit der Parameter-Effekte ist in Abb. 6.6 gezeigt. Bei bestimmten Temperaturen nicht signifikante Effekte wurden an den jeweiligen Stellen gleich Null gesetzt. Wie zu sehen, sind für die Umsätze bei den verschiedenen Temperaturen genau die gleichen Parameter von Bedeutung, die bereits bei der Analyse von $U^{-1}(0,5)$ als signifikant erkannt worden waren.

Die Parameter-Effekte durchlaufen im Bereich von 255 – 275 °C ein Maximum: In diesem Temperaturbereich treten die stärksten Aktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen

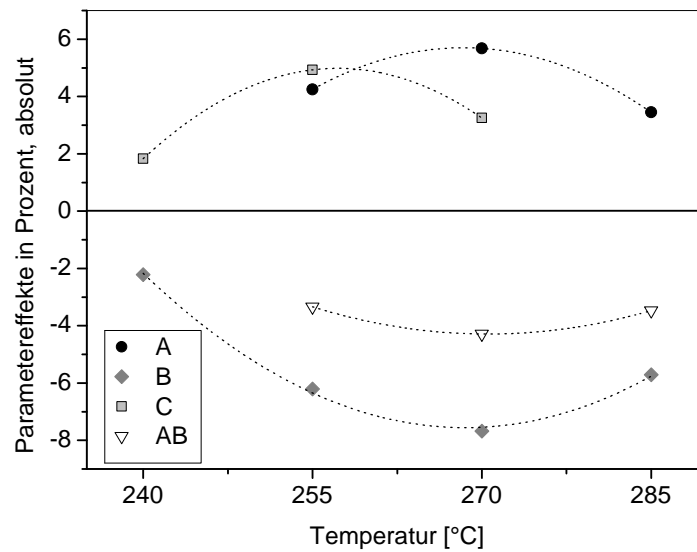


Abbildung 6.6 – Die Stärke der signifikanten Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die erzielten Umsätze ist in einem Bereich von 240 – 285 °C gegen die Temperatur aufgetragen. Polynomische Näherungen dienen der Übersichtlichkeit. A: Gesamtbeladung; B: rel. Eisengehalt; C: Zwischenbehandlung.

Katalysatoren auf, und entsprechend deutlich sind die beobachteten Effekte. Bei 240 °C erreichen die Katalysatoren allgemein nur geringe Umsätze, weswegen die Unterschiede und damit die Parameter-Effekte auch hier gering ausfallen. Entsprechend schwierig erscheint es daher, die Aktivität bei niedrigen Temperaturen durch Variation der hier betrachteten Parameter weiter erhöhen zu wollen.

Die Metallbeladung ist nur im mittleren Temperaturbereich von Bedeutung, nimmt dort aber erheblichen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators: Wie zu erwarten, kann der Umsatz durch eine erhöhte Beladung deutlich gesteigert werden. Noch wichtiger – und als einziger Effekt über den vollständigen Temperaturbereich relevant – ist der Eisenanteil: Das negative Vorzeichen des Effektes bedeutet, dass ein geringer Eisenanteil zu überdurchschnittlich hohen Umsätzen führt. Die Effekte beider Parameter durchlaufen bei etwa 270 °C ein Maximum; gleiches gilt für den Wechselwirkungseffekt dieser beiden Parameter.

Die Aktivität lässt sich im Bereich niedriger Temperaturen erhöhen, wenn der Katalysator nach jedem Imprägnierschritt calciniert wird, statt nur getrocknet. Dieser Effekt wird bei der Auswertung von $U^{-1}(0,5)$ unterschätzt.

6.3 Versuche zur Optimierung der Nickel-Eisen-Katalysatoren

6.3.1 Methode des steilsten Anstiegs

Trotz eines geringen Versuchsumfanges von nur acht Experimenten konnten durch den statistischen Versuchsplan wichtige Erkenntnisse für die Präparation hoch aktiver Nickel-Eisen-Katalysatoren gewonnen werden. Zudem wurden gegenüber dem ursprünglichen System *Fe-10* große Fortschritte erzielt, wie aus Abb. 6.2 hervorgeht. Dem kurzfristigen Ziel folgend, einen guten Katalysator für Pilotversuche zu finden, sollten nun Optimierungsversuche basierend auf den Erkenntnissen des Versuchsplans durchgeführt werden. Zu diesem Zweck sollten die bereits untersuchten Parameter über die ursprünglichen Grenzen hinaus variiert werden, gemäß der *Methode des steilsten Anstiegs* [143].

Als die zu optimierende Größe wurde die Temperatur für 50 % Umsatz $U^{-1}(0, 5)$ gewählt, da diese die Aktivität des Katalysators gut beschreibt und gegenüber der Verwendung unpräziser, gewichteter Summen aus den Umsätzen bei verschiedenen Temperaturen vorteilhaft erschien. Die Gl. 6.1 des linearen Modells für $U^{-1}(0, 5)$ kann zunächst vereinfacht werden, da als Zwischenbehandlung stets eine Calcinierung durchgeführt werden soll:

$$U^{-1}(0, 5) = 263,1 - 3,0A + 4,6B - 2,5 + 2,3AB \quad \text{mit } C = 1 \quad (6.5)$$

Die Richtung des steilsten Anstiegs wird durch den Gradienten vorgegeben, bei dem es sich – da nur zwei numerische Faktoren für die Beschreibung des Modells benötigt werden – um einen zweidimensionalen Vektor handelt:

$$\overrightarrow{\text{grad}}(U^{-1}(0, 5)) = \overrightarrow{\nabla}(U^{-1}(0, 5)) = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial A} U^{-1}(0, 5) \\ \frac{\partial}{\partial B} U^{-1}(0, 5) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3,0 + 2,3B \\ 4,6 + 2,3A \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

Der Gradient zeigt in Richtung des steilsten Anstieges und weist damit den Weg zu Katalysatoren, die erst bei hohen Temperaturen einen Umsatz von 50 % erreichen. Da hier jedoch nach einem möglichst aktiven Katalysator gesucht wird, sollte dem Gradienten in entgegengesetzter Richtung gefolgt werden: Die Metallbeladung ist zu erhöhen und der Eisengehalt zu senken. Hierbei gibt der Gradient nur die Richtung vor, aber keine Information darüber, welche Strecke bis zum vermuteten Maximum zurückzulegen ist. Durch Multiplizieren des Gradienten mit einem Vorfaktor λ können die Parameter-Einstellungen

Tabelle 6.4 – Kodierte und tatsächliche Parameter-Einstellungen für die Gesamtbeladung und den Eisenanteil in Abhängigkeit des Faktors λ .

λ	A	B	Beladung in ma.-%	rel. Eisenanteil
0	0	0	22,5	0,30
0,2	0,60	-0,92	24,0	0,21
0,4	1,20	-1,84	25,5	0,12
0,6	1,80	-2,76	27,0	0,024
0,8	2,40	-3,68	28,5	-0,068

für neue Versuche in Richtung des steilsten Anstieges oder Abstieges gefunden werden. Als Fußpunkt des Optimierungsvektors \vec{v} wird der Zentralpunkt des Versuchsplans gewählt, an dem alle Parameter die kodierte Einstellung Null innehaben. Der Vektor \vec{v}' , der die Richtung für die Parameter-Variationen für die Optimierung der Katalysatoren vorgibt, ergibt sich damit zu:

$$\vec{v}' = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(U^{-1}(0,5)) = -\lambda \begin{pmatrix} -3,0 \\ 4,6 \end{pmatrix} \quad \text{mit } A = 0, B = 0 \quad (6.7)$$

Zunächst sollte dem Vektor \vec{v} ausgehend vom Zentralpunkten in Schritten von 0,2 Einheiten gefolgt werden. Die kodierten und realen Einstellungen der Parameter für die daraus resultierenden durchzuführenden Versuchen sind in Tab. 6.4 zusammengefasst, welche bereits eine Schwäche dieser Methode aufzeigt: Der Eisengehalt sinkt linear mit λ und erreicht schnell einen nicht realisierbaren, negativen Absolutwert. Davon abgesehen scheint es ohnehin nicht sinnvoll, den Eisengehalt derart drastisch zu senken. Aus diesem Grund

Tabelle 6.5 – Kodierte und tatsächliche Gesamtbeladungen und Eisenanteile der Präparate für die Optimierungsversuche.

Versuch	Bel. Nickel	Bel. Eisen	Gesamtbeladung	Eisenanteil		$U^{-1}(0,5)$
	in ma.-%	in ma.-%	A	B	in °C	
ZP	15,8	6,8	0,0	0,0	254,5	
Opt-1	23	3	1,4	-1,8	—	
Opt-2	27	3	3,0	-2,0	254,7	
Opt-3	31	2	4,2	-2,4	264,9	
Opt-4	30	5	5,0	-1,6	249,4	
Opt-5	30	0	3,0	-3,0	275,9	

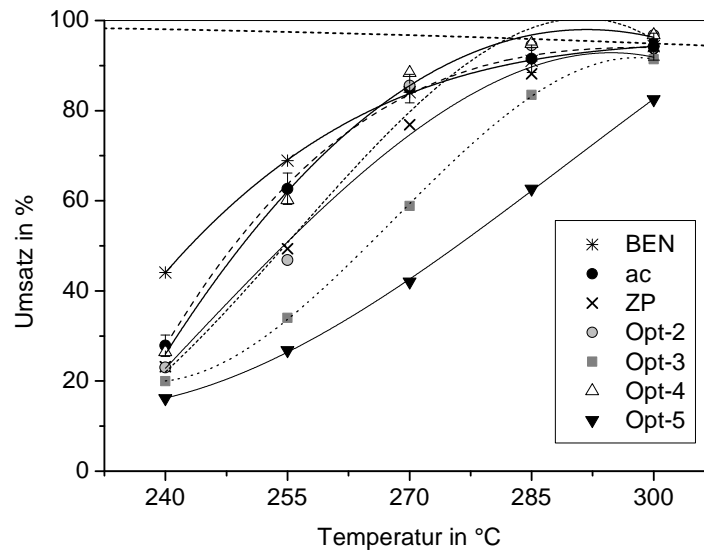


Abbildung 6.7 – Ergebnisse der Optimierungsversuche. Die erzielten Umsätze der Katalysatoren sind gegen die Temperatur aufgetragen und durch Polynome dritten Grades beschrieben. Die gestrichelte Linie beschreibt den gemäß thermodynamischen Berechnungen möglichen, maximalen Umsatz an Kohlenstoffdioxid. *Bedingungen:* Einzeltest-Reaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 35 l/gh Belastung mit Eduktgas, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 675 mg Korund (100–300 µm).

wurde der Gradient nicht stur befolgt, sondern einige Experimente geplant, bei denen die Beladung erhöht, der Eisenanteil aber nur moderat gesenkt wurde. Die Katalysatoren für die Folgeversuche sind in Tab. 6.5 zusammengefasst.

In Abb. 6.7 wird die katalytische Aktivität der Präparate für die Optimierungsversuche mit dem besten Katalysator des Versuchsplans *ac* und dem Vergleichskatalysator *BEN* verglichen. Die einzelnen Kurven wurden durch Polynome dritten Grades genähert, wodurch die Kurven gut beschrieben werden, auch wenn der Verlauf ab Erreichen des thermodynamisch möglichen Höchstumsatzes nicht korrekt beschrieben wird.

Der Vergleich mit dem Katalysator *ac* zeigt, dass die Optimierungsversuche zu keiner erwähnenswerten Verbesserung geführt haben. Offensichtlich bewirkt eine zu geringe Eisenmenge einen erheblichen Einbruch der Niedrigtemperaturaktivität, wie anhand der Katalysatoren *Opt-2* und *Opt-3* deutlich wird. Das hoch beladene System *Opt-4* erzielt ähnlich gute Ergebnisse wie der Katalysator *ac*; auch hier könnte ein zu geringer Eisengehalt erklären, warum die Aktivität des Katalysators *ac* nicht übertroffen wird.

Bemerkenswert ist die hohe Aktivität des Katalysators *ZP*, welcher von allen Katalysa-

toren die geringste Gesamtbeladung und zugleich den höchsten Eisenanteil aufweist. Er übertrifft den hoch beladenen Katalysator *Opt-3* im gesamten Temperaturbereich und zeigt eine ähnliche Niedrigtemperaturaktivität wie *Opt-2*. Dies verstärkt den Eindruck, dass der Zusatz von Eisen besonders die Aktivität bei niedrigen Reaktionstemperaturen erhöht und ein bestimmter Eisengehalt nicht unterschritten werden sollte.

Das eisenfreie Nickelsystem *Opt-5* erzielt trotz einer hohen Metallbeladung von 30 Ma.-% das schlechteste Ergebnis der hier besprochenen Katalysatoren. Der Zusatz von Eisen hat demnach einen eindeutig positiven Effekt, und eine derart energische Reduktion des Eisenanteils wie in Gl. 6.6 gefordert erscheint wenig sinnvoll.

Der Vergleich mit dem Benchmark-Katalysator gibt eine Orientierung, in wie weit durch Zusatz von Eisen die Beladung bei gleichbleibender Aktivität gesenkt werden kann. Zwar kann die Niedrigtemperaturaktivität des mit 50 Ma.-% beladenen Nickelsystems nicht erreicht werden, für höhere Temperaturen ist der Zusatz von Eisen und ein Reduzieren der Metallbeladung jedoch offensichtlich zielführend. Die Vorteile einer reduzierten Metallbeladung liegen in vermutlich geringeren Kosten und einer breiteren Auswahl an Präparationsmethoden.

6.3.2 Vergleich der Ergebnisse mit dem linearen Modell

Die Methode des steilsten Anstiegs führte zu keiner Verbesserung des Nickel-Eisen-Systems. Um die Ursache für diesen Misserfolg zu finden, wurden die Vorhersagen des in Gl. 6.1 beschriebenen linearen Modells mit den erzielten Ergebnissen verglichen (vgl. Abb. 6.8): Das lineare Modell ist für die Vorhersage der $U^{-1}(0,5)$ Werte unbrauchbar und überschätzt die Aktivität der Präparate deutlich. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, warum Modelle nicht über ihren Gültigkeitsbereich hinaus extrapoliert werden dürfen.

Ein Grund für die großen Abweichungen zwischen Vorhersage und Realität wird anhand der Ergebnisse für den Katalysator *ZP* deutlich. Dieser stellt in Hinblick der Parameter-Einstellungen den Zentralpunkt des vorangegangenen Versuchsplans und damit auch den Ausgangspunkt des Gradientenverfahrens dar; sind die vom Modell beschriebenen Zusammenhänge tatsächlich linear, so sollte der vorhergesagte $U^{-1}(0,5)$ -Wert für diesen Katalysator gut mit dem Experiment übereinstimmen. Tatsächlich weicht der experimentell ermittelte Wert um etwa 6 K von dem berechneten Wert ab: Das Präparat ist deutlich aktiver als vorhergesehen. Die vom Modell beschriebenen Zusammenhänge verhalten sich nicht linear, weswegen bereits eine Interpolation zu deutlichen Abweichungen führt

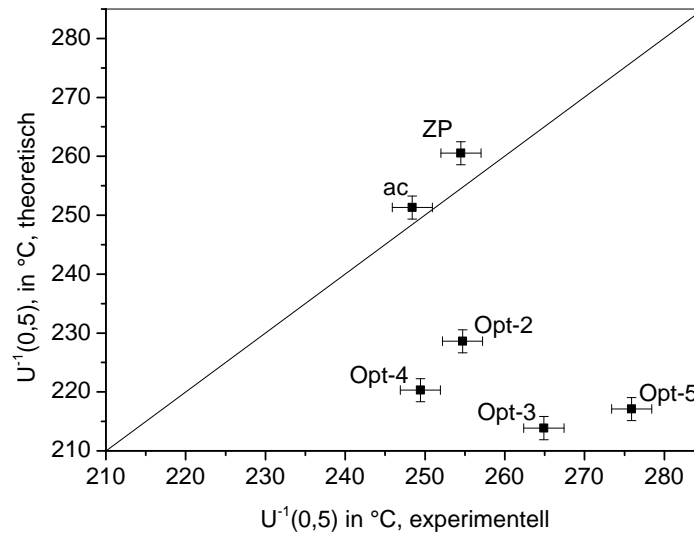


Abbildung 6.8 – Die vorhergesagten $U^{-1}(0,5)$ Werte des linearen Modells sind gegen die experimentell bestimmten Werte aufgetragen. Die Diagonale beschreibt den Verlauf exakter Vorhersagen.

und der ermittelte Gradient erheblich vom tatsächlichen, steilsten Anstieg abweicht.

Aus den Versuchen kann grob der Trend erkannt werden, dass die Eisenmenge die Niedrigtemperatur-Aktivität erhöht, während der Umsatz bei höheren Temperaturen vor allem von der Gesamtbeladung abhängt, sofern zumindest eine geringe Menge an Eisen vorhanden ist. Die guten Ergebnisse des Katalysators *ZP* vor allem bei 240 °C und 255 °C scheinen demnach vor allem mit dem Eisengehalt zusammenzuhängen. Der relativ hohe Eisengehalt von 0,3 deutet darauf hin, dass das Optimum zwischen den ursprünglichen Einstellgrenzen des Versuchsplans – 0,2 und 0,4 – zu suchen ist, und nicht bei einem Wert kleiner 0,2, wie es der Versuchsplan suggeriert hatte. Klarheit würde hier ein Versuchsplan höherer Ordnung schaffen, in dessen Rahmen der Eisengehalt auf drei statt nur zwei Stufen variiert wird. Zudem bleibt die Frage offen, ob das Verhältnis der Eisenmenge zur Nickelmenge der relevante Parameter ist, oder die Eisenbeladung die Aktivität unabhängig von der Nickelmenge beeinflusst.

6.4 Diskussion der Temperatur-Umsatzkurven

6.4.1 Wendepunkte und Lage des thermodynamischen Gleichgewichts

Um die promotierende Eigenschaften des Eisens erklären zu können, bedarf es umfangreicher Experimente, in deren Rahmen Nickel-Eisen-Systeme umfassend charakterisiert und ihre katalytischen Eigenschaften genauer untersucht werden, als dies in der hier beschriebenen Arbeit möglich war. Hinweise über die Wirkung der Eisenzusätze könnten jedoch bereits aus einer Diskussion der Temperatur-Umsatzkurven einiger der hier untersuchten Nickel-Eisen-Katalysatoren hervorgehen.

In Abb. 6.9 sind die als Polynome dritten Grades genäherten Temperatur-Umsatzkurven ausgewählter Nickel-Eisen-Katalysatoren abgebildet. Eine erste Besonderheit ergibt sich aus dem Vergleich der Kurvenverläufe für den hoch aktiven Nickel-Eisen-Katalysator *ac* und dem reinen Nickelsystem *Opt-5*: Im ersten Fall beobachtet man eine Abnahme, im zweiten eine Zunahme der Kurvensteigung mit der Temperatur. In der Kurve des Katalysators *bd* liegt klar erkennbar ein Wendepunkt vor: Die Aktivität gleicht bei niedrigen

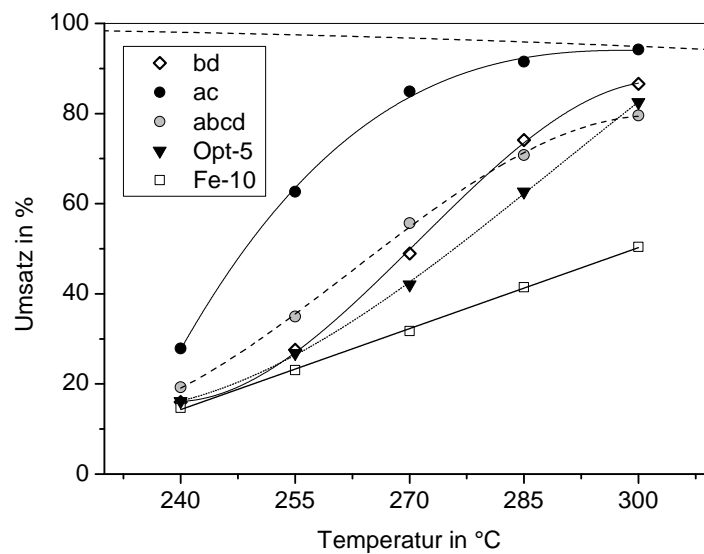


Abbildung 6.9 – Verlauf der Temperatur-Umsatzkurven ausgewählter Nickel-Eisen-Katalysatoren, beschrieben durch Polynome dritten Grades. Der thermodynamisch mögliche Höchstumsatz ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Temperaturen der des Nickel-Katalysators *Opt-5*, nimmt dann jedoch stärker zu. Bei etwa 270 °C nimmt die Steigung der Kurve jedoch erkennbar ab, und der Aktivitätsvorsprung zum Nickel-Katalysator sinkt zunehmend. Bei 300 °C schließlich zeigen beide Katalysatoren wieder ähnliche Umsätze.

Insbesondere die Temperatur-Umsatzkurve des Katalysators *abcd* flacht noch vor dem Erreichen des thermodynamisch möglichen maximalen Umsatzes erheblich ab. Auch die mit abnehmender Steigung verlaufende Kurve des Katalysators *ac* lässt sich nicht aus der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts ableiten. Spätestens der strikt lineare Verlauf, der für die temperaturabhängige Aktivität des Katalysators *Fe-10* vorgefunden wird, lässt die Frage aufkommen, ob der Zusatz von Eisen die Aktivität der Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen und Umsätzen nicht auch negativ beeinflusst.

6.4.2 Analyse der Wendepunkte

Die Temperatur-Umsatzkurven der Nickel-Eisen-Katalysatoren können mit hoher Genauigkeit durch Polynome dritten Grades beschrieben werden:

$$U(T) = aT^3 + bT^2 + cT + d \quad (6.8)$$

Am Wendepunkt eines solchen Polynoms muss sich die zweite Ableitung zu Null ergeben. Ist die dritte Ableitung des Polynoms an dieser Stelle ungleich Null, so liegt definitiv ein Wendepunkt vor. Bei Polynomen dritten Grades ist letzteres Kriterium definitionsgemäß erfüllt.

$$U''(T) = 6aT + 2b \stackrel{!}{=} 0 \quad (6.9)$$

$$U'''(T) = 6a \neq 0 \quad (6.10)$$

Aus der Bedingung in Gl. 6.9 ergeben sich Temperatur T_{WP} und Umsatz U_{WP} am Wendepunkt für jeden Katalysator zu:

$$T_{WP} = -\frac{b}{3a} \quad (6.11)$$

$$U_{WP} = \frac{2b}{27a^2}(b^2 - ac) \quad (6.12)$$

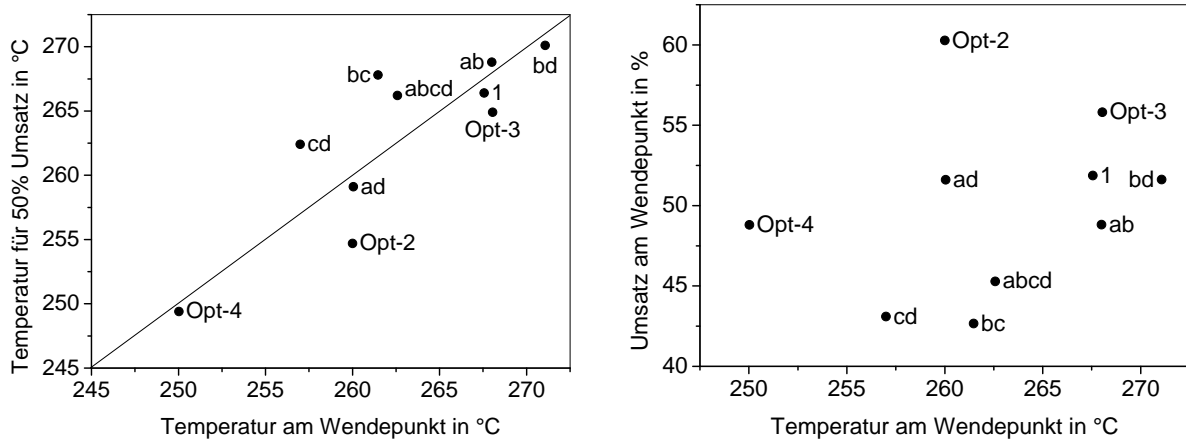


Abbildung 6.10 – Links: Auftragung von $U^{-1}(0,5)$ gegen T_{WP} . Datenpunkte dicht an der Diagonalen beschreiben Wendepunkte bei einem Umsatz von nahezu 50 %. Rechts: Auftragung des Umsatzes gegen die Temperatur am Wendepunkt.

Die Steigung am Wendepunkt Δ_{WP} ist schließlich über die erste Ableitung aus den Koeffizienten des Polynoms zugänglich:

$$\Delta_{WP} = U'(T_{WP}) = 3aT_{WP}^2 + 2bT_{WP} + c = -\frac{b^2}{3a} + c \quad (6.13)$$

Die Interpolation der Temperatur-Umsatzkurven mit Hilfe polynomischer Funktionen verliert außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs ihre Gültigkeit. Aus diesem Grund konnten die Kurven für die Katalysatoren *ac*, *ZP*, *Fe-10* und *Opt-5* hinsichtlich ihrer Wendepunkte nicht ausgewertet werden. Im Falle des Katalysators *ac* wiegt dieser Umstand schwer, da dies eine Auswertung des Versuchsplans hinsichtlich der drei Größen T_{WP} , U_{WP} und Δ_{WP} unmöglich macht.

In Abb. 6.10 erfolgt zunächst ein Vergleich der Wendepunkt-Temperaturen mit den $U^{-1}(0,5)$ -Werten. Für die meisten Katalysatoren wird eine gute Übereinstimmung vorgefunden: Demnach ist die Lage der Wendepunkte vor allem vom Umsatz abhängig und weniger von der Temperatur. Bei den Katalysatoren *cd*, *bc* und *abcd* treten die Wendepunkte deutlich vor dem Erreichen von 50 % Umsatz auf, bei dem eisenarmen System *Opt-2* erst bei höheren Umsätzen.

Aus dem Vergleich der Wendepunkttemperaturen und -umsätze ergibt sich kein eindeutiger Zusammenhang, da die Temperatur am Wendepunkt deutlich mit der Temperatur für 50 % Umsatz korreliert ist. Die an den Wendepunkten erzielten Umsätze liegen zwischen 40-50%, nur Katalysatoren mit geringem Eisenanteil erzielen höhere Werte. Eine Calci-

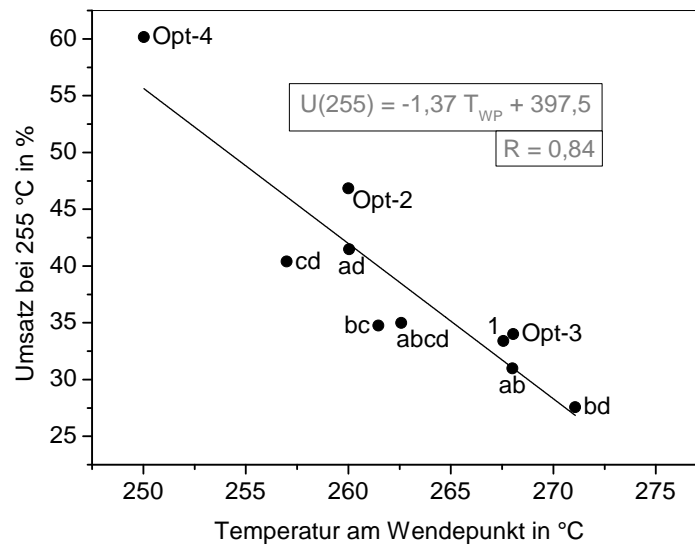


Abbildung 6.11 – Die Umsätze bei 255 °C sind gegen die Temperatur am Wendepunkt aufgetragen und der vorgefundene Trend durch eine lineare Näherung verdeutlicht.

nierung nach jedem Imprägnierschritt scheint die Lage des Wendepunktes in Richtung geringerer Umsätze und Temperaturen zu verschieben, wie anhand der Katalysatoren *bc*, *cd* und *abc* gut, an *Opt-4* eingeschränkt zu erkennen ist. Als besonders eisenarme Systeme setzen sich *Opt-2* und *Opt-3* deutlich von den übrigen Datenpunkten ab.

Aufgrund der Zusammenhänge zwischen T_{WP} und $U^{-1}(0,5)$ sollte die Temperatur des Wendepunktes auch mit den temperaturabhängigen Umsätzen in Verbindung stehen. In der Tat können die Umsätze bei 255 °C anhand der T_{WP} -Werte grob beschrieben werden, wie aus Abb. 6.11 hervorgeht: Trägt man beide Größen gegeneinander auf, so erhält man einen groben, aber deutlichen Trend: Je höher die Temperatur ist, bei welcher der Wendepunkt auftritt, desto geringer sind die bei 255 °C erzielten Umsätze. Die Lage des Wendepunktes hängt demnach deutlich von der Aktivität des Katalysators ab, und wenig von der Reaktionstemperatur.

Eine Temperatur-Umsatzkurve, welche durchgehend mit fallender Steigung verläuft, ist demnach typisch für einen hoch aktiven Katalysator. Tatsächlich wurden Kurven, wie sie die Katalysator *ac* beschreibt, auch bei anderen Katalysatoren mit hoher Aktivität bereits bei niedrigen Temperaturen beobachtet. Der Vergleichskatalysator *BEN* – ein nicht promotiertes Nickel-Aluminiumoxid-System – ist hierfür ein Beispiel.

Trägt man die Steigung am Wendepunkt gegen den Umsatz am Wendepunkt auf, so

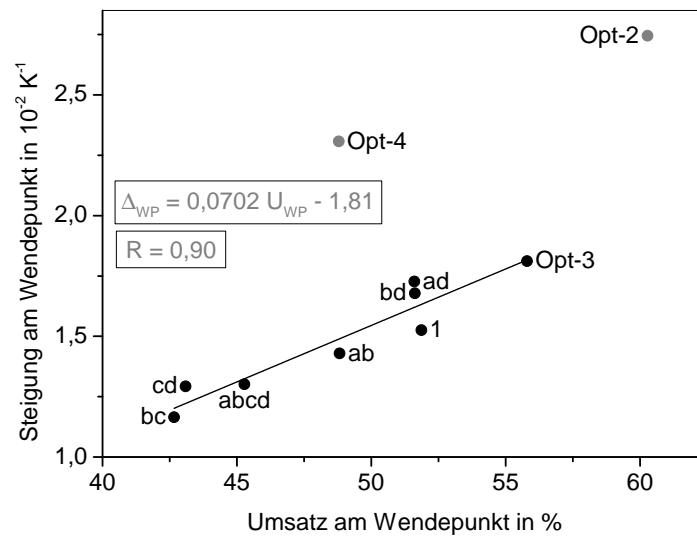


Abbildung 6.12 – Durch eine lineare Näherung verdeutlicht ist der Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der Steigung am Wendepunkt für einen Großteil der untersuchten Katalysatoren.

beobachtet man einen weiteren, klaren Trend (vgl. Abb. 6.12): Hohe Umsätze im Wendepunkt bedeuten eine steilere Steigung der Temperatur-Umsatzkurve in diesem Punkt. Offensichtlich gilt dies nur, wenn ein bestimmter Eisengehalt überschritten ist. Die eisenarmen Katalysatoren *Opt-2* und *Opt-4* erzielen deutlich höhere Werte für die Steigung im Wendepunkt.

Der Katalysator *Opt-3* reiht sich gut in den beobachteten Trend ein, obwohl er von allen Katalysatoren den geringsten Eisengehalt vorweist. In Abb. 6.7 findet sich ein möglicher Grund für diesen Befund: Die Temperatur-Umsatzkurve verläuft bis 285 °C mit zunehmender Steigung, und der Verlauf zwischen 285 °C und 300 °C ist nicht bekannt. Eine Näherung durch ein Polynom dritten Grades könnte daher unzulässig sein, und der Wendepunkt könnte tatsächlich bei einem Umsatz kurz vor dem thermodynamisch maximalen Wert liegen: *Opt-3* verhält sich aufgrund des sehr geringen Eisengehalts ähnlich wie der nicht promotierte Katalysator *Opt-5*, dessen Wendepunkt ebenfalls kurz vor Erreichen des Gleichgewichtsumsatzes liegen dürfte.

Höhere Umsätze im Wendepunkt bedeuten steilere Steigungen der Temperatur-Umsatzkurven im Wendepunkt. Ist die Steigung gering, so sollte die Temperatur am Wendepunkt ebenfalls niedrig sein, wenn bei höheren Temperaturen hohe Umsätze erzielt werden sollen. Insbesondere auf die Katalysatoren *bc*, *cd* und *abcd* trifft dies jedoch nicht zu: Die

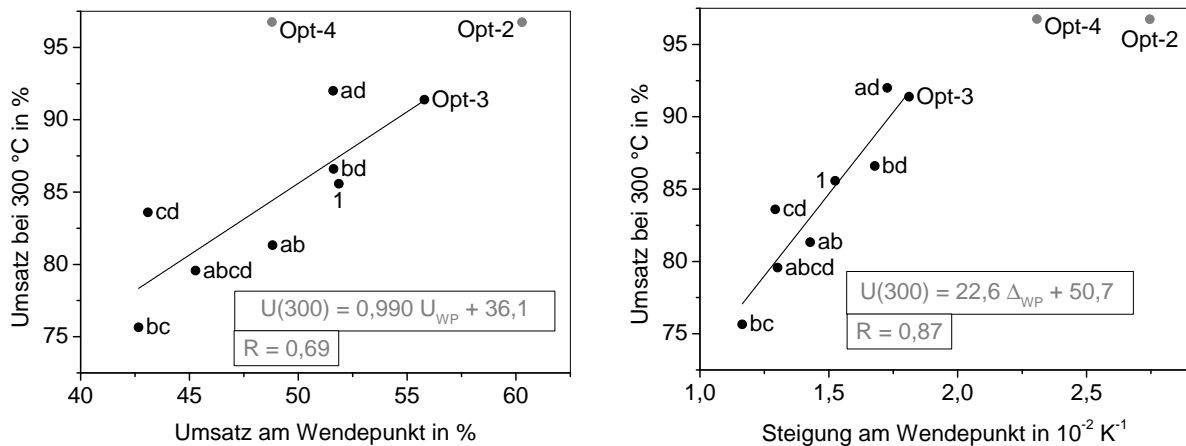


Abbildung 6.13 – Zwischen dem Umsatz bei 300 °C, dem Umsatz am Wendepunkt (links) und vor allem der Steigung am Wendepunkt (rechts) besteht offensichtlich eine Korrelation, die durch eine lineare Näherung veranschaulicht ist.

Umsätze am Wendepunkt sind gering, und die Umsatzkurven verlaufen flach: Entsprechend wird bei 300 °C der Maximalumsatz deutlich unterschritten, zugleich steigt der Umsatz nur noch geringfügig mit der Temperatur.

Aus den Umsätzen und Kurvensteigungen am Wendepunkt können demnach die Umsätze der einzelnen Katalysatoren grob vorhergesagt werden. Abb. 6.13 veranschaulicht die gefundenen Zusammenhänge für Katalysatoren, die bei 300 °C noch nicht den Gleichgewichtsumsatz erreicht haben.

Wie zu sehen, wird der Umsatz bei 300 °C vor allem von der Steigung am Wendepunkt determiniert. Flache Steigungen bedeuten geringere Umsätze bei höheren Temperaturen. Dieser Zusammenhang ist nicht trivial: So könnte ein Katalysator mit hoher Niedrigtemperaturaktivität trotz einer geringen Steigung im Wendepunkt den maximal möglichen Umsatz erreichen, da der Wendepunkt bereits bei niedrigen Temperaturen überschritten wird. Demnach sind Wendepunkte bei einem Umsatz deutlich unter 50 % und entsprechend geringer Steigung im Wendepunkt typisch für mäßig aktive Nickel-Eisen-Katalysatoren.

Die Ergebnisse der Diskussion der Temperatur-Umsatzkurven lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Temperatur-Umsatzkurven hoch aktiver Katalysatoren verlaufen mit abnehmender Steigung.
2. Die Lage der Wendepunkte ist vom Umsatz abhängig, der zwischen 40 % und 55 %

liegt. Der Wendepunkt beschreibt hierbei nicht die Annäherung des erzielten Umsatzes an den thermodynamisch möglichen Maximalumsatz.

3. Nickel-Eisen-Katalysatoren mit hoher Niedrigtemperatur-Aktivität zeigen auch bei hohen Temperaturen hohe Umsätze.
4. Die Temperatur-Umsatzkurven weniger aktiver Nickel-Eisen-Katalysatoren verlaufen flacher und der maximale Umsatz wird mit fortschreitender Temperaturerhöhung nur langsam erreicht.

6.4.3 Eine Interpretation zu der Wirkung des Eisens

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche belegen eine promotierende Wirkung des Eisens, zeigen jedoch auch eine schädliche Wirkung zu hoher Eisenmengen. Die Temperatur-Umsatzkurven eisenhaltiger Nickelkatalysatoren weisen einen Wendepunkt weit vor Erreichen des thermodynamisch möglichen, maximalen Umsatzes von über 95 % vor. Die Lage der Wendepunkte ist vor allem vom Umsatz abhängig von weniger von der Temperatur. Für den Katalysator *Fe-10*, der zu gleichen Massenanteilen Nickel und Eisen enthält, entwickelt sich der Umsatz gar linear mit der Temperatur.

Die promotierende Wirkung geringer Eisenmengen und die aktivitätshemmende Wirkung zu hoher Eisengehalte könnten über das Entstehen einer Kohlenstoffspezies erklärt werden, welche einfacher zu Methan umgesetzt werden kann und deren Bildung durch die Gegenwart des Eisens begünstigt oder gar erst ermöglicht wird.

In der Literatur finden sich diverse Hinweise, welche einen solchen Mechanismus plausibel erscheinen lassen: So wurden nickelhaltige Magnetite als hoch aktive Katalysatoren für die Sabatier-Reaktion beschrieben; durch Co-Fällung von Nickel-, Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen werden die Vorläufer für den nickelhaltigen Magnetit erhalten, welche nach Calcinierung unter moderaten Temperaturen von unter 450 °C mit Wasserstoff aktiviert werden [144]. Es entsteht ein an Sauerstoff verarmter Magnetit, welcher Kohlenstoffdioxid zu aktivieren vermag und somit hohe Umsätze ermöglicht. Der Nachteil besteht in einer raschen Desaktivierung, welche der Bildung von Metallcarbiden und Ruß auf der Metalloberfläche zugeschrieben wird [145]. Darüber hinaus werden Eisen-Trägerkatalysatoren vor allem in der älteren Literatur beschrieben; gemäß dieser Arbeiten produzieren Eisenkatalysatoren vor allem Kohlenstoffmonooxid, und die Aktivität gegenüber Nickelkatalysatoren ist deutlich geringer [25].

Wasserstoff adsorbiert an Metalloberflächen stärker als Kohlenstoffdioxid [146, S. 107]. In einem bezüglich der Sabatier-Reaktion stöchiometrischen Eduktgasgemisch beträgt der Partialdruck des Wasserstoff das Vierfache des CO_2 -Partialdrucks. Daher sollte Wasserstoff auf der Metalloberfläche im deutlichen Überschuss vorliegen, und die Reaktionsgeschwindigkeit würde durch die Konzentration an Kohlenstoffdioxid limitiert werden. Eine direkte Aktivierung des Kohlenstoffdioxids oder die Bildung von Kohlenstoffmonooxid, das mit Metalloberflächen eine wesentlich stärkere Wechselwirkung eingeht als Wasserstoff, würden dieser Limitierung entgegenwirken. Wird ein kritischer Eisengehalt jedoch überschritten, so könnte ein Übermaß an derartigen Zwischenprodukten die Reaktion hemmen, entweder durch einen Unterschuss an Wasserstoff auf der Metalloberfläche, oder einer langsamen Umsetzung des Zwischenprodukts zu Methan als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dies würde auch erklären, warum ein Erhöhen der Nickelbeladung die Aktivität nicht positiv beeinflusst, wenn der Eisenanteil zu hoch ist.

Bei den Katalyseversuchen konnte gegenüber reinen Nickel-Systemen eine geringfügig erhöhte Selektivität zu Kohlenstoffmonooxid festgestellt werden, doch liegt die Selektivität für Methan immer noch über 95 %. Eine geringe Langzeitstabilität, wie sie für Nickelferrit-Katalysatoren üblich ist, konnte nicht bestätigt werden; viel eher verbessern promotierende Mengen an Eisen das Langzeitverhalten des Katalysators, wie aus Abb. 6.14 hervorgeht.

Um die Wirkung des Eisens als Promotor oder Co-Katalysator zu verstehen, werden weitere, umfangreiche Experimente notwendig sein. Ein erster, wichtiger Schritt besteht hierbei darin, die Oxidationszahl des Eisens unter Reaktionsbedingungen zu bestimmen. Weitere mögliche Maßnahmen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

6.5 Weitere Ergebnisse und Ausblick

6.5.1 Präparationsmethoden und Trägerabhängigkeit

Im Rahmen der Experimente zur Suche nach geeigneten Promotoren konnte ein positiver Einfluss der Eisenzusätze auf die Langzeitstabilität festgestellt werden. Nach einer Beladungszeit von 48 Stunden, während der die Methanisierung bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde, zeigten Nickel-Eisen-Katalysatoren eine geringere Desaktivierung als reine Nickel-Katalysatoren (vgl. Abb. 6.14). Die Aktivität von Cobalt-Aluminiumoxid-Katalysatoren konnte durch geringe Mengen an Eisen ebenfalls deutlich erhöht werden. Auf Hochdispenser Kieselsäure (HDK®) und Titan(IV)-oxid zeigt Eisen keine Wirkung. Die entsprechenden Experimente

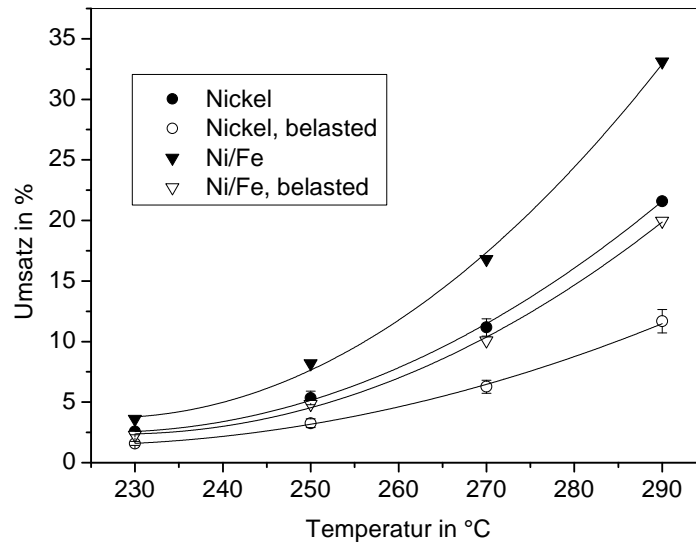


Abbildung 6.14 – Temperatur-Umsatzkurve eines Nickel-Katalysators (10 Ma.-% Nickel) und eines Nickel-Eisen-Systems (10 Ma.-% Nickel, 2 Ma.-% Eisen vor und nach einer 48stündigen Methanisierung bei 450 °C. Präparation durch Diffusionsimprägnierung, γ - Al_2O_3 als Träger.
Bedingungen: Parallelreaktor, 20 % CO_2 in Wasserstoff, 50 l/g, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 1000 mg Korund (100–300 μm).

sind in Abschn. 9.1 ab Seite 196 und Abschn. 9.2 ab Seite 214 beschrieben. Nach Mori *et al.* stellt Magnesiumoxid ebenfalls einen ungeeigneten Träger für Nickel-Eisen-Katalysatoren dar [147].

Erste Versuche, Nickel-Eisen Katalysatoren mit Aluminiumoxid als Trägermaterial durch Co-Fällung zu erhalten, führten zu nahezu inaktiven Präparaten, die eine hohe Selektivität zu Kohlenstoffmonooxid aufwiesen. Die Präparation dieser Katalysatoren erfolgte unter einfachen Bedingungen: Zu einer wässrigen Lösung aus Aluminium-, Nickel- und Eisennitrat wurde unter Rühren Ammoniakwasser mit konstanter Geschwindigkeit eingetragen und das Präzipitat nach kurzer Kontaktzeit filtriert, getrocknet und calciniert. Folgeversuche, bei denen die Fällung mit Natronlauge bei konstantem pH-Wert durchgeführt wurde, führte zu aktiven und hoch selektiven Katalysatoren, doch konnte ein positiver Effekt des Eisens gegenüber reinen Nickelkatalysatoren nicht nachgewiesen werden. In der Literatur wird Eisen jedoch auch für co-gefällte Nickelkatalysatoren als Promotor beschrieben [28].

Versuche, Nickel-Eisen-Systeme durch kontrollierte Fällung herzustellen, mündeten in mäßig aktiven Präparaten, weswegen dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

6.5.2 Ausblick

Charakterisierung der Nickel-Eisen-Systeme

Um den promotierenden Effekt des Eisens verstehen zu können, bietet sich eine Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften und deren Korrelation zu den katalytischen Eigenschaften an. Dabei wäre es zunächst hilfreich, die Oxidationsstufen der Eisenspezies unter Reaktionsbedingungen zu bestimmen. Die Temperaturprogrammierte Reduktion reiner Eisenverbindungen, Eisenkatalysatoren und Nickel-Eisen-Systeme könnte hierzu wichtiges Vorwissen sichern. Möglicherweise können TPR-Experimente auch die Trägerabhängigkeit des promotierenden Effektes erklären, wodurch direkte Rückschlüsse auf die aktive, promotierende Spezies möglich wären: Die Reduzierbarkeit von Metallspezies kann erheblich vom Trägermaterial beeinflusst werden.

Über die Oxidationszahlen der Eisen-Spezies unter Reaktionsbedingungen könnten möglicherweise durch ESR-Spektroskopie weitere Informationen gewonnen werden, da Eisen(II)-verbindungen – sofern sie nicht als *low-spin*-Komplexe vorliegen – und Eisen(III)-verbindungen paramagnetisch sind. Allerdings könnte der Ferromagnetismus des metallischen Nickels und des möglicherweise metallischen Eisens Schwierigkeiten bereiten.

Sollte Eisen nach Aktivierung des Katalysators mit Wasserstoff in metallischer Form vorliegen, so wird sich die Frage nach einer differenzierten Bestimmung der Nickel- und Eisenoberfläche durch Chemisorption stellen. Auch wäre die Bildung von Nickel-Eisen-Legierungen möglich, welche durch XRD-Messungen nachgewiesen und charakterisiert werden könnten. Norskov *et al.* beschrieben in ihren Arbeiten zur Methanisierung von Synthesegas Nickel-Eisen-Legierungen als ähnlich aktiv zu Ruthenium, welches nach bisherigem Kenntnisstand die höchste Aktivität in der Sabatier-Reaktion zeigt [26, 27].

Optimierung des Nickel-Eisen-Verhältnisses und der Präparationsbedingungen

Das Nickel-Eisen-Verhältnis erwies sich während der hier beschriebenen Versuche als kritischer Parameter für hohe katalytische Aktivitäten. Offensichtlich existiert ein optimales Verhältnis, dessen Lage jedoch von der Gesamtbeladung und den Präparationsbedingungen beeinflusst werden könnte.

Für eine Optimierung bietet sich ein Versuchsplan höherer Ordnung an, um das Nickel-Eisen-Verhältnis auf mehreren Stufen zu variieren. Weitere, vermutlich wichtige Parameter wurden zu Beginn des Kapitels genannt und diskutiert. Hinsichtlich der Frage nach der

Oxidationszahl des Eisens könnte eine Variation der Aktivierungsbedingungen – insbesondere der -temperatur – hilfreiche Ergebnisse liefern. Sofern der zeitliche Aufwand der Charakterisierungs-Experimente beherrschbar bleibt, bietet sich die Charakterisierung aller Proben eines solchen, neuen Versuchsplans an, um die katalytischen Eigenschaften mit den physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren direkt vergleichen zu können.

Wenngleich sie eine deutlich geringere Aktivität erwarten lassen, könnten zudem Katalysatoren mit hohem Eisengehalt eingehender untersucht werden, um den inhibierenden Effekt des Eisens besser verstehen zu können.

Gemischte Schüttungen und *in situ*-IR-Spektroskopie

Die Vermutung, der Zusatz von Eisen führe zu einer vermehrten Bildung eines stark an Metalloberflächen adsorbierenden Zwischenprodukts, könnte durch ein Vermengen reiner Nickel- und Eisenkatalysatoren zu einer Katalysatorschüttung überprüft werden. Sollte ein solches Gemisch ähnliche Resultate erbringen wie die Nickel-Eisen-Katalysatoren, so würde dies obige These bekräftigen. Bezüglich der Schüttung sind einige sinnvolle Variationen denkbar; beispielsweise könnte in Strömungsrichtung zuerst ein Bett aus reinem Eisen-Katalysator durchlaufen werden, ehe eine Schüttung eines reinen Nickel- oder eines Nickel-Eisen-Katalysators folgen könnte.

Aussichtsreich wären zudem *in situ*-IR-Spektroskopie-Experimente, mit denen entsprechende Kohlenstoffspezies auf der Metalloberfläche identifiziert werden könnten. Voraussetzung hierfür wäre die Präparation gering beladener Nickel-Eisen-Katalysatoren, deren Vergleichbarkeit mit den höher beladenen Systemen experimentell zu sichern ist.

6.6 Zusammenfassung

Eisen wurde als Promotor für Nickel-Katalysatoren erkannt und dessen Einfluss auf die Aktivität mit Hilfe eines statistischen Versuchsplans untersucht. In geringen Mengen – etwa ein Fünftel der Gesamtbeladung – bewirkt Eisen eine deutliche Steigerung der Aktivität auch bei niedrigen Reaktionstemperaturen. Beträgt der Eisengehalt mehr als etwa ein Drittel der Metallbeladung, so sinkt die Aktivität deutlich. Ein Grund hierfür ist eine ausgeprägte Parameter-Wechselwirkung zwischen der Gesamtbeladung und dem Eisengehalt: Ein erhöhter Metallgehalt erhöht nur dann die Aktivität des Katalysators, wenn der Eisengehalt niedrig ist. Zudem wird die Aktivität von den Präparationsbedingungen

beeinflusst, insbesondere im Bereich niedriger bis mittlerer Temperaturen.

Optimierungsversuche schlugen fehl, da diese auf einem linearen Modell bezüglich des Nickel-Eisen-Verhältnisses und der Gesamtbeladung aufbauten, welches durch Folgeversuche als ungültig erkannt wurde. Es existiert ein Optimum für das Eisen-Nickel-Verhältnis, das vermutlich zwischen 1,5-4 liegt und möglicherweise von der Gesamtbeladung abhängig ist. Die Ergebnislage lässt ein großes Optimierungspotential auch in der Präparation vermuten.

Die inhibierende Wirkung hoher Eisengehalte konnte experimentell nachgewiesen werden. Eine Diskussion der Temperatur-Umsatzkurven verdeutlichte, dass bei einigen Nickel-Eisen-Katalysatoren der Umsatz bei höheren Temperaturen nur noch langsam mit der Temperatur anstieg, obwohl der thermodynamisch mögliche maximale Umsatz noch deutlich unterschritten war. Die promotierenden und zugleich inhibierenden Eigenschaften des Eisens könnten mit der Bildung einer stark an der Metalloberfläche adsorbierenden Kohlenstoffspezies erklärt werden, welche die effektive Menge an methanisierbarer Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche erhöht; in geringer Konzentration würde dies die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, in höherer Konzentration könnte die Methanisierung dieser Spezies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellen. Um diese Theorie zu prüfen, sind jedoch weitere Experimente nötig, welche insbesondere die Frage nach der Oxidationsstufe des Eisens unter Reaktionsbedingungen beantworten und – beispielsweise durch *in situ*-Beobachtungen – Aufschluss über die Oberflächenspezies geben, die während der Methanisierung auftreten.

Durch Co-Fällung und kontrollierte Fällung wurden mäßig aktive Präparate erhalten, bei denen der promotierende Effekt des Eisens nicht nachzuweisen ist. Zudem wurde eine starke Trägerabhängigkeit vorgefunden: Auf Siliciumdioxid und Titan(IV)-oxid versagt Eisen als Promotor.

Eisen erhöht als Promotor nicht nur die Aktivität der Nickel-Katalysatoren, sondern beeinflusst auch die Langzeitstabilität der Katalysatoren positiv.

7 Mangan als Promotor für hoch aktive Nickelkatalysatoren

7.1 Idee und Vorversuche

Bei der Sabatier-Reaktion erfolgt eine Reduktion des Kohlenstoffs von seiner höchsten zu seiner niedrigsten Oxidationszahl im Rahmen eines Acht-Elektronen-Übergangs. Es scheint daher naheliegend, die Elektronenübertragung zu fördern und somit die Methanisierung zu beschleunigen. Metalle mit einer ausgeprägten Redoxchemie könnten daher als effiziente Promotoren oder gar Co-Katalysatoren auftreten, wenn sie mit Nickel oder einer anderen Aktivkomponente kombiniert werden.

Unter den Hauptgruppenmetallen erscheint zu diesem Zweck der Einsatz von Gallium, Indium, Thallium und Zinn aussichtsreich, da diese Zwei-Elektronen-Prozesse beschleunigen können. Größere Erfolgsaussichten gewähren jedoch einige Übergangsmetalle wie Vanadium, Chrom und Mangan, welche durch eine vielseitige Redoxchemie charakterisiert sind. Mangan sticht hierbei als toxikologisch wenig bedenkliches, leicht verfügbares und preiswertes Metall hervor.

Zunächst wurden manganhaltige Nickelkatalysatoren durch Diffusionsimprägnierung präpariert. Die Gesamtbeladung betrug jeweils 15 Ma.-%, der Anteil an Mangan wurde auf fünf Stufen variiert. Als Trägermaterial wurde γ -Aluminiumoxid eingesetzt. Bei der Berechnung der Beladung wurde von Mangan(II)-oxid als vorherrschende Manganspezies nach der Aktivierung mit Wasserstoff bei 450 °C ausgegangen [112].

Die Katalyse-Ergebnisse sind in Abb. 7.1 abgebildet. Tatsächlich bewirkt die Zugabe von Mangan eine deutliche Erhöhung der katalytischen Aktivität. Erhöht man den Mangangehalt auf Kosten der Nickelbeladung, so sinkt die Aktivität des Katalysators. Doch selbst der Katalysator mit nur 5 Ma.-% Nickel und 10 Ma.-% Mangan erzielt bessere Ergebnisse als der manganfreie Katalysator mit 15 Ma.-% Nickel. Im Gegensatz zu Eisen wirkt Mangan

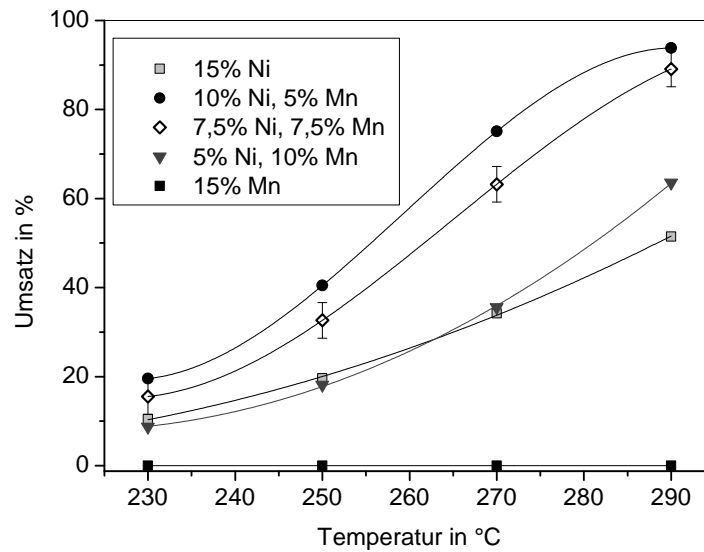


Abbildung 7.1 – Umsätze von Nickel-Mangan-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur. Die Kurvenverläufe sind durch Polynome dritten Grades verdeutlicht, 2s-Fehler

Bedingungen: Einzeltest-Reaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 50 l/gh, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 675 mg Korund (100–300 µm).

auch in größeren Mengen offensichtlich nicht inhibierend. Mangan ist allerdings nicht als Aktivkomponente geeignet: Der nickelfreie Kontakt mit 15 Ma.-% Mangan zeigt in der Sabatier-Reaktion keine Aktivität. Dieser Befund unterstreicht zudem die Notwendigkeit, im technisch relevanten Temperaturbereich einen Katalysator für die Sabatier-Reaktion zu verwenden.

Aus diesen ersten Versuchen kann natürlich nicht abgeleitet werden, ob es tatsächlich die Redox Eigenschaften sind, welche die Eignung des Mangans als leistungsfähigen Promotor bedingen. So wird die Wirkung von Manganzusätzen bei Nickelkatalysatoren abhängig von der zu katalysierenden Reaktion unterschiedlich beschrieben. Luna *et al.* beschreiben Mangan als Inhibitor für die CO₂-Reformierung mit Methan, welcher die Verrußung des Kontaktes fördert [148]. In der CO-Methanisierung beschreiben Ying *et al.* Mangan als einen Promotor, welcher die Katalysator-Oberfläche und das Porenvolumen vergrößert und zugleich die Bildung größerer Nickeloxid-Partikel zurückdrängt [149]. Gemäß den Arbeiten von Bakar *et al.* stellt Mangan in der CO₂-Methanisierung allenfalls einen schwachen Promotor für Nickelkatalysatoren dar, welcher erst durch Zusatz von Edelmetallen erheblich an Stärke gewinnt [150].

Die Ergebnisse zeigten jedoch eine Möglichkeit auf, hoch aktive Nickelkatalysatoren mit vergleichsweise geringer Metallbeladung zu präparieren. Aus diesem Grund wurden die Arbeiten an diesem System mit einem Versuchsplan fortgesetzt, der die Effekte ausgewählter, wahrscheinlich wichtiger Parameter beschreiben sollte.

7.2 Versuchsplan zur Beschreibung wichtiger Parameter-Effekte

7.2.1 Auswahl der Parameter und Durchführung der Experimente

Für die Folgeversuche zu den Nickel-Mangan-Katalysatoren wurden zunächst acht Versuche veranschlagt, da der Parallelreaktor zur fraglichen Zeit nicht funktionsfähig war. Für die Auswahl der zu untersuchenden Parameter wurden ähnliche Überlegungen angestellt wie im Falle der Nickel-Eisen-Katalysatoren (vgl. Abschn. 6.2.1 ab Seite 119). Die Katalysatoren wurden mittels Diffusionsimprägnierung präpariert: Der Träger wurde in einer Lösung von Nickel(II)- und Mangan(III)-nitrat aufgeschlämmt und das Wasser bei 70 °C bis zur Trockne verdampft. Die abschließende Trocknung erfolgte bei 120 °C, ehe die Präparate bei 350 °C calciniert wurden. Die Gesamtbeladung an Nickel und Mangan betrug 25 Ma.-%. Die Imprägnierung wurde in zwei Schritten durchgeführt, auf die jeweils eine Calciniierung folgte.

Über die acht Versuche wurden vier Parameter variiert und ihr Einfluss auf die Katalysator-Aktivität untersucht (2^{4-1} -Plan). Unter anderem wurde geprüft, ob die Menge an Mangan zu Gunsten einer höheren Nickelbeladung gesenkt werden kann. Der relative Mangangehalt, der sich auf die Gesamtbeladung bezieht, betrug im Vorversuch 0,25 und wurde nun für eine Hälfte der Versuche auf 0,1 gesenkt.

Bei der Tauchimprägnierung führt der Einsatz eines bereits in Wasser getränkten Trägers gegenüber einem trockenen Trägermaterial bisweilen zu einer erhöhten Dispersion [43]. Daher wurde geprüft, ob dieser Parameter in der Diffusionsimprägnierung ebenfalls von Bedeutung ist, soweit es Nickel-Mangan-Systeme anbelangt.

Darüber hinaus wurde der Frage, ob beide Komponenten gemeinsam oder in separaten Schritten imprägniert werden sollten, große Bedeutung beigemessen. Bei einer gemeinsamen Imprägnierung könnten sich während der Trocknung und insbesondere während der Calciniierung Mischphasen bilden, wodurch eine höhere Dispersion erreicht werden könn-

Tabelle 7.1 – Zu variierende Parameter und deren Einstellungen für den Versuchsplan.

Faktor	Parameter	+	–
A	rel. Mangananteil	0,25	0,10
B	Zustand des Trägers	trocken	nass
C	Imprägniermodus	Co-Imprägnierung	sequentiell
D (ABC)	Aktivierungstemp. (in °C)	450	400

te. Bei der sequentiellen Imprägnierung wurde zuerst Nickel in zwei Imprägnierschritten aufgetragen und das calcinierte Zwischenprodukt mit Mangan imprägniert.

Als vierter Parameter wurde die Aktivierungstemperatur in den Versuchsplan aufgenommen, um den Einfluss einer milderer Aktivierung bei 400 °C auf die Aktivität des Katalysators zu untersuchen. Die Parameter und ihre Einstellungen sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

7.2.2 Katalyse-Ergebnisse und Parameter-Effekte

Die Katalyse-Ergebnisse der acht Katalysatoren sind in Abb. 7.2 gezeigt und dem Vergleichskatalysator *BEN* gegenübergestellt. Alle Katalysatoren zeigen eine hohe Aktivität und erreichen mit Ausnahme des Präparats *ad* den thermodynamisch möglichen Höchstumsatz bei 290 °C. Vier Präparate übertreffen in ihrer Aktivität den Vergleichskatalysator *BEN* im gesamten Temperaturbereich. Das aktivste Präparat *bc* erreicht zusammen mit Katalysator *l* bereits bei 270 °C einen Umsatz von über 95 %.

Die beiden schlechtesten Katalysatoren *bd* und *abcd* gleichen sich im Einsatz eines trockenen Trägers und in der höheren Aktivierungstemperatur von 450 °C; hieraus lässt sich jedoch kein Zusammenhang zwischen Parameter-Einstellungen und Aktivität ableiten, gehören die Katalysatoren *bc* und *ad* doch zu den drei besten Katalysatoren.

Die Temperatur-Umsatzkurven wurden in Abb. 7.2 durch Polynome dritten Grades genähert. Die Annäherung an den thermodynamisch möglichen Höchstumsatz wird jedoch nur unzureichend beschrieben. Um die Temperaturen für 50 % Umsatz $U^{-1}(0,5)$ zu ermitteln, wurden zwecks einer besseren Beschreibung der fraglichen Temperaturbereiche die Umsätze bei 230 – 270 °C als Polynome zweiten Grades genähert: Je größer $U^{-1}(0,5)$, desto geringer ist die Aktivität des Katalysators.

Die berechneten Haupt- und Wechselwirkungseffekte sind für die Antwortgröße $U^{-1}(0,5)$ in Tab. 7.2 aufgeführt. Sie zeigt auch die Vermengung der einzelnen Effekte, wobei höhere

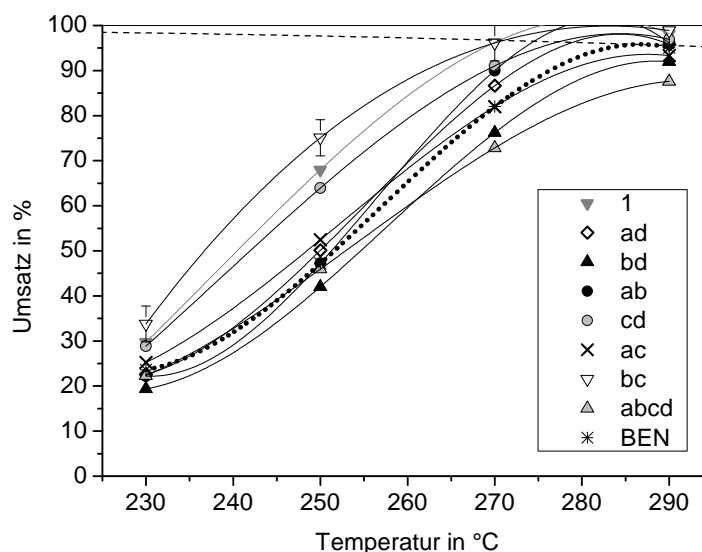


Abbildung 7.2 – Umsätze der im Rahmen des ersten Versuchsplans präparierten Katalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur, verglichen mit dem Vergleichskatalysator *BEN* (dicke, gestrichelte Linie), mit 2s-Fehler. Die Temperatur-Umsatzkurven sind durch Polynome dritten Grades beschrieben. Der durch die Thermodynamik limitierte maximale Umsatz ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Wechselwirkungseffekte für gewöhnlich vernachlässigt werden können und an dieser Stelle daher nicht aufgeführt werden. Demnach sind die Parameter-Effekte frei zugänglich, während die Zweifach-Wechselwirkungseffekte jeweils paarweise miteinander vermengt sind.

Die Identität *I* beschreibt den Mittelwert für alle getesteten Katalysatoren und liegt mit einem Wert von 247,1 °C knapp unterhalb des $U^{-1}(0,5)$ -Wertes des Vergleichskatalysators *BEN* von 248,5 °C. Den niedrigsten Wert erzielt das Präparat *bc* (236,8 °C), während *bd* mit einer $U^{-1}(0,5)$ von 255,3 °C das schlechteste Präparat darstellt, dessen Aktivität allerdings immer noch beachtlich ist.

Als wichtigster Parameter wird der Mangan-Anteil erkannt: Ein erhöhter Mangananteil, welcher mit einer niedrigeren Nickelbeladung einhergeht, führt zu einer mittleren Erhöhung der $U^{-1}(0,5)$ um etwa 4 K. Dies bedeutet eine Senkung der Aktivität, weswegen ein geringer Mangananteil zu wählen ist. Zudem sollte der Träger vor der Imprägnierung in Wasser aufgeschlämmt werden.¹ Nickel und Mangan sollten gemeinsam auf den Träger

¹Diese Erkenntnis sollte sich später als Fehlinterpretation erweisen, denn der Zustand des Trägers vor der Imprägnierung ist in Wahrheit bedeutungslos, s. nächstes Unterkapitel

Tabelle 7.2 – Berechnete Haupt- und Zweifach-Wechselwirkungseffekte auf die Temperatur für 50 % Umsatz in °C für den ersten Versuchsplan.

Haupteffekte	Wert in °C	Wechselwirkungen	Wert in °C
<i>I</i>	247,1	<i>AB + CD</i>	−0,5
<i>A</i>	3,7	<i>AC + BD</i>	2,1
<i>B</i>	2,2	<i>AD + BC</i>	−2,1
<i>C</i>	−2,1		
<i>D</i>	2,9		

aufgebracht werden, um eine höhere Aktivität zu erzielen; dies vereinfacht zudem die Präparation. Eine mildere Aktivierung bei 400 °C wirkt sich positiv auf die Aktivität des Katalysators aus und senkt den $U^{-1}(0,5)$ -Wert im Mittel um 3 K.

Die Aktivität der Präparate wird zudem von erheblichen Wechselwirkungseffekten beeinflusst, die aufgrund der Vermengungen nicht näher zugeordnet werden können. Auch die Summe der Wechselwirkungseffekte *AB* und *CD* kann nicht aufgrund des geringen Wertes von −0,5 als vernachlässigbar angesehen werden: Es könnte sich um zwei größere Effekte mit unterschiedlichem Vorzeichen handeln, deren Summe sich nahezu aufhebt.

Um die Vermengungen unter den Wechselwirkungseffekte aufzuheben und damit sicher bestimmen zu können, mussten weitere Versuche durchgeführt werden, welche im Folgenden beschrieben werden.

7.3 Beschreibung der Wechselwirkungseffekte

7.3.1 Auffalten des Versuchsplans

Aufgrund der Ergebnislage erschien es notwendig, die Vermengungen unter den Wechselwirkungseffekten aufzuheben. Dies geschah durch das Auffalten des ursprünglichen 2_{IV}^{4-1} -Plans: Hierfür wurden die acht nicht durchgeführten Experimente nachgeholt. Dieser komplementäre Plan ist über folgenden Generator definiert:

$$G_1 = -ABCD \quad (7.1)$$

Effekte, die im zweiten Plan mit umgekehrten Vorzeichen auftreten, bilden im neuen, aufgefalteten Plan eigene Spalten, wodurch die Vermengungen aufgehoben werden. Zudem

Tabelle 7.3 – Parameter und ihre Einstellungen für den aufgefalteten Versuchsplan.

Faktor	Parameter	+	-
A	rel. Mangananteil	0,25	0,10
B	Zustand des Trägers	trocken	nass
C	Imprägniermodus	Co-Imprägnierung	sequentiell
D	Aktivierungstemp. (in °C)	450	400
E (-ABCD)	Calcinierungstemp. (in °C)	450	350

wird die Identität *I* von der Vierfach-Wechselwirkung *ABCD* getrennt; dieser Umstand wurde genutzt, um einen fünften Parameter – die Calcinierungstemperatur – in den Plan mit aufzunehmen:

$$E = -ABCD \quad (7.2)$$

Im ersten Plan war die Calcinierung bei 350 °C durchgeführt worden, im zweiten Plan sollte diese nun bei 450 °C erfolgen. Das negative Vorzeichen wurde aus logischen Gründen gewählt, da die neue Calcinierungstemperatur höher war als der alte Wert und daher als +-Stufe aufgefasst werden sollte. In Tab. 7.3 sind die Versuchsparameter des zusammengesetzten Planes mitsamt Einstellungen aufgeführt.

7.3.2 Katalyseergebnisse und Auswertung

Abb. 7.3 zeigt die Temperatur-Umsatzkurven der acht Katalysatoren des zweiten, komplementären Versuchsplans. Auch diese Präparate zeigen eine hohe Aktivität in der Methanisierungsreaktion: Vier Kontakte übertreffen den Vergleichskatalysator *BEN* im gesamten Temperaturbereich. Im Gegensatz zu den ersten acht Präparaten erreicht jedoch keiner der Katalysatoren bei 270 °C Umsätze von über 95 %. Bei 290 °C erreichen alle Katalysatoren außer *ae* den höchstmöglichen Umsatz. Direkte Rückschlüsse über die Parameter-Einflüsse auf die Katalysator-Aktivität sind anhand des Diagramms schwer möglich, was nicht zuletzt den starken Wechselwirkungseffekten geschuldet ist.

Ein übersichtlicher Vergleich der Aktivität aller sechzehn Katalysatoren durch Auftragen der Umsätze bei 250 °C gegen die Umsätze bei 230 °C und 270 °C ist in Abb. 7.4 gezeigt. Im linken Diagramm sind die Umsätze bei 230 °C gegen die bei 250 °C aufgetragen. Es besteht eine starke Korrelation zwischen den Umsätzen bei den beiden Messtemperaturen, welche

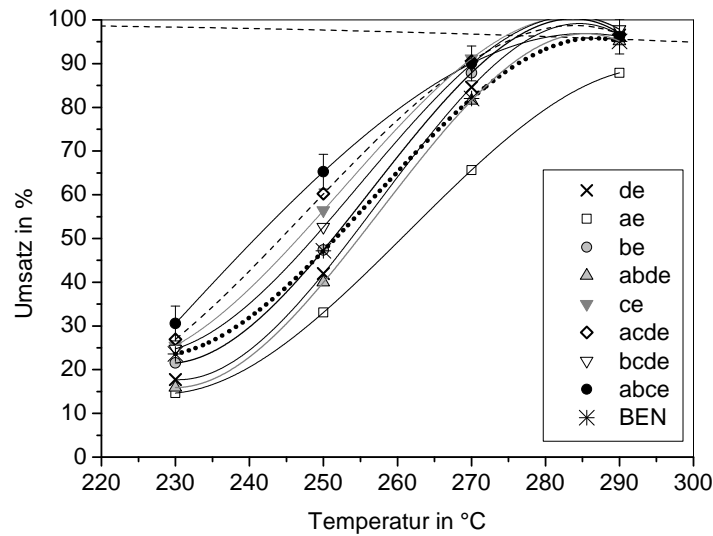


Abbildung 7.3 – Die Umsätze der Katalysatoren des zweiten Versuchsplans sind gegen die Temperatur aufgetragen und als Polynome dritten Grades mitsamt 2s-Fehler beschrieben. Die Temperatur-Umsatzkurve des Vergleichskatalysators ist als dicke, gestrichelte Linie hervorgehoben und der höchstmögliche Umsatz als gestrichelte Linie gezeigt.

durch eine Ausgleichsgerade hervorgehoben wird. Daher wäre es für weitere Messungen vergleichbarer Katalysatoren empfehlenswert, die niedrigste Messtemperatur anzuheben und die Temperaturabstände zwischen den Messpunkten zu verringern; gleichwohl sollte die höchste Messtemperatur von 290 °C gesenkt werden, da ein Gros der getesteten Katalysatoren bei dieser Temperatur den maximal möglichen Umsatz bereits erreicht hat.

Im Bereich niedriger Temperaturen (linkes Diagramm) wird der Vergleichskatalysator von acht Präparaten übertroffen. Nur fünf der sechzehn Präparate sind dem Katalysator *BEN* eindeutig unterlegen. Es fällt schwer, diese Ergebnisse mit den Wirkungen einzelner Präparationsparameter in Zusammenhang zu bringen: So charakterisieren hohe Aktivierungs- und Calciniertemperaturen die schlechtesten und die besten Präparate gleichermaßen.

In Richtung höherer Temperaturen übertreffen erneut acht Katalysatoren den Vergleichskatalysator bei beiden Messtemperaturen, während nur die drei Präparate *bd*, *abcd* und *ae* der Referenz bei beiden Messtemperaturen eindeutig unterlegen sind. Dies geht aus dem rechten Diagramm in Abb. 7.4 hervor, in dem die Umsätze bei 250 °C gegen die bei 270 °C aufgetragen sind. Die beiden aktivsten Katalysatoren *bc* und *l* unterscheiden sich vom schlechtesten Präparat *ae* in einer milderen Calciniertemperatur. Alle Präparate erzielen bei

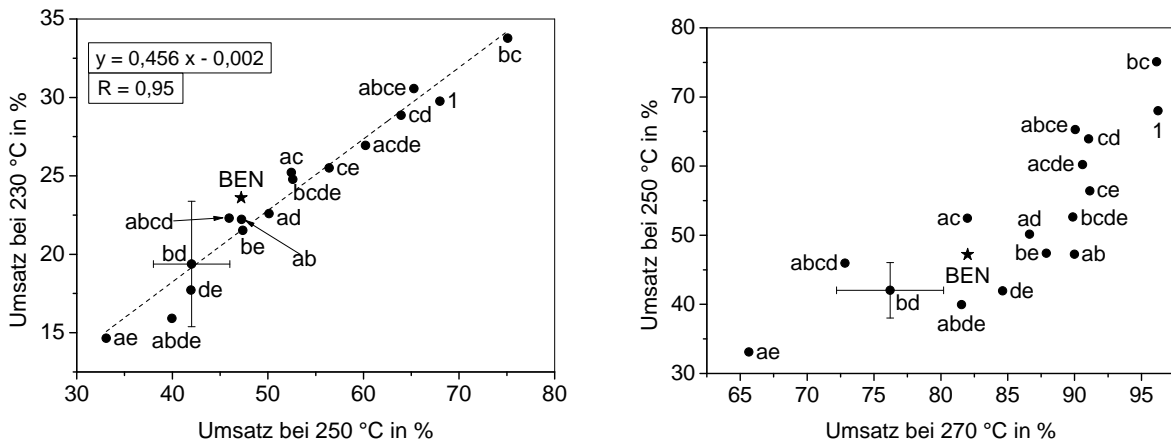


Abbildung 7.4 – Umsätze aller sechzehn Katalysatoren des aufgefalteten Versuchsplans in Abhängigkeit der Temperatur – die Umsätze bei 230 °C (links) und 270 °C (rechts) sind gegen die Umsätze bei 250 °C aufgetragen, mit 2s-Fehler. Im linken Diagramm wurde eine lineare Näherung durchgeführt, mit Angabe der Gleichung und des Bestimmtheitsmaßes.

270 °C erwartungsgemäß höhere Umsätze als bei 250 °C, doch sind die Umsätze bei beiden Messtemperaturen wenig korreliert. Im Bereich 250–270 °C kommt es offensichtlich zu zahlreichen Überschneidungen der Temperatur-Umsatzkurven.

Die $U^{-1}(0,5)$ -Werte wurden wie für den ersten Versuchsplan beschrieben ermittelt. Die $U^{-1}(0,5)$ -Werte sind zusammen mit den berechneten Parameter- und Wechselwirkungseffekten in Tab. 7.4 aufgeführt. Der Vergleich mit dem ersten Versuchsplan offenbart bereits bei den Haupteffekten deutliche Unterschiede:

1. Der Effekt des Mangangehalts A verliert an Bedeutung, die Richtung des Effekts bleibt allerdings gleich: Ein reduzierter Mangan-Anteil von 0,1 bewirkt im Mittel eine Senkung des $U^{-1}(0,5)$ -Wertes um knapp 2 K (ursprünglich knapp 4 K) und damit eine erhöhte Aktivität.
2. Im ersten Plan wurde für den Trägerzustand ein deutlicher Effekt berechnet. Der aufgefaltete 2_V^{5-1} -Plan dagegen lässt diesen Effekt B nahezu bedeutungslos erscheinen.
3. Die Frage, ob Nickel und Mangan gemeinsam oder getrennt imprägniert werden sollen, gewinnt erheblich an Bedeutung: Eine Co-Imprägnierung senkt die Temperatur für 50 % Umsatz um nahezu 4 K (ursprünglich 2 K) und ist einer sequentiellen Imprägnierung eindeutig vorzuziehen.

Tabelle 7.4 – Vollständige Aufführung der Haupt- und Wechselwirkungseffekte des aufgefalteten Versuchsplans, mitsamt deren berechneten Werten.

Haupteffekte		Wechselwirkungen	
I – ABCDE	248,6	AB – CDE	–0,8
A – BCDE	1,9	AC – BDE	–0,3
B – ACDE	0,5	AD – BCE	–1,5
C – ABDE	–3,9	AE – BCD	–1,8
D – ABCE	1,6	BC – ADE	–0,6
E – ABCD	1,6	BD – ACD	–2,4
		BE – ACD	1,7
		CD – ABE	0,3
		CE – ABD	–1,7
		DE – ABC	–1,3

Diese vergleichende Betrachtung verdeutlicht einmal mehr, dass die Ergebnisse eines Versuchsplan nur innerhalb des abgedeckten Versuchsraums gültig sind. Durch Variation der Calcinierungstemperatur wurde der Versuchsraum ausgedehnt, wodurch es zu Veränderungen der Parameter-Effekte kam. Diese Veränderungen lassen Wechselwirkungseffekte zwischen der Calcinierungstemperatur und anderen Parameter-Effekten vermuten. Tatsächlich nehmen die Wechselwirkungseffekte *AE* und *CE* hohe Werte an.

Hinsichtlich der Wechselwirkungseffekte schafft der aufgefaltete Plan die erwünschte Klarheit: Die Effekte *AB* und *CD* erscheinen tatsächlich unbedeutend. Während die beiden Wechselwirkungseffekte *AD* und *BD* hohe Werte annehmen, sind die ursprünglich mit diesen Wechselwirkungen vermengten Effekte *AC* und *BC* offenbar wenig relevant.

Zu klären bleibt, weswegen der ursprünglich deutliche Effekt des Trägerzustands *B* durch den aufgefalteten Plan als unbedeutend ausgewiesen wird, während die Wechselwirkungseffekte *BD* und *BE* hohe Werte annehmen. Klarheit verschafft hier die Vermengungsstruktur der Parameter- und Wechselwirkungseffekte (vgl. Tab. 7.4): Aufgrund des nur schwachen, vermutlich allein auf die Versuchsstreuung zurückzuführenden Effekts des Parameters *B* sind keine Wechselwirkungen des Trägerzustands mit anderen Haupteffekten zu erwarten. Die deutlichen Wechselwirkungseffekte *BD* und *BE* lassen sich nur damit erklären, dass sie in Wahrheit durch die Dreifach-Wechselwirkungen *ACD* und *ADE* hervorgerufen werden.

Dreifach-Wechselwirkungseffekte treten nur selten auf; da die Haupteffekte *A*, *D*, *E* und insbesondere *C* gewichtig sind und einige starke Zweifach-Wechselwirkungen eingehen,

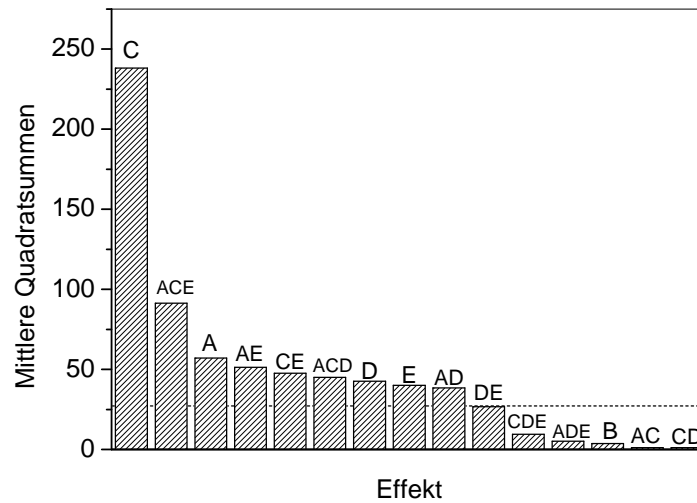


Abbildung 7.5 – Mittlere Quadratsummen der berechneten Effekte des aufgefalteten Versuchsplans zur Beurteilung ihrer Signifikanz. Die Signifikanzgrenze ist als gestrichelte Linie eingetragen; mittlere Quadratsummen, welche diese Grenze überagen, beschreiben Effekte, die mit einer Wahrscheinlichkeit von über 95 % signifikant sind.

ist eine Abhängigkeit mancher Zweifach-Wechselwirkungen von der Einstellung eines dritten Parameters nicht auszuschließen. Allgemein werden Dreifach-Wechselwirkungen als mögliche Folge von Versuchsplänen beschrieben, bei denen bedeutsame Parameter innerhalb großzügiger Einstellgrenzen variiert werden. Erstes Kriterium ist bei dem hier betrachteten Plan definitiv, zweites Kriterium zumindest teilweise erfüllt.

Für die in Abb. 7.5 dargestellte Varianzanalyse wurde die Versuchsstreuung aus der Quadratsumme der fünf kleinsten Effekte geschätzt. Aus diesem sogenannten *Pooling* ergab sich eine Standardabweichung s von $\pm 2,0$ K:

$$s = \sqrt{\frac{1}{5} \cdot 16 \cdot (CD^2 + AC^2 + B^2 + ADE^2 + CDE^2)} \approx \pm 2,0 \quad (7.3)$$

Die Varianzanalyse (vgl. Abb. 7.5) belegt die Dringlichkeit der durchgeführten Auffaltung: Neun der insgesamt fünfzehn unabhängigen Variablen werden als signifikant ausgewiesen. Da der Effekt des Trägerzustands B nicht signifikant ist, können auch die Wechselwirkungseffekte dieses Parameters als vernachlässigbar angesehen werden. Dadurch wird die Vermengung von Zweifach- mit Dreifach-Wechselwirkungseffekten aufgehoben.

Der Unterschied zwischen einer gemeinsamen und einer sequentiellen Imprägnierung

beschreibt den stärksten Effekt auf die Aktivität des Katalysators. An zweiter Stelle steht bereits die Dreifach-Wechselwirkung ACE zwischen Mangangehalt, Imprägniermodus und Calciniertemperatur. Diese drei Haupteffekte sind ebenfalls signifikant und treten untereinander in starke Wechselwirkung; lediglich der Effekt AC scheint bedeutungslos.

Als zweite bedeutsame Dreifach-Wechselwirkung tritt ACD in Erscheinung; alle drei beteiligten Haupteffekte sowie der Zweifach-Wechselwirkungseffekt AD sind signifikant. Die Wechselwirkung DE liegt knapp unterhalb der Signifikanzgrenze und wird bei der Auswertung der Wechselwirkungseffekte ebenfalls besprochen werden.

Basierend auf den signifikanten Effekten kann $U^{-1}(0,5)$ mit Hilfe eines linearen Modells beschrieben werden:

$$U^{-1}(0,5) = 248,6 + 1,9A - 3,9C + 1,6D + 1,6E \\ - 1,5AD - 1,8AE - 1,7CE - 1,3DE + 1,7ACD - 2,4ACE \quad (7.4)$$

$U^{-1}(0,5)$ wird nicht nur von den Haupteffekten bestimmt, sondern auch von starken Wechselwirkungseffekten beeinflusst. Dies erklärt, warum aus den Temperatur-Umsatzkurven (Abb. 7.2 und Abb. 7.3) durch bloßes Betrachten Zusammenhänge zwischen Präparation und Aktivität kaum abgeleitet werden konnten. Setzt man die bevorzugten Parameterstufen ein, so wird Gl. 7.5 erhalten:

$$U^{-1}(0,5) = 239,6 - 1,5 \cdot |AD| - 1,8 \cdot |AE| + 1,7 \cdot |CE| - 1,3 \cdot |DE| \\ + 1,7 \cdot |ACD| + 2,4 \cdot |ACE| \quad \text{mit } A = D = E = -1; \quad C = 1 \quad (7.5)$$

Die Wechselwirkungseffekte, die in Gl. 7.5 mit negativem Vorzeichen eingehen, verstärken die Haupteffekte der Präparationsparameter, während die Effekte CE , ACD und ACE kontraproduktiven Einfluss auf die Aktivität nehmen.

7.3.3 Beschreibung der Wechselwirkungseffekte

Anhand der berechneten Effekte konnten die Wechselwirkungen in ihrer Signifikanz und Bedeutung beurteilt werden. Eine Interpretation dieser Effekte ist jedoch nur durch eine grafische Auswertung möglich, welche hier besprochen wird.

Der wichtigste Wechselwirkungseffekt ACE zwischen Mangangehalt, Imprägniermodus und Calciniertemperatur kann als eine Abhängigkeit der Wechselwirkung AE vom

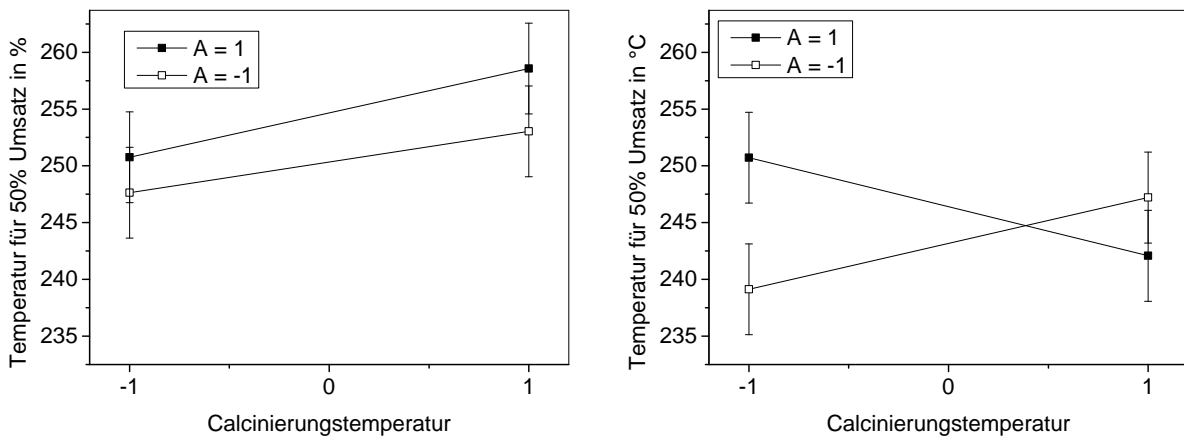


Abbildung 7.6 – Grafische Auswertung des Dreifach-Wechselwirkung ACE : Links ist die Wechselwirkung AE zwischen Mangangehalt und Calciniertemperatur im Falle einer sequentiellen Imprägnierung gezeigt, rechts im Falle einer gemeinsamen Imprägnierung von Nickel und Mangan. Effekte mit $2s$ -Fehler.

Imprägniermodus C verstanden werden. Abb. 7.6 zeigt die Wechselwirkungsdiagramme des Effektes AE für eine sequentielle (links) und eine gemeinsame (rechts) Imprägnierung von Nickel und Mangan: Werden Nickel und Mangan getrennt aufgetragen, so ist der Einfluss des Mangangehalts unabhängig von der Calciniertemperatur. Nur wenn Mangan und Nickel gemeinsam aufgetragen werden, bewirkt ein Calciniert bei milden Temperaturen eine erhöhte Aktivität, sofern der Mangangehalt gering ist. Ist der Mangangehalt hoch, ist dagegen eine Calciniert bei 450 °C von Vorteil.

Diese Befunde können möglicherweise durch die Bildung verschiedener oxidischer Mischphasen des Nickels, Mangans und Aluminiums erklärt werden. Calciniert man mit Nickelsalz imprägniertes Aluminiumoxid, so können sich feste Lösungen aus den Oxiden beider Metalle bilden. Derartige Mischphasen werden als wichtiger Aspekt für die Aktivität und Stabilität von Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren angesehen, da sie die Nickel-Dispersion erhöhen und einem Sintern des reduzierten Nickel-Metalls entgegenwirken [78]. Gleichwohl werden Nickel(II)-ionen zunehmend stabilisiert, wodurch die Aktivierung des Katalysators erschwert wird.

Im Falle einer sequentiellen Imprägnierung wurde zunächst Nickel auf Aluminiumoxid aufgetragen und erst nach einer Calciniert das Mangan zugesetzt. Unter diesen Bedingungen ist die mögliche Bildung oxidischer Nickel-Mangan-Mischphasen [151] erschwert, da sich entsprechende Nickel-Aluminium-Phasen bereits bilden konnten. Eine höhere Calciniertemperatur von 450 °C würde diesen Effekt verstärken.

Werden Nickel und Mangan gemeinsam imprägniert, so wäre die Bildung oxidischer Nickel-Mangan-Mischphasen gegenüber entsprechenden Wechselwirkungen mit Aluminiumoxid bevorzugt, da Nickel und Mangan als reaktive Nitrats auf der Aluminiumoxid-Oberfläche vorliegen. Ein hoher Mangangehalt von 0,25, der zugleich mit einer geringeren Nickelbeladung verbunden ist, könnte sich in diesem Fall als nachteilig erweisen, da die Reaktion zwischen Nickel und Aluminiumoxid zurückgedrängt wird. Niedrige Temperaturen würden diesen Effekt begünstigen, da die Reaktion imprägnierter Vorläufer mit der Trägeroberfläche durch hohe Temperaturen gefördert wird. Bei einer geringen Mangan- und entsprechend höheren Nickelmenge könnten dagegen Nickel-Mangan-Phasen durch erhöhte Temperaturen wieder zu Gunsten fester Lösungen aus Nickel- und Aluminiumoxid zurückgedrängt werden. Derartige Wechselspiele könnten die Beobachtungen aus Abb. 7.6 vollständig erklären. Sollten diese Vermutungen zutreffen, so ist ein hoher Einfluss der Heizrate während des Calcinierens zu erwarten, welche jedoch im Rahmen der hier beschriebenen Versuche nicht variiert wurde.

Die Wechselwirkung AD zwischen Mangangehalt und Aktivierungstemperatur AD ist ebenfalls vom Imprägniermodus abhängig. Diese Dreifach-Wechselwirkung ACD ist in Abb. 7.7 gezeigt. Werden Nickel und Mangan gemeinsam imprägniert, so ist die Wechselwirkung zwischen Mangangehalt und Aktivierungstemperatur nur schwach ausgeprägt oder gar bedeutungslos. Im Falle der sequentiellen Imprägnierung hängt der Effekt der Aktivierungstemperatur massiv vom Mangangehalt ab: Bei geringer Mangan-Menge sollte die Aktivierung bei 400 °C erfolgen, während bei einer hohen Manganmenge eine höhere Aktivierungstemperatur von 450 °C von Vorteil sein könnte: Bei dieser Temperatur scheint der Mangangehalt bedeutungslos zu sein.

Die Wechselwirkung ACD kehrt in begrenztem Umfang die Verhältnisse der Wechselwirkung ACE um, bei der eine Wechselwirkung zwischen Mangangehalt und Calcinierungstemperatur nur auftritt, wenn Mangan und Nickel gemeinsam imprägniert werden. Das Zusammenspiel von Mangangehalt A , Aktivierungstemperatur D und Calcinierungstemperatur E kann insgesamt wie folgt zusammengefasst werden: Werden Nickel und Mangan in separaten Imprägnierschritten aufgetragen, wirkt sich dies nachteilig auf die Aktivität des Katalysators aus, ungeachtet des Mangangehalts und der Calcinierungstemperatur. Durch eine milde Aktivierung bei 400 °C kann die Aktivität des Katalysators jedoch deutlich erhöht und der Nachteil einer sequentiellen Imprägnierung bis zu einem gewissen Grad ausgeglichen werden; dies gelingt jedoch nur, wenn der Mangangehalt gering ist, gleichbedeutend mit einer höheren Nickelbeladung.

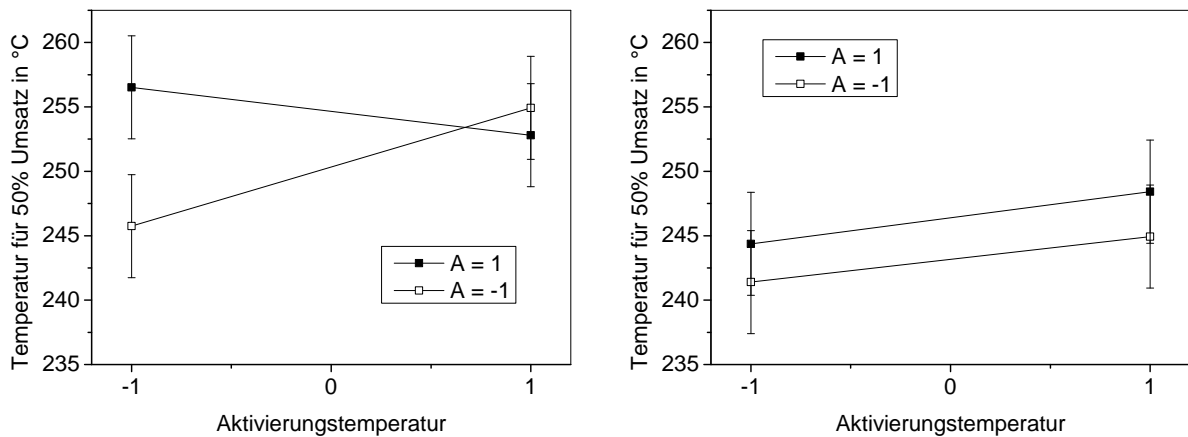


Abbildung 7.7 – Grafische Auswertung des Dreifach-Wechselwirkung ACD : Links ist die Wechselwirkung AD zwischen Mangangehalt und Calciniertemperatur im Falle einer sequentiellen Imprägnierung gezeigt, rechts im Falle einer gemeinsamen Imprägnierung von Nickel und Mangan. Effekte mit $2s$ -Fehler.

Die Wechselwirkung ACE wurde durch die Bildung von Mischphasen zu erklären versucht. Dies kann auf die Interpretation der Dreifach-Wechselwirkung ACD ausgeweitet werden: Bei der Aktivierung wird freies und in festen Lösungen vorhandenes Nickeloxid durch Wasserstoff zu metallischem Nickel reduziert, wodurch die Wechselwirkung zwischen Nickel- und Aluminiumoxid zurückgedrängt wird. Dies könnte eine bessere Vermengung von Nickel- und Manganoxid während der Aktivierung ermöglichen und durch die Redoxchemie des Mangans begünstigt sein. Denkbar wäre etwa eine Reduktion von Mangan(III)-oxid durch frisch reduziertes, metallisches Nickel:



Diese These muss jedoch durch entsprechende Experimente überprüft werden (vgl. Abschn. 7.5).

Ein Versuchsziel bestand darin, ein mögliches Wechselspiel zwischen Calciniertemperatur und Aktivierungstemperatur zu beschreiben. Der entsprechende Wechselwirkungseffekt DE liegt knapp unterhalb der Signifikanzgrenze und ist allenfalls von geringer Bedeutung. Das Wechselwirkungsdiagramm ist in Abb. 7.8 gezeigt: Wird der Katalysator bei höheren Temperaturen (450 °C) calciniert, so zeigt die Aktivierungstemperatur keinen erkennbaren Einfluss. Aktiviert man jedoch einen bei nur 350 °C calcinierten Katalysator bei 400 °C , so zeigt das Präparat eine erhöhte Aktivität, während eine Aktivierung bei 450 °C den positiven

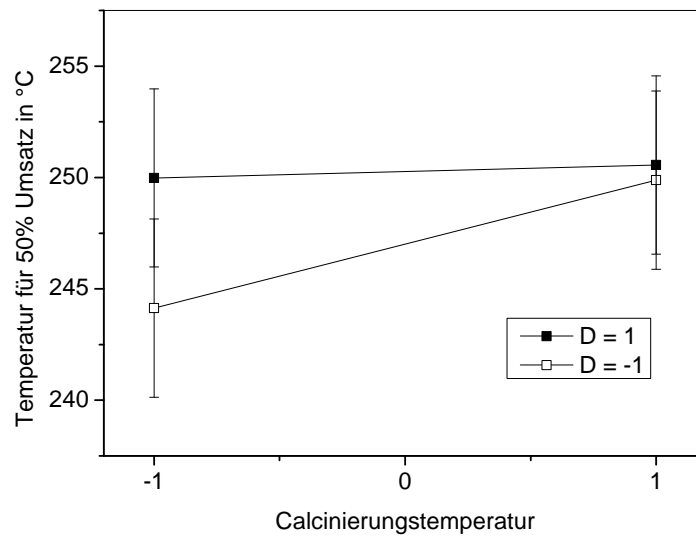


Abbildung 7.8 – Auswertung der Zweifachwechselwirkung *DE* zwischen Aktivierungs- und Calcinierungstemperatur unter Berücksichtigung des *2s*-Fehler.

Einfluss einer schonenden Calcinierung negiert.

Die Wechselwirkung zwischen Calcinierungs- und Aktivierungstemperatur lässt sich folgendermaßen interpretieren: Eine niedrige Aktivierungstemperatur sollte dem Sintern reduzierter Nickelpartikel entgegen wirken, doch ist die Reduktion von Nickeloxid in oxidischen Mischphasen erschwert. Eine milde Calcinierung jedoch drängt die Bildung oxidischer Mischphasen zurück. Der Wechselwirkungseffekt entspricht den Erwartungen und wurde daher ebenfalls als signifikant angesehen.

Zusammenfassung: Präparation hoch aktiver Nickel-Mangan-Katalysatoren durch Imprägnierung

Gemäß der Ergebnisse des Versuchsplans sollten Nickel und Mangan gemeinsam auf das Trägermaterial imprägniert werden. Der Mangananteil sollte etwa ein Zehntel der Massenbeladung an Nickel entsprechen, Calcinierung und Aktivierung bei vergleichsweise milden Temperaturen (350 °C bis 400 °C) vollzogen werden. Das aktivste Präparat *bc* wurde gemäß dieser Angaben synthetisiert.

Abweichungen von dieser Vorschrift führen aufgrund starker Wechselwirkungseffekte zu unterschiedlichen Ergebnissen: So kann eine sequentielle Imprägnierung der beiden Komponenten ebenfalls zu hoch aktiven Katalysatoren führen. Allerdings wurden sieben der acht schlechtesten Katalysatoren durch sequentielle Imprägnierung erhalten.

7.3.4 Temperaturabhängigkeit der Effekte

Die $U^{-1}(0,5)$ -Werte ermöglichen zwar einen aussagekräftigen und unkomplizierten Vergleich der Katalysatoren, können aber den Informationsgehalt der Temperatur-Umsatzkurven nicht vollständig abbilden. Daher wurden die Umsätze bei den verschiedenen Messtemperaturen ebenfalls ausgewertet.

Ein Großteil der Katalysatoren erreicht bei 290 °C bereits den höchstmöglichen Umsatz, weswegen aus diesen Daten kaum Informationen gewonnen werden können. Bei 270 °C wurde der Höchstumsatz nur von ein paar wenigen Katalysatoren erreicht; um Verzerrungen durch diese Obergrenze zu begegnen, wurde eine Variablen-Transformation durchgeführt:

$$U^*(270\text{ °C}) = \ln\left(\frac{U(270\text{ °C})}{100\% - U(270\text{ °C})}\right) \quad (7.7)$$

Die Obergrenze des Umsatzes wurde mit 100 % angegeben, wenngleich er nach thermodynamischen Überlegungen bei etwa 95 % liegt. Angesichts der Versuchsstreuung erschien eine exakte Angabe der Obergrenze unnötig.

Um die Effekte bei allen drei Temperaturen trotz dieser Transformation vergleichen zu können, müssen sie studentisiert werden. Dadurch geht die Information über die absolute Stärke der Effekte verloren, doch kann die Gewichtung der Effekte für jede Messtempe-

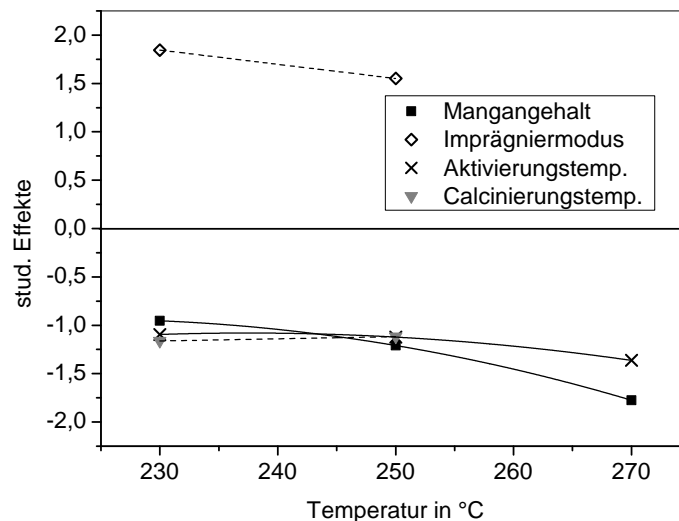


Abbildung 7.9 – Temperaturabhängigkeit der Parameter-Effekte: Die berechneten und studentisierten Haupteffekte sind gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen und als Polynome ersten bis zweiten Grades verdeutlicht.

ratur beschrieben werden. Abb. 7.9 zeigt die Stärke der Haupteffekte in Abhängigkeit der Temperatur. Bei 230 °C und 250 °C tritt der Imprägniermodus als wichtigster Parameter in Erscheinung: Werden Nickel und Mangan gemeinsam auf den Träger imprägniert, werden im Mittel deutlich höhere Umsätze erzielt. Bei 270 °C ist dieser Effekt jedoch nicht mehr signifikant. Der Mangangehalt – und damit die Nickelbeladung – gewinnt mit zunehmender Temperatur dagegen an Bedeutung und ist bei 270 °C der einflussreichste Haupteffekt. Die Calcinierungstemperatur nimmt nur bei niedrigen Messtemperaturen entscheidenden Einfluss auf die erzielten Umsätze, während die Aktivierungstemperatur im gesamten Bereich von Bedeutung ist. Milde Calcinierungs- und Aktivierungstemperaturen sind zu bevorzugen.

Die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungseffekte ist in Abb. 7.10 veranschaulicht. Eine Auffälligkeit besteht in den Wechselwirkungen bei 270 °C, an denen zum Teil der Imprägniermodus *C* und die Calcinierungstemperatur *E* beteiligt sind, obwohl diese Haupteffekte bei dieser Temperatur als nicht signifikant zurückgewiesen wurden. Dies liegt in der Obergrenze des Umsatzes begründet: Bei 270 °C erreichen die meisten Katalysatoren ungeachtet des Imprägniermodus und der Calcinierungstemperatur den maximal möglichen Umsatz; nur ungünstige Konstellationen dieser beiden Parameter und der anderen Präparationsparameter können die Aktivität des Katalysators ausreichend einschränken.

Die Dreifach-Wechselwirkung *ACE*, welche bei der Auswertung der $U^{-1}(0,5)$ -Werte als wichtigster Wechselwirkungseffekt beschrieben wurde, zeigt im gesamten Temperaturbereich einen starken Einfluss auf die erzielten Umsätze. Im Bereich niedriger Temperaturen sind zudem die Wechselwirkung *AE* zwischen Mangangehalt und Calcinierungstemperatur sowie die höhere Wechselwirkung *ACD* von Bedeutung. Die Wechselwirkung *AD* zwischen Mangangehalt und Aktivierungstemperatur gewinnt mit steigender Temperatur an Einfluss, während die Wechselwirkung *CE* zwischen Imprägniermodus und Calcinierungstemperatur bei 250 °C ein Minimum durchläuft.

Die Wechselwirkung zwischen Aktivierungs- und Calcinierungstemperatur *DE* lag bei der Analyse der $U^{-1}(0,5)$ -Werte knapp unterhalb der Signifikanzgrenze. Der Grund hierfür wird aus Abb. 7.10 ersichtlich: Der Wechselwirkungseffekt ist bei 230 °C nicht signifikant, gewinnt aber bei höheren Messtemperaturen, welche deutlich über den $U^{-1}(0,5)$ -Werten liegen, stark an Einfluss und repräsentiert bei 270 °C den stärksten Wechselwirkungseffekt.

Insgesamt werden die Ergebnisse aus der Analyse der $U^{-1}(0,5)$ -Werte bestätigt und um tiefere Einsichten bereichert: Der Imprägniermodus stellt den wohl elementaren Parameter dar, welcher vor allem die Niedrigtemperaturaktivität beeinflusst. Der Mangangehalt sollte

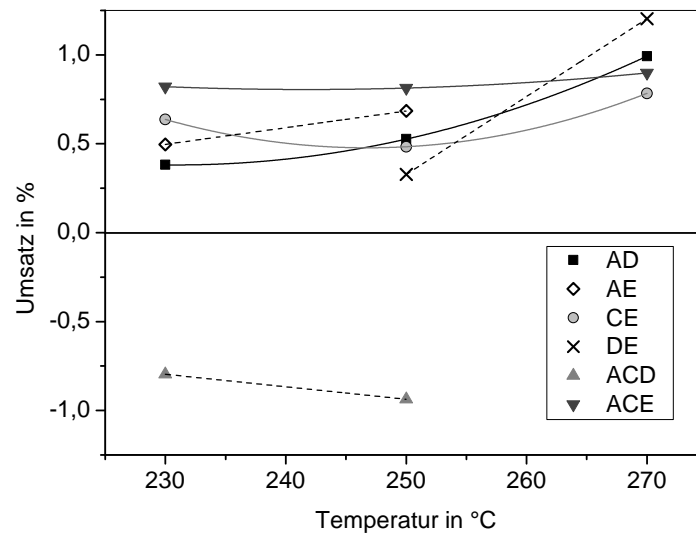


Abbildung 7.10 – Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungseffekte: Die studentisierten Wechselwirkungseffekte sind gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen.

zu Gunsten einer höheren Nickelbeladung niedrig angesetzt werden, um insbesondere die Aktivität bei höheren Temperaturen zu verbessern. Eine Calcinierung und Aktivierung unter milden Bedingungen fördert ebenfalls die Aktivität gerade bei hohen Temperaturen, bei denen eine starke Wechselwirkung zwischen diesen beiden Parametern auftritt.

7.4 Hoch beladene Nickel-Mangan-Katalysatoren

7.4.1 Motivation und Vorversuche

Präparation durch Co-Fällung

Mit Mangan als Promotor konnten Nickelkatalysatoren mit mittlerer Metallbeladung hergestellt werden, welche eine höhere Aktivität zeigen als hoch beladene, nicht promotierte Nickelkatalysatoren. Dadurch könnten in Hinblick auf eine großtechnische Anwendung die Kosten gesenkt werden, zumal eine Imprägnierung für gewöhnlich weniger aufwendig durchzuführen ist als eine Co-Fällung oder ein Sol-Gel-Prozess.

Neben geringen Herstellungskosten wird jedoch auch eine hohe Niedrigtemperaturaktivität des Katalysators angestrebt: Die maximale Ausbeute an Methan sowie die Selektivität steigen mit sinkender Reaktionstemperatur. Die Niedrigtemperaturaktivität sollte durch eine erhöhte Metallbeladung weiter verbessert werden, welche durch Imprägnierung jedoch

nicht erreicht werden kann. Aus diesem Grund wurde die Co-Fällung als Präparationsmethode untersucht [152].

Die Co-Fällung wurde bei konstantem pH-Wert durchgeführt, um eine sequentielle Fällung der drei Metallhydroxide zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurde eine wässrige Lösung von Aluminium-, Nickel(II)- und Mangan(III)-nitrat mit konstanter Geschwindigkeit in ein mit Wasser beschicktes Reaktionsgefäß dosiert; mit Hilfe eines Titrators wurde der pH-Wert konstant gehalten, um eine parallele Fällung aller drei Komponenten zu ermöglichen. Als Fällungsreagenz diente eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid und Natriumcarbonat.

Titrationen

Die Frage nach einem für die parallele Fällung geeigneten pH-Wert wurde durch die Aufnahme von Titrationskurven geklärt: Eine äquimolare Lösung der drei Metallnitrats wurde mit dem Fällungsreagenz titriert. Plateaus in der Titrationskurve zeigen eine Reaktion der Metallionen mit Hydroxidionen an und beschreiben somit entweder eine Fällung oder eine Phasenumwandlung eines bereits vorhandenen Präzipitats [140].

Abb. 7.11 zeigt den Verlauf des pH-Werts abhängig von der Menge an Base, welche der jeweiligen Salzlösung zugesetzt wurde. Im linken Diagramm ist die Titrationskurven für die Einzelkomponenten zu sehen: Die wässrige Aluminiumnitratlösung reagiert deutlich sauer; nach Beginn der Titration bleibt der pH-Wert über einen weiten Bereich näherungsweise konstant, ohne dass eine Fällung zu beobachten wäre. Erst bei einem pH-Wert von 5-5,5 kommt es zu einer raschen Fällung von Aluminiumhydroxid. Wahrscheinlich beschreibt das Plateau die Hydrolyse des Aluminiumhydrats zu oligomeren Aluminiumhydroxid-Spezies, welche erst nach Überschreiten eines kritischen pH-Werts zu schwer löslichen Spezies kondensieren [112, S. 1159]. Nach der Fällung steigt der pH-Wert mit Zugabe weiterer Lauge stark an, ehe die Kurve bei einem pH-Wert von etwa neun abflacht. In diesem Bereich kommt die Pufferwirkung der Carbonat-Anionen zum Tragen.

Nickel(II)- und Mangan(III)-nitrat werden aufgrund ihrer geringen Lewis-Acidität erst bei einem pH-Wert von sieben bis acht gefällt. Eine Trübung der Lösung setzt bereits kurz nach Erreichen des Plateaus ein und führt im Falle des Nickels zu einem blassgrünen, im Falle des Mangans zu einem schwach bräunlich gefärbten Niederschlag, wobei die braune Färbung mit der Zeit intensiver wird, in Folge einer Oxidation durch Luftsauerstoff zu Mangan(IV)-oxid [112].

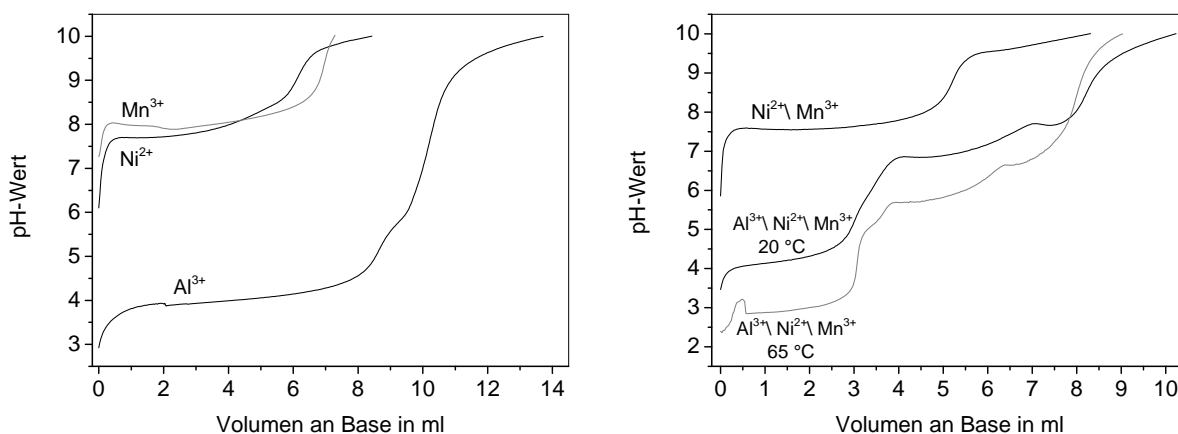


Abbildung 7.11 – Titrationskurven für die Fällung verschiedener Metallnitrats aus wässriger Lösung mit Natriumhydroxid-Natriumcarbonatlösung. Bereiche konstanter pH-Werte beschreiben Fällungsprozesse oder Phasenumwandlungen. Links sind die Fällungen monometallischer Lösungen beschrieben, rechts sequentielle Fällungen von Mehrkomponentensystemen.

Das rechte Diagramm in Abb. 7.11 beschreibt die Fällung von Mehrkomponentensystemen durch Erhöhen des pH-Wertes. Werden Nickel(II)- und Mangan(III)-nitrat gemeinsam gefällt, so wird nur ein Plateau beobachtet: Dies deutet auf die Bildung einer Mischphase hin, welche eine zeitgleiche Fällung von Nickel- und Manganhydroxid bei einem pH-Wert von unter acht bewirkt.

Erhöht man den pH-Wert einer Lösung aller drei Komponenten, so fällt zunächst Aluminiumhydroxid aus. Noch bevor der Neutralpunkt erreicht wird, tritt ein zweites Plateau auf und es setzt eine weitere Fällung ein. Ob ausschließlich Nickelhydroxid gefällt wird oder ob Manganhydroxid an der Fällung beteiligt ist, geht hieraus nicht hervor. Bei einem pH-Wert von etwa 7,5 durchläuft die Titrationskurve ein weiteres, kurzes Plateau: Dies könnte die Fällung oder Nachfällung von Manganhydroxid beschreiben, aber auch eine Phasenumwandlung des Niederschlags: Durch Austausch von Hydroxid- und Carbonationen mit der überstehenden Lösung, welcher deren pH-Wert verändert, kann sich die chemische Zusammensetzung des Niederschlags verändern [153]. Das Erhöhen des pH-Wertes beschleunigt zudem die Oxidation schwerlöslicher Mangan(III)-spezies zu Braunstein durch Luftsauerstoff, welche bei einem pH-Wert von über zehn durch eine zunehmende Braunfärbung direkt beobachtet werden kann.

Bei 65 °C wird ein ähnlicher Verlauf des pH-Wertes beobachtet, doch ist die Kurve in Richtung niedriger pH-Werte verschoben. Die Temperatur wurde bei der Messung des pH-

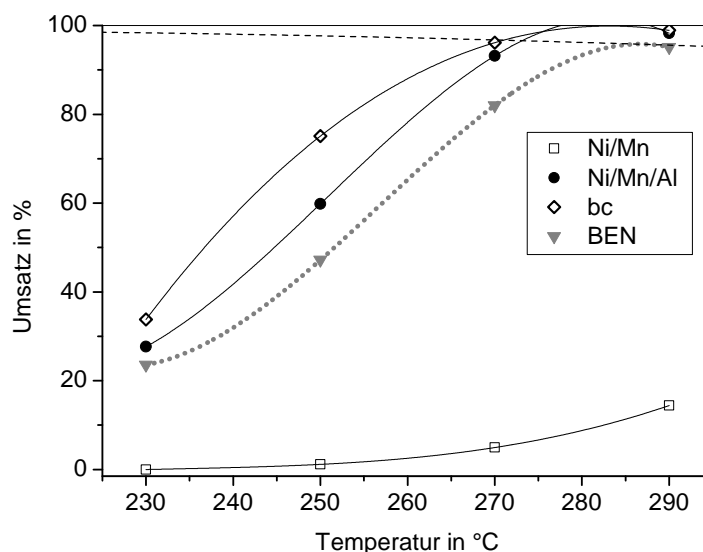


Abbildung 7.12 – Aktivität der ersten durch Co-Fällung erhaltenen Präparate: Die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen und die Kurven als Polynome dritten Grades beschrieben. Zum Vergleich sind die Umsätze der Katalysatoren *BEN* und *bc* eingezeichnet. Der höchstmögliche Umsatz ist durch eine gestrichelte Kurve gekennzeichnet.

Bedingungen: Einzeltest-Reaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 35 l/g h Belastung mit Eduktgas, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 675 mg Korund (100 – 300 µm).

Wertes nicht berücksichtigt, weswegen diese Verschiebung nicht belegt ist.

Die Titrationskurven gemischter Lösungen leiten sich zwar grob von denen der reinen Lösungen ab, doch kommt es zu merklichen Abweichungen der pH-Werte, ab denen die Fällungen einsetzen. So wird die Hydroxidionenkonzentration, welche für die Fällung von Nickel und Mangan benötigt wird, offensichtlich durch das bereits gefällte Aluminiumhydroxid herabgesetzt. Auch frisch gefälltes Nickelhydroxid scheint die Fällung von Manganhydroxid zu begünstigen.

Präparation erster Katalysatoren

Aus den in Abb. 7.11 gezeigten Titrationskurven wurde ein pH-Wert von 7,8 für die Co-Fällung eines Nickel-Mangan-Aluminiumsystems abgeleitet: Der pH-Wert liegt knapp oberhalb des dritten Plateaus und sollte daher eine parallele und vollständige Fällung aller drei Komponenten ermöglichen.

Zudem wurde geprüft, ob der Zusatz von Aluminium notwendig ist; eine Reduktion der

Manganspezies zur metallischen Form unter Aktivierungsbedingungen schien unwahrscheinlich, weswegen Manganoxid als Träger fungieren könnte. Die Fällung des Nickel-Mangan-Präparats wurde bei einem pH-Wert von neun durchgeführt. Das Stoffmengenverhältnis für das Nickel-Mangan-Präparat betrug 1:1, für das Nickel-Mangan-Aluminium-System 5:1:8, bezogen auf die Stoffmengen an gelöstem Metallsalz. Bei beiden Katalysatoren betrug die Nickelbeladung etwa 50 Ma.-%.

Nach der Fällung wurden die Niederschläge unter Konvektion drei Stunden in der Mutterlauge gealtert und anschließend durch Filtration von dieser getrennt. Nach einer Trocknung bei 120 °C wurden die Präparate bei 450 °C calciniert. Die Aktivierung erfolgte bei 450 °C mit Wasserstoff unmittelbar vor Beginn der Katalysetests.

Die Temperatur-Umsatzkurven der beiden Katalysatoren sind in Abb. 7.12 gezeigt. Das System Nickel auf Manganoxid zeigt eine nur geringe Aktivität; neben Methan traten zudem größere Mengen Kohlenstoffmonooxid im Produktgas auf. Dagegen erzielt das aluminiumhaltige Nickel-Mangan-System hohe Umsätze und übertrifft den Vergleichskatalysator *BEN* im vollständigen Temperaturbereich. Dennoch wird die Aktivität des durch Imprägnierung präparierten Kontakts nicht erreicht, obwohl dessen Metallbeladung weniger als halb so hoch ist. Die Synthese aktiver Nickel-Mangan-Katalysatoren durch Co-Fällung erschien demnach zwar möglich, doch blieben die Präparationsbedingungen zu optimieren.

7.4.2 Versuchsplan zur Co-Fällung

Ziel und experimentelle Schwierigkeiten

Um die Aktivität co-gefällter Nickel-Mangan-Katalysatoren zu erhöhen, sollten verschiedene Parameter der Fällung mittels eines Versuchsplans untersucht werden. Neben der Zusammensetzung wurden die Fällungs-, Alterungs- und Calciniierungsbedingungen variiert. Insgesamt wurden sechzehn Versuche durchgeführt, um den Einfluss von sechs verschiedenen Parametern zu untersuchen (2^{6-2} -Plan). Die Temperatur-Umsatzkurven der einzelnen Katalysatoren sind in Abb. 7.13 gezeigt.

Die Zusammensetzung des Präparats nimmt einen extrem starken Einfluss auf die Aktivität des Katalysators: Präparate mit einem hohen Nickel- und Mangangehalt erreichen teilweise bereits bei 250 °C den höchstmöglichen Umsatz und übertreffen den Vergleichskatalysator deutlich. Für die Hälfte der hochbeladenen Katalysatoren liegt die Temperatur

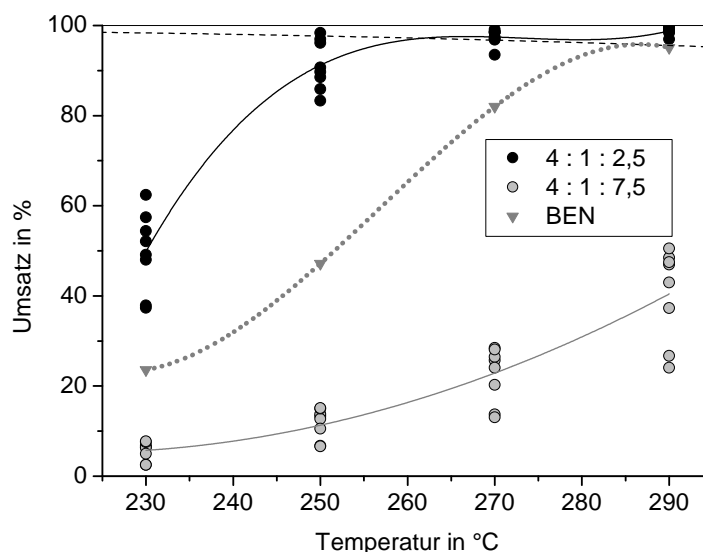


Abbildung 7.13 – Katalyse-Ergebnisse der sechzehn im Rahmen des Versuchsplans präparierten Katalysatoren: Die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen. Die beiden eingezeichneten Kurven beschreiben die gemittelten Umsätze für die Systeme mit hoher und mit niedriger Nickelbeladung. Die vom Vergleichskatalysator erzielten Umsätze sind ebenfalls gezeigt, der höchstmögliche Umsatz ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

für 50 % Umsatz unterhalb 230 °C.

Die niedriger beladenen Systeme, deren Beladung mit denen der imprägnierten Systeme vergleichbar ist, zeigen dagegen eine unerwartet niedrige Aktivität. Selbst bei 290 °C erreicht nur einer der acht Katalysatoren einen Umsatz von über 50 %. Obwohl ein starker Einfluss der Katalysator-Zusammensetzung angenommen worden war, wurde ein so deutlicher Effekt nicht erwartet: Die Versuche mit imprägnierten Nickel-Mangan-Systemen ließen auch für geringere Metallbeladungen gute Ergebnisse erwarten, während die Vorversuche zur Co-Fällung den Nutzen einer Präparation hoch beladener Nickel-Mangan-Katalysatoren zunächst in Frage gestellt hatten.

Bei der Co-Fällung waren die Produkte als hoch voluminöse Niederschläge angefallen. Nach der Trocknung bildeten die Präparate mit geringer Metallbeladung harte, schwarzbraune Kristalle, während die Niederschläge mit hohem Nickelanteil ein voluminöses, schmieriges Pulver von blasser, grünbrauner Farbe bildeten. Die Ergebnisse und Beobachtungen lassen auf einen großen Einfluss der Präparationsbedingungen schließen, welcher zudem von der Metallbeladung des Katalysators abhängig zu sein scheint.

Die Temperatur-Umsatzkurven der hoch beladenen Katalysatoren lassen sich schwer

auswerten, da bereits bei 250 °C der Höchstumsatz von manchen Präparaten erreicht wird und somit auch eine Schätzung der $U^{-1}(0,5)$ -Werte mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Aus diesem Gründen wurde von einer weiteren Diskussion der Ergebnisse abgesehen.

7.5 Ausblick

Mangan wurde aufgrund seiner vielfältigen Redoxchemie als Promotor getestet, wodurch Nickelkatalysatoren mit hoher Aktivität auch im Bereich niedriger Reaktionstemperaturen erhalten wurden. Ob diese Wirkung speziell der Redoxaktivität des Mangans geschuldet ist, blieb ungeklärt. Durch Temperaturprogrammierte Reduktion könnten Hinweise auf die nach Aktivierung hauptsächlich auftretende Oxidationszahl des Mangans erhalten werden. Weiteren Aufschluss hierüber könnte die EPR-Spektroskopie liefern, da die Ionen Mn^{2+} , Mn^{3+} und Mn^{4+} paramagnetisch sind.

In Abwesenheit von Nickel zeigen die reduzierten Manganspezies keine Aktivität in der Sabatier-Reaktion. Ein Einfluss des Mangans auf die Selektivität der nickelkatalysierten Methanisierung konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Eine direkte Beteiligung des Mangans an der Umsetzung, wie sie im Falle promotierender Mengen Eisen vermutet wird, scheint daher unwahrscheinlich. Dies könnte durch Versuche *in situ*-IR-Spektroskopie bestätigt werden.

Bei den Versuchen zu Promotoreinflüssen (Kapitel 9 ab Seite 196) zeigte Mangan ähnliche Eigenschaften wie ein Großteil der untersuchten Seltenerdmetalle, was in der Ähnlichkeit ihrer Ionenradien mit dem des Mangan(II)-Ions begründet liegen könnte. Im Gegensatz zu den seltenen Erden und zu Eisen bewirkt Mangan allerdings keine Erhöhung der Langzeitstabilität.

Für künftige Katalysatortests sollten die Reaktionsbedingungen der Methanisierung modifiziert werden: Die niedrigste Messtemperatur von 230 °C sollte erhöht werden, während zugleich die höchste Messtemperatur von 290 °C zu senken ist. Sinnvoll erscheint eine Messung in einem Bereich von 240–270 °C mit Temperaturschritten von 10 K. Hintergrund dieser Maßnahme ist zum einen eine deutliche Korrelation der Umsätze im Bereich von 230–250 °C, zum anderen das Erreichen des höchstmöglichen Umsatzes einiger Präparate bereits bei Temperaturen von unter 280 °C. Alternativ oder ergänzend kann die Menge an Katalysator reduziert und die Belastung mit Eduktgas erhöht werden.

7.6 Zusammenfassung

Mangan bewirkt als Promotor für Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren eine deutliche Erhöhung der Aktivität auch im Bereich niedriger Temperaturen von 230–250 °C. Werden die Katalysatoren durch Imprägnierung synthetisiert, so sollten Nickel und Mangan gemeinsam auf den Träger aufgebracht werden. Die Beladung an Nickel scheint für die Aktivität des Katalysators von großer Bedeutung, so lange der Mangangehalt einen kritischen Wert nicht unterschreitet. Eine Calcinierung bei moderaten Temperaturen (350 °C) sowie eine milde Aktivierung bei 400 °C wirken sich positiv auf die Aktivität aus. Dieses vermeintlich klare Bild der Parameter-Einflüsse wird durch zahlreiche, mitunter stark ausgeprägte Wechselwirkungseffekte verzerrt.

Ein Einfluss des Mangans auf die Selektivität wird nicht beobachtet. In Abwesenheit von Nickel zeigt Mangan keine Aktivität in der Methanisierungsreaktion.

Nickel-Mangan-Katalysatoren können auch durch Co-Fällung erhalten werden, um hohe Metallbeladungen zu erzielen. Die hoch voluminösen Präparate erzielen von allen in dieser Arbeit präparierten und getesteten Katalysatoren die höchsten Umsätze: Teilweise werden bereits bei 230 °C Umsätze von knapp über 50 % erreicht. Niedriger beladene Systeme, bei denen Al₂O₃ die Hauptkomponente darstellt, zeigen eine nur geringe Aktivität. Versuche, aluminiumfreie Nickel-Mangan-Katalysatoren zu synthetisieren, führten zu wenig aktiven Präparaten.

8 Niedrig beladene Systeme und Nickel-Cobalt-Katalysatoren

8.1 Beladung und Verdünnung von Katalysatoren

8.1.1 Grundgedanke

Aus den Arbeiten, welche in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurden, war die Nickelbeladung als wesentlicher Parameter hervorgegangen: Je höher die Beladung an Aktivkomponente, desto höher ist die Aktivität des Katalysators. Promotoren wie Eisen und Mangan können zwar einen Aktivitätsverlust durch eine geringere Nickelbeladung kompensieren, doch auch bei diesen bimetallischen Systemen führt eine größere Menge an Nickel zu besseren Ergebnissen.

Bei den Katalyseversuchen wurden die Präparate stets mit Korundpulver verdünnt, um ein unkontrolliertes Aufheizen der Katalysatorschüttung durch die Reaktionswärme zu verhindern. Andernfalls wären vergleichende Messungen verschiedener Katalysatoren, basierend auf einheitlichen Temperaturprogrammen, nicht durchführbar. Dies wirft jedoch folgende Frage auf: Wieswegen sollte man Katalysatoren mit hoher Metallbeladung präparieren, wenn die Präparate anschließend ohnehin wieder verdünnt werden? Tatsächlich brächte der Einsatz niedrig beladener, unverdünnter Katalysatoren einige Vorteile mit sich:

1. Die Präparation kann durch Methoden erfolgen, welche für mittlere bis hohe Beladungen ab ca. 20 Ma.-% gänzlich ungeeignet sind. Vor allem ist hier die Gleichgewichtsadsorption zu nennen, welche hohe Metalldispersionen ermöglicht.
2. Die Imprägnierung als wohl einfachste Präparationsmethode kann in einem Schritt und mit weniger konzentrierten Salzlösungen vollzogen werden, wodurch sich weitere Freiräume in der Präparation ergeben.

3. Zahlreiche Charakterisierungsmethoden, beispielsweise Transmissionselektronenmikroskopie und Infrarotspektroskopie, können auf gering beladene Katalysatoren besser angewandt werden als auf Systeme mit hoher Metallbeladung.
4. Für mechanistische Untersuchungen durch *in situ*-IR-Spektroskopie werden ebenfalls Katalysatoren mit geringer Metallbeladung benötigt.

Offensichtlich ist die Frage nach Beladung und Verdünnung vor allem akademischer Natur. Im großtechnischen Einsatz ist ein isotherm betriebenes Katalysatorbett keine Grundvoraussetzung; kann die Exothermie der Reaktion beherrscht werden, so ist der Einsatz hoch beladener, unverdünnter Katalysatoren ein probates Mittel, um hohe Umsätze zu erzielen. Vor diesem Hintergrund lassen sich die Katalyse-Versuche mit höher beladenen, verdünnten Katalysatoren über ihre vermeintliche Realitätsnähe rechtfertigen. Letztlich jedoch bleibt die Frage zu beantworten, in wie weit die Metallbeladung selbst die Aktivität des Katalysators beeinflusst, wenn die verfügbare Oberfläche des Aktivmetalls im Reaktor konstant gehalten wird.

8.1.2 Planung der Versuche

Beladung, Schüttung und thermische Effekte

Durchfließt das Eduktgasgemisch das Katalysatorbett, so sinkt die Konzentration der Ausgangsstoffe mit der Wegstrecke, während die Konzentration an Produktgasen steigt. Gleichwohl sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem durch die Schüttung zurückgelegten Weg. Bei einer exothermen Reaktion wie der CO₂-Methanisierung ist daher am Eintritt der Schüttung die höchste Wärmeentwicklung zu erwarten.

Der hier besprochene Versuchsreaktor hat einen Innendurchmesser von 6 mm und wird mit pulverförmigem Katalysator und Inertmaterial einer Korngrößenfraktion von 100 – 300 µm befüllt. Grundsätzlich kann die Reaktionswärme über zwei Mechanismen abgeführt werden: Dem Wärmetransport von Korn zu Korn in der Schüttung bis hin zur metallischen Reaktorwand und dem Reaktorofen, und der Abgabe der Reaktionswärme an den durchströmenden Gasstrom. Letzterer Weg wird durch die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität des Wasserstoffs begünstigt, welche etwa zehnmal höher sind als die der anderen Edukt- und Produktgase [154].

Wird ein hoch beladener Katalysator unverdünnt eingesetzt, so wird sich die gesamte Schüttung im Zuge der Reaktion erwärmen, wodurch wiederum der Umsatz erhöht wird.

Die Temperatur des Katalysatorbetts hängt dann nicht mehr allein von der Ofentemperatur, sondern zusätzlich von den Eigenschaften des Katalysators und den Reaktionsbedingungen ab. Aufgrund des geringen Rohrdurchmessers und der geringen Katalysatormenge sind jedoch extreme thermische Effekte, welche etwa den Reaktor beschädigen könnten, nicht zu erwarten.

Wird der Katalysator mit einem Inertmaterial verdünnt, so werden sich während der Methanisierung nur die einzelnen Katalysatorkörner erwärmen. Die geringe Korngröße sollte jedoch zu einem schnellen Abtransport der Wärme durch den Gasstrom führen. Bei ausreichender Verdünnung sollte die Temperatur in den Katalysator-Körnern gut mit der Reaktortemperatur übereinstimmen. Diese Bedingungen beschreiben die Katalyseversuche, die im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig durchgeführt wurden.

Wird ein gering beladener Katalysator ohne Verdünnung eingesetzt, so sollten sich alle Körner während der Reaktion erwärmen, wodurch die gesamte Schüttung durch die Reaktionswärme erhitzt wird. Kann die Wärme schnell genug abgeführt werden, so sind für die Resultate für hoch beladener, verdünnter Katalysatoren und metallarme, unverdünnte Kontakte nur geringe Unterschiede zu erwarten.

Versuchsplan zur Beschreibung thermischer Effekte

Um Schüttungen höher beladener, verdünnter Katalysatoren mit denen unverdünnter, niedrig beladener Systeme vergleichen zu können, wurde ein 2^3 -Vollfaktorenplan durchgeführt. Die Parameter und ihre Einstellungen sind in Tab. 8.1 aufgeführt und sollen hier eingehend besprochen werden:

Im Rahmen des Versuchsplans werden die Aktivkomponenten Nickel und Ruthenium miteinander verglichen. Ruthenium zeigt eine deutlich höhere Aktivität in der Sabatier-Reaktion und wird daher generell in geringen Beladungen von unter 5 Ma.-% eingesetzt. Der Einsatz von Ruthenium-Katalysatoren sollte klären, ob auch eine geringe Metallbeladung thermische Effekte hervorrufen kann, wenn die Aktivität ausreichend hoch ist.

Parameter *B* legt fest, ob ein Katalysator mit höherer Beladung verdünnt eingesetzt wird oder ein niedrig beladener, unverdünnter Katalysator verwendet wird. Da der höher beladene Katalysator nach dem Verdünnen etwa ein Viertel des Schüttungsvolumens ausmacht, wurde die niedrige Beladung auf ein Viertel der höheren Beladung festgelegt. Die Beladung des höher beladenen Nickel-Katalysators wurde auf 20 Ma.-% festgelegt, die des Ruthenium-Katalysators auf 1 Ma.-% Die Beladungen der metallarmen Systeme, welche

Tabelle 8.1 – Parameter und deren Einstellungen für den Versuchsplan zur Beschreibung thermischer Effekte in der Katalysator-Schüttung. Die Menge an Aktivmetall ist für die hohe und geringe Beladung angegeben.

Faktor	Parameter	+	–
A	Metall (Beladung in Ma.-%)	Nickel (20, 5)	Ruthenium (1, 0,25)
B	Beladung, Verdünnung	hoch, ja	niedrig, nein
C	konz. Helium, in %	20	0

unverdünnt zum Einsatz kamen, betragen entsprechend 5 Ma.-% Nickel und 0,25 Ma.-% Ruthenium.

Bei vieren der insgesamt acht Versuche wurden dem Eduktgas 20 Vol-% Helium zugesetzt und die Strömungsgeschwindigkeit um ein Fünftel erhöht, um den Stoffmengenstrom der Edukte konstant zu halten. Der Zusatz von Helium sollte die Umsätze reduzieren, da die Partialdrücke des Kohlenstoffdioxids und des Wasserstoffs gesenkt werden. Zudem kann das Inertgas Reaktionswärme aus dem Katalysatorbett abführen, da Helium eine hohe Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität aufweist. Dies würde einer möglichen Erwärmung des Katalysatorbetts durch die Reaktionswärme entgegenwirken, wodurch Hinweise auf entsprechende thermische Effekte erhalten werden könnten.

Für das Aktivmetall und den Zusatz von Helium wurden signifikante Haupteffekte erwartet. Der Effekt der gewählten Schüttung *B* war schwer vorherzusehen und seine Aussagekraft wurde als gering eingeschätzt. Das vordergründige Ziel des Versuchsplans bestand in der Auswertung der Wechselwirkungseffekte: Sollte etwa der Schüttungstyp von Bedeutung für die thermischen Effekte sein, so ist eine Abhängigkeit der Wirkung des Helium-Zusatzes von der Art der Schüttung (Wechselwirkungseffekt *BC*) zu erwarten. Treten thermische Effekte nur bei hohen Beladungen auf, so sollte der Zusatz von Helium bei Nickel-Katalysatoren einen anderen Effekt zeigen als bei den Ruthenium-Katalysatoren, was durch die Wechselwirkung *AC* ausgedrückt wird. In diesem Falle sollte auch eine Wechselwirkung *AB* zwischen Aktivmetall und der Schüttung auftreten.

8.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Präparation der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden durch Kapillarimprägnierung hergestellt. Als Träger wurde γ -Aluminiumoxid eingesetzt, als Vorläufer dienten Nickel(II)-nitrat und Mononitrosylruthen-

nium-trinitrat $[\text{Ru}(\text{NO})](\text{NO}_3)_3$. Den Imprägnierlösungen wurde je eine äquimolare Menge Citronensäure zugesetzt, mit dem Ziel, die Metalldispersion zu erhöhen [72, 155]. Die Präparation des Nickelkatalysators mit 20 Ma.-% Beladung erfolgte in drei Imprägnierschritten. Nach der Imprägnierung wurden die Präparate bei 350 °C calciniert.

Die Katalyse-Tests wurden in der Einzeltestanlage vollzogen, da diese die Zugabe von Helium erlaubte und zudem genauere Ergebnisse erwarten ließ als der Parallelreaktor. Zudem waren für die Ausführung des Versuchsplans nur vier Testläufe notwendig. Für die Methanisierung wurden von den hoch beladenen Katalysatoren 75 mg in 675 mg Korundpulver gleicher Korngrößenfraktion (100 – 300 μm) verdünnt, während von den gering beladenen Katalysatoren 280 mg ohne Verdünnung eingesetzt wurden. Unmittelbar vor Beginn der Methanisierung wurden die Katalysatoren bei 450 °C mit Wasserstoff aktiviert. Die Umsätze wurden in einem Temperaturbereich von 240 – 340 °C mit Schritten von 20 K bestimmt, beginnend bei 240 °C.

Katalyse-Ergebnisse

Abb. 8.1 zeigt die Umsätze, die von den einzelnen Katalysatoren bei den verschiedenen Messtemperaturen erzielt wurden. Dreieckige Symbole repräsentieren Versuche, bei denen dem Eduktgas kein Helium beigemischt wurde. Leere, umrandete Symbole zeigen Messungen, bei denen der niedrig beladene Katalysator in unverdünnter Form eingesetzt wurde.

Die Nickelkatalysatoren zeigen gegenüber den Ruthenium-Katalysatoren eine deutlich höhere Aktivität. Da die Metallbeladung der Ruthenium-Katalysatoren jedoch erheblich geringer ist, gibt dieser Vergleich wenig Aufschluss über das zu favorisierende Aktivmetall. Dies war auch nicht die Intention der hier beschriebenen Experimente.

Vergleicht man die Temperatur-Umsatzkurven der Experimente *a* und *ab*, welche sich nur im Schüttungstyp unterscheiden, so wird deutlich: Die Beladung selbst nimmt offenbar wenig Einfluss auf die Aktivität des Katalysators; entscheidend ist die Menge an Aktivkomponente, die sich im Reaktor befindet. Hier erzielt der niedrig beladene Katalysator das geringfügig bessere Ergebnis. Dies könnte in einer höheren Dispersion des Nickels begründet liegen, da hohe Beladungen die Bildung größerer Metallpartikel begünstigt, aber auch auf Ungenauigkeiten in der Berechnung der Schüttungsdichten und Katalysatormengen zurückzuführen sein.

Der Zusatz von Helium bewirkt einen geringfügigen Rückgang der erzielten Umsätze.

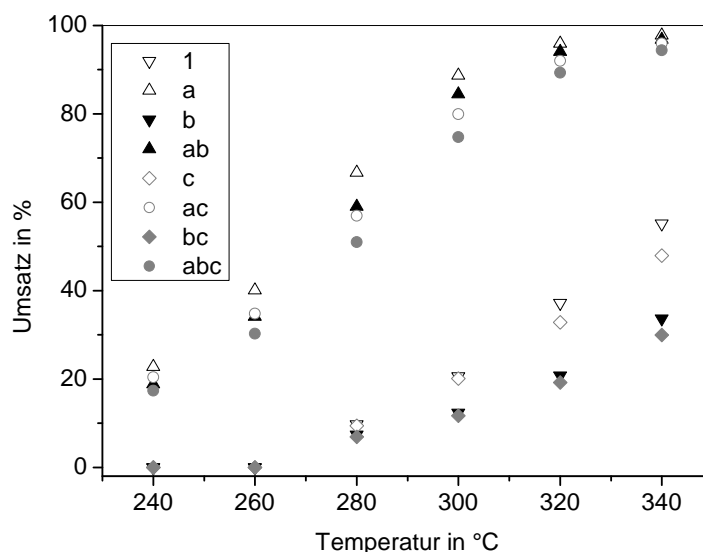


Abbildung 8.1 – Katalyse-Ergebnisse des Versuchsplans zu den Schüttungsarten. Die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen.

Bedingungen: Einzeltestanlage, $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) = 4 : 1$, 35 ml/gh Belastung mit Eduktgas, 75 mg Katalysator in 675 mg Korund oder 280 mg unverdünnter Katalysator (100 – 300 μm).

Dies geht aus den Versuchen *ac* und *abc* hervor, bei denen obiger Trend ebenfalls zu beobachten ist: Die Art der Schüttung beeinflusst den Umsatz nur unwesentlich, und das gering beladene, unverdünnte Präparat erzielt etwas bessere Ergebnisse.

Im Falle der Ruthenium-Katalysatoren zeigt die Art der Schüttung einen größeren Einfluss als der Zusatz von Helium, und der niedrig beladene, unverdünnte Katalysator erzielt höhere Umsätze. Dies deutet zusammen mit der unerwartet geringen Aktivität auf Schwierigkeiten in der Präparation hin. Auch hier könnte die Abhängigkeit der Dispersion von der Beladung einen wichtigen Aspekt darstellen. Der Zusatz von Citronensäure könnte bei der Präparation der Ruthenium-Katalysatoren durch Reduktion von Ruthenium(III) komplexe Vorgänge während der Calcinierung provoziert haben, weswegen die beiden verschiedenen beladenen Rutheniumkatalysatoren womöglich wenig vergleichbar sind. Auch das gewählte Trägermaterial könnte die geringe Aktivität der Rutheniumkatalysatoren erklären: So werden in der Literatur vor allem Siliciumdioxid, Titandioxid und Ceroxid als gut geeignete Träger für Ruthenium-Katalysatoren in der Sabatier-Reaktion beschrieben.

Auswertung des Versuchsplans

Die in Abb. 8.1 gezeigten Temperatur-Umsatzkurven wurden in einem Bereich von 240–320 °C durch Polynome dritten Grades genähert, um für jedes Experiment die Temperatur $U^{-1}(0,5)$ zu bestimmen, bei der 50 % Umsatz erreicht werden. Bei drei der vier Ruthenium-Katalysatoren war dies nur durch eine Extrapolation möglich.

Die Stärke der Haupt- und Wechselwirkungseffekte sind in Abb. 8.2 im linken Diagramm veranschaulicht. Da die Effekte deutlich ausgeprägt sind, wurde auf die Berechnung der gemittelten Quadratsummen verzichtet und der $2s$ -Fehler als Signifikanzgrenze eingezeichnet.

Die Wahl der Aktivkomponente nimmt den mit Abstand größten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators: Ruthenium erhöht die Temperatur für 50 % Umsatz im Mittel um 38,6 K und führt demnach zu Katalysatoren mit deutlich geringerer Aktivität. Diesem Befund sollte jedoch keine größere Bedeutung beigemessen werden (s. oben).

An zweiter Stelle steht der Effekt des Schüttungstyps B : Wird ein gering beladener Katalysator unverdünnt eingesetzt, so werden im Mittel bessere Ergebnisse erhalten als mit höher beladenen Katalysatoren, die mit Korundpulver verdünnt wurden. Dies entspricht den Erwartungen, wenn von einer Erwärmung des Katalysatorbetts durch die Reaktionswärme ausgegangen wird. Allerdings kann der Effekt auch anderweitig verursacht werden:

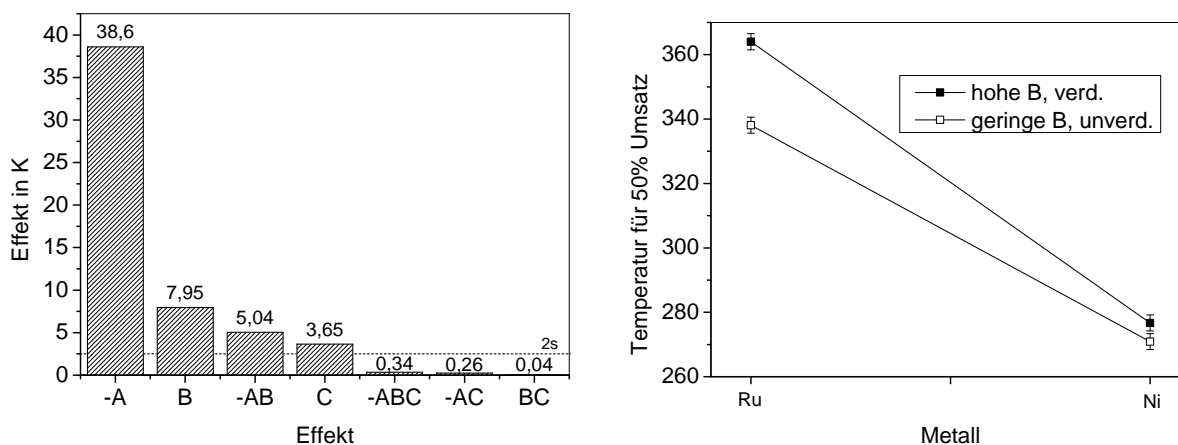


Abbildung 8.2 – Auswertung des Versuchsplans zu den Schüttungstypen. Links: Bewertung der Signifikanz der beobachteten Effekte anhand des $2s$ -Fehlers. Die Stärke der einzelnen Effekte wird durch die Säulen verdeutlicht, das Vorzeichen der Effekte wurde in der Beschriftung der X-Achse berücksichtigt. Rechts: Darstellung der Wechselwirkung zwischen Metall und Beladung, mit $2s$ -Fehler.

Für eine verlässliche Interpretation müsste sichergestellt sein, dass die Oberfläche an katalytisch aktivem Metall in beiden Schüttungen gleich ist.

Als schwächster Haupteffekt tritt die Zugabe von Helium *C* auf, welche im Mittel eine Erhöhung von $U^{-1}(0,5)$ um 3,7 K bewirkt. Insgesamt bestätigt die Auswertung der Haupteffekte die Diskussion der Temperatur-Umsatzkurven in Abb. 8.1.

Von größerem Interesse ist die Wechselwirkung *AB* zwischen Aktivkomponente und der Schüttung, welche als drittstärkster Effekt ausgewiesen wird. Die grafische Auswertung ist in Abb. 8.2 im rechten Diagramm gezeigt: Wird Nickel als Aktivmetall gewählt, so erzielt ein gering beladener, unverdünnter Katalysator ähnliche Ergebnisse wie ein höher beladener, verdünnter Kontakt: Entscheidend ist die Menge an Metall, die sich im Reaktor befindet. Bei Ruthenium-Katalysatoren zeigt die Wahl der Schüttung dagegen einen deutlichen Effekt. Auch diese Wechselwirkung war bereits aus Abb. 8.1 hervorgegangen und deutet auf Besonderheiten in der Präparation von Ruthenium-Katalysatoren hin, während sie keinen Anhaltspunkt für das Auftreten thermischer Effekte gibt.

Die übrigen Zweifach-Wechselwirkungseffekte *AC* und *BC* sind eindeutig nicht signifikant: Entweder bleibt eine signifikante Erwärmung des Katalysatorbetts bei beiden Schüttungen aus, oder die thermischen Effekte sind für beide Schüttungen vergleichbar. Auch die Dreifach-Wechselwirkung *ABC* ist vernachlässigbar klein, was die Belastbarkeit der erhobenen Daten belegt.

Tieferen Einblick gewährt die Auswertung der temperaturabhängigen Effekte, welche in Abb. 8.3 gezeigt ist. Die bei 340 °C beobachteten Effekte wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da bei dieser Temperatur in mehreren Experimenten der höchstmögliche Umsatz bereits erreicht worden war. Zudem wurde der Effekt der Aktivkomponente *A*, welcher im gesamten Temperaturbereich von 240 – 320 °C der klar dominierende Parameter ist, vor der Auftragung logarithmiert.

Der Einfluss des Schüttungstyps *B* steigt mit der eingestellten Reaktionstemperatur und dementsprechend mit steigenden Umsätzen an Kohlenstoffdioxid. Dieser Trend entspricht zunächst den Erwartungen in Hinblick auf die thermischen Effekte, welche mit steigendem Umsatz zunehmen sollten. Höhere Umsätze bedeuten jedoch zugleich eine bessere Diskriminierung von Katalysatoren ähnlicher Aktivität, weswegen dieser Trend allein keine sichere Aussage über das Auftreten thermischer Effekte erlaubt.

Der Zusatz von 20 Vol.-% Helium bewirkt vor allem im Bereich mittlerer Temperaturen einen Rückgang der Umsätze, wie es im Vorfeld erwartet worden war. Beim Wechselwirkungseffekt *AB* zwischen Aktivkomponente und Schüttungstyp tritt bei etwa 290 °C ein

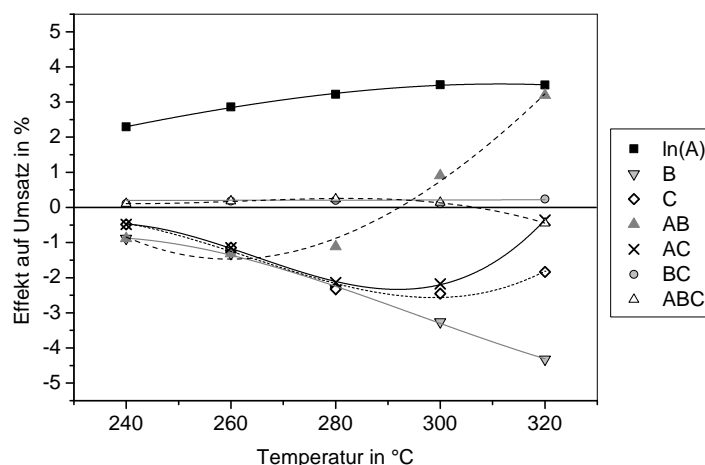


Abbildung 8.3 – Temperaturabhängigkeit der Effekte des Versuchsplans zum Schüttungstyp. Die Haupt- und Wechselwirkungseffekte sind gegen die Temperatur aufgetragen und durch polynomische Näherungen verdeutlicht.

Vorzeichenwechsel auf. Der Grund hierfür geht direkt aus Abb. 8.1 hervor: Bei 240–260 °C zeigen die Rutheniumkatalysatoren noch keine Aktivität, entsprechend nimmt der Schüttungstyp keinen Einfluss auf den Umsatz. Erst ab 280 °C treten Unterschiede zwischen den nun aktiven Rutheniumkatalysatoren auf, welche mit Temperatur und Umsatz rasch zunehmen; ab etwa 300 °C nimmt der Schüttungstyp auf die Aktivität der Rutheniumkatalysatoren einen größeren Einfluss, als dies bei den Nickel-Katalysatoren der Fall wäre.

Im Bereich von 260–300 °C tritt eine merkliche Wechselwirkung zwischen der Aktivkomponente und dem Heliumzusatz auf, welche bei etwa 300 °C ein Maximum erreicht. Diese Wechselwirkung *AC* ist in Abb. 8.4 gezeigt: Der Zusatz von Helium beeinflusst nur die von Nickelkatalysatoren erzielten Umsätze negativ. Auch diese Wechselwirkung lässt sich auf die geringe Aktivität der Rutheniumkatalysatoren zurückführen. Bei niedrigen Temperaturen können die Umsätze der Nickelkatalysatoren besser diskriminiert werden als die sehr niedrigen, von Ruthenium-Katalysatoren erzielten Umsätze. Bei höheren Temperaturen können auch die erzielten Umsätze der Rutheniumkatalysatoren gut voneinander unterschieden werden, und der Wechselwirkungseffekt *AC* wird unbedeutend klein.

Die Wechselwirkung *BC* zwischen dem Schüttungstyp und dem Heliumzusatz, welche auf bedeutsame thermische Effekte hinweisen würde, nimmt im gesamten Temperaturbereich nur kleine Werte an und ist wahrscheinlich nicht von Bedeutung. Gleiches gilt für die Dreifach-Wechselwirkung *ABC*. Insgesamt konnte weder das Auftreten thermischer Effekte, noch ein Einfluss des Schüttungstyps auf derartige Einflüsse bestätigt werden.

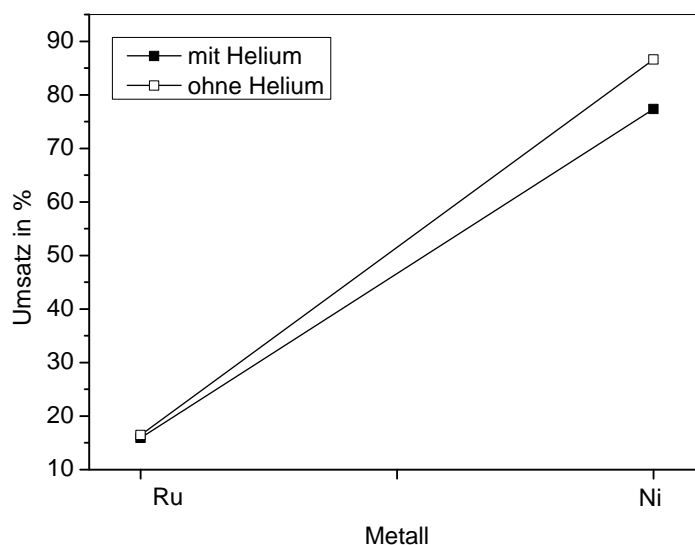


Abbildung 8.4 – Wechselwirkung zwischen Aktivkomponente und Heliumzusatz bei 300 °C.

8.1.4 Ausblick

Das Ziel der oben beschriebenen Experimente bestand darin, Zusammenhänge zwischen Metallbeladung, Verdünnung und möglichen thermischen Effekten zu ergründen. Der Grund, hierfür auf Konzepte der statistischen Versuchsplanung zurückzugreifen, liegt vor allem in deren Möglichkeiten begründet, Wechselwirkungseffekte quantitativ zu beschreiben.

Es wurden keine Hinweise gefunden, welche auf eine Erwärmung der Katalysatorschüttung durch die Reaktionswärme hindeuten. Dies kann allerdings in der geringen Beladung der untersuchten Katalysatoren begründet liegen. So wären Folgeversuche mit hoch beladenen Katalysatoren (über 40 Ma.-%) interessant, um das Konzept selbst zu überprüfen.

Das Grundprinzip des in Tab. 8.1 beschriebenen Versuchsplans besteht darin, zwei verschiedene Katalysatoren zu vergleichen, die jeweils in höherer Beladung, aber verdünnt, oder in geringer Beladung und unverdünnt eingesetzt werden; der übrige Teil des Plans beschreibt Variationen in den Reaktionsbedingungen.

Derartige Pläne könnten nicht nur der Beschreibung thermischer Effekte im Katalysatorbett dienlich sein, sondern generell Zusammenhänge zwischen Katalysator-Eigenschaften, katalytischer Aktivität und den Reaktionsbedingungen aufzeigen. So stellt sich beispielsweise die Frage, ob die Katalysatortests tatsächlich unter möglichst realistischen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden müssen. Auch in Hinblick auf die *in situ*-IR-Spektrosko-

pie, auf die im nächsten Unterkapitel eingegangen wird, tritt dieses Problem auf: Lassen sich Erkenntnisse aus derartigen Experimenten trotz deutlich verschiedener Reaktionsbedingungen auf den realen Fall übertragen? Bei derartigen Problemstellungen kann der Auswertung von Wechselwirkungseffekten eine große Bedeutung zukommen.

8.2 Katalysatoren für die *in situ*-IR-Spektroskopie

8.2.1 Aufgabenstellung

Um den Reaktionsmechanismus zu ergründen und eine mögliche Abhängigkeit des Mechanismus vom eingesetzten Katalysator zu beschreiben, wurden Versuche zur *in situ*-IR-Spektroskopie erwogen. Hierfür sollte ein Pressling des zu untersuchenden Katalysators in einer speziellen Gaszelle unter erhöhten Temperaturen (bis ca. 300 °C) mit stark verdünntem Reaktionsgas behandelt werden. Durch Oberflächen-IR-Spektroskopie wäre es dann möglich, die Oberflächenspezies, welche bei der Sabatier-Reaktion entstehen, zu beobachten. Dadurch könnten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden.

Diese Methode könnte beispielsweise die Frage nach der Wirkungsweise promotierender Mengen an Eisen beantworten, und Unterschiede zwischen Nickel- und Cobaltkatalysatoren aufzeigen. Im Vorfeld galt es jedoch, einige Schwierigkeiten zu bewältigen:

1. Der Infrarotstrahl muss besagten Katalysator-Pressling durchdringen können. Dies ist nur im Falle geringer Metallbeladungen von deutlich unter 5 Ma.-% zu erreichen, weswegen die standardmäßig hergestellten Präparate für derartige Experimente ungeeignet sind.
2. Die Reaktionsbedingungen während der *in situ*-IR-Spektroskopie-Experimente unterscheiden sich erheblich von denen der standardmäßig durchgeführten Katalysatortests, da erstere unter Normaldruck und bei deutlich geringeren Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt werden sollten. Daher mussten Versuche durchgeführt werden, um die Vergleichbarkeit zwischen den Experimenten beurteilen zu können.
3. In der Apparatur für die *in situ*-IR-Spektroskopie durfte eine Temperatur von 300 °C nur für eine geringe Zeitspanne überschritten werden, wobei die Obergrenze bei

etwa 350 °C lag. Unter diesen Bedingungen ist eine vollständige Reduktion der Nickelkatalysatoren mit Wasserstoff schwer zu erreichen.

Für das erste Problem wurde im vorangegangenen Unterkapitel eine mögliche Lösung gefunden: Zumindest für nicht promotierte Nickelkatalysatoren konnte gezeigt werden, dass die Beladung des Katalysators von geringer Bedeutung ist, so lange die Menge an Metall im Katalysatorbett unverändert bleibt. Anstatt einen hoch beladenen Katalysator mit Inertmaterial zu verdünnen, ist der Einsatz eines unverdünnten, niedrig beladenen Katalysator ebenfalls möglich. Dieses Vorgehen wäre für die *in situ*-IR-Spektroskopie zielführend, blieb jedoch für bimetallische Katalysatoren zu prüfen.

Die Frage, in wie weit die erheblichen Unterschiede in den Reaktionsbedingungen die Übertragbarkeit der *in situ*-IR-Spektroskopie-Experimente auf realistische Reaktionsbedingungen gefährden, könnte durch statistische Versuchsplanung geklärt werden. Vor allem Wechselwirkungseffekte zwischen Schüttungstyp, Druck und Durchflussgeschwindigkeit sowie dem Verhältnis von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff wären hier von großem Interesse.

Die Aktivierung der Katalysatoren bei moderaten Temperaturen könnte durch den Einsatz anderer Reduktionsmittel erfolgen, welche stärker reduzierend wirken als Wasserstoff. Eine viel versprechende Möglichkeit wurde hier im Einsatz organischer, reduzierend wirkender Anionen gesehen.

Die im Folgenden beschriebenen Experimente zeigten Lösungen für oben beschriebene Schwierigkeiten auf, doch konnten bis zum Ende der Arbeit keine *in situ*-IR-Spektroskopie-Versuche mehr durchgeführt werden.

8.2.2 Niedrig beladene Katalysatoren

Für erste Versuche wurden folgende vier Systeme betrachtet: Nickel, Cobalt, Nickel-Eisen und Nickel-Mangan. Durch *in situ*-IR-Spektroskopie-Experimente sollten Unterschiede zwischen Nickel und Cobalt als Aktivkomponenten untersucht werden, sowie vor allem die Wirkung von Eisen als Promotor näher untersucht werden, da Eisen selbst als Aktivkomponente in der Sabatier-Reaktion fungiert.

Es wurden Katalysatoren mit einer Gesamtbeladung von 5 Ma.-%, 1 Ma.-% und 0,25 Ma.-% durch Kapillarimprägnierung präpariert; im Falle bimetallischer Systeme betrug die Menge an Zweitkomponente ein Fünftel der gesamten Metallmasse. Für die katalytischen Tests

wurden 280 mg unverdünnter Katalysator eingesetzt. Die Versuche wurden im Parallelreaktor durchgeführt, die Aktivierung erfolgte bei 450 °C mit Wasserstoff.

Die Ergebnisse der Methanisierungsversuche sind in Abb. 8.5 zusammengefasst: Die Umsätze der mit 5 Ma.-% Metall beladenen Katalysatoren sind gegen die der Präparate mit 1 Ma.-% Beladung aufgetragen. Bei den Katalysatoren mit 5 Ma.-% Beladung heben sich die Nickel-Eisen- und Nickel-Mangan-Katalysatoren in ihrer Aktivität deutlich von den Nickel- und Cobaltkatalysatoren ab. Auch für bimetallische Katalysatoren ist eine hohe Beladung demnach keine zwingende Voraussetzung, und die promotierende Wirkung von Eisen und Mangan wird durch die verringerte Metallmenge nicht negativ beeinflusst. Bemerkenswert ist, dass das Nickel-Eisen-System dem Nickel-Mangan-Katalysator kaum unterlegen ist und bei 330 °C gar das beste Ergebnis aller Präparate erzielt. Bei 290 °C erzielt dagegen der Cobalt-Katalysator unerwartet gute Ergebnisse und übertrifft in seiner Aktivität das Nickel-Eisen-System.

Die Katalysatoren mit 1 Ma.-% erzielen nur geringe Umsätze von unter 15 % selbst bei 330 °C. Hier erzielt der Cobalt-Katalysator im gesamten Temperaturbereich die besten Ergebnisse. Die promotierende Wirkung von Mangan und Eisen kann allenfalls bei 330 °C

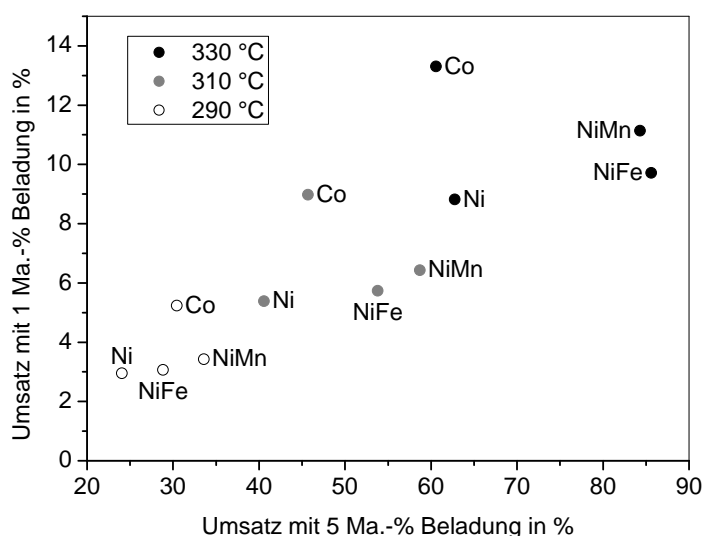


Abbildung 8.5 – Aktivitätsvergleich verschieden beladener Katalysatoren bei unterschiedlichen Messtemperaturen. Die Umsätze, die von Katalysatoren mit 5 Ma.-% Metallbeladung erzielt wurden, sind gegen die für Katalysatoren mit 1 Ma.-% Beladung aufgetragen.

Bedingungen: Parallelreaktor, $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) = 4 : 1$, 50 ml/gh Belastung mit Eduktgas, 280 mg unverdünnter Katalysator (100 – 300 μm).

beobachtet werden, wo die entsprechenden Katalysatoren die Aktivität des reinen Nickel-Systems geringfügig übertreffen.

Die Ergebnisse für die mit 0,25 Ma.-% beladenen Katalysatoren wurden nicht ausgewertet, da diese selbst bei 330 °C Umsätze von unter einem Prozent erzielten.

Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeit auf, auch gering beladene, bimetallische Katalysatoren in der Sabatier-Reaktion zu verwenden, ohne dass die promotierenden Eigenschaften der Zweitkomponente im größeren Umfang beeinträchtigt würden. Durch weitere Versuche, bei denen die Belastung der niedrig beladenen Katalysatoren mit Eduktgas deutlich gesenkt wird, muss allerdings geprüft werden, ob die Beladung tatsächlich auf etwa 1 Ma.-% oder niedriger gesenkt werden kann. Sollte dies unter Beibehalt der promotierenden Eigenschaften gelingen, wäre das erste Problem für die *in situ*-IR-Spektroskopie-Messungen gelöst. Durch das Senken der Belastung sollte die Reaktion zudem bei moderaten Temperaturen von 250–280 °C zu führen sein.

8.2.3 Aktivierung der Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen

Reduzierend wirkende Anionen

Für die Präparation der niedrig beladenen Katalysatoren war den Metallnitratlösungen Citronensäure zugesetzt worden, um die Metalldispersion zu erhöhen. Nun wurden nitratfreie Metallcitrat-Lösungen in der Imprägnierung eingesetzt, in der Absicht, eine Reduktion der Metallionen und damit die Aktivierung des Katalysators bereits bei 300 °C zu erreichen.

Die Präparate wurden nach der Trocknung bei 120 °C ohne vorangehende Calcinierung hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht: Dazu wurden die Katalysatoren im Einzeltestreaktor unter einem Heliumstrom auf 300 °C erhitzt und die Bedingungen für zwei Stunden konstant gehalten. Anschließend wurde das Eduktgasgemisch für die Methanisierung über die Probe geleitet und der Umsatz bei 300 °C bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Katalysator	Umsatz in %	Selektivität in %
Nickel, 4 Ma.-%	64,4	100
Cobalt, 4 Ma.-%	2,0	56,9
Nickel, 1 Ma.-%	4,8	100

Nur der mit 5 Ma.-% Nickel beladene Katalysator zeigt bei 300 °C nennenswerte Aktivität in der Sabatier-Reaktion. Offensichtlich wird Nickel(II)-citrat durch die thermische Vorbehandlung zumindest teilweise zu metallischem Nickel reduziert. Wird die Beladung auf 1 Ma.-% reduziert, so entspricht das Ergebnis den Erwartungen (vgl. Abb. 8.5; Ergebnisse wegen verschiedener Reaktoren nicht vergleichbar). Der Kontakt mit 5 Ma.-% Cobalt zeigt von allen Präparaten die geringste Aktivität und liefert als ein zweites Hauptprodukt Kohlenstoffmonooxid. Die Reduktion durch Citrat scheint in diesem Fall nicht zu gelingen und erfordert vermutlich höhere Temperaturen.

Um die Eigenreduktion von Nickel(II)-citrat näher zu beleuchten, wurden Versuche zur Temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 8.6 veranschaulicht ist. Das linke Diagramm beschreibt ein Experiment, bei dem mit Nickelcitrat imprägniertes γ -Aluminiumoxid (5 Ma.-% Nickel) in einem Helium-Gasstrom mit 5 K/min auf 500 °C erhitzt wurde. Das Produktgas wurde mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert, um Verunreinigungen durch Zersetzungsprodukte nachweisen zu können: Kohlenoxide, Wasser und leicht siedende organische Komponenten. Das linke Diagramm zeigt bis 150 °C Verunreinigungen im Heliumstrom an, wobei es sich wahrscheinlich um Wasserdampf handelt. Ab 250 °C erreicht die Konzentration an Fremdgasen einen konstanten, vom Ausgangswert verschiedenen Wert, welcher auf eine langsame

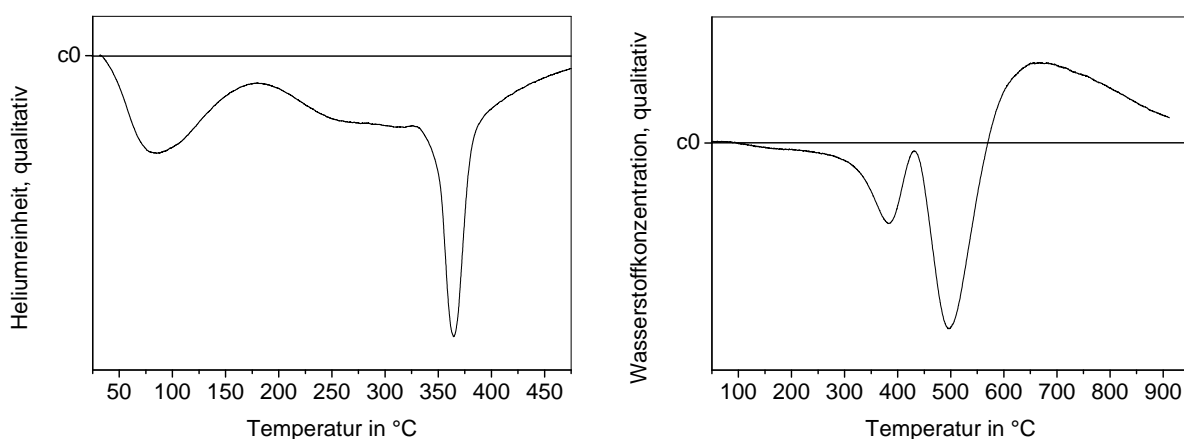


Abbildung 8.6 – Thermische Zersetzung und Temperaturprogrammierte Reduktion von Nickel(II)-citrat auf Aluminiumoxid: Links ist die Konzentration an Fremdgasen im Heliumstrom gegen die Temperatur aufgetragen, rechts die TPR-Messung des bei 300 °C unter Helium calcinierten Präparats: Die Wasserstoffkonzentration nach Passieren des Katalysatorbetts ist gegen die Temperatur aufgetragen.

Zersetzung des Citratanions hindeutet. Bei etwa 360 °C ist ein scharfes, starkes Signal zu erkennen: Hier erfolgt eine rasche Zersetzung des Citrat-Anions. Anschließend erreicht die Heliumreinheit langsam ihren ursprünglichen Wert.

Erhitzt man den frischen Nickelcitrat-Katalysator unter Helium für vier Stunden auf 300 °C und führt nach dem Abkühlen eine TPR-Messung durch, so wird das rechte Diagramm in Abb. 8.6 erhalten: Bis etwa 320 °C ist der Verbrauch an Wasserstoff gering, freies Nickel(II)-oxid ist demnach auf der Trägeroberfläche nur in geringen Mengen vorhanden. Danach tritt zunächst ein schwaches Signal auf, gefolgt von einem starken Signal mit einem Maximum bei etwa 500 °C. Offensichtlich erfolgt allein durch Erhitzen des Katalysators unter Inertgas auf 300 °C nur im geringen Umfang eine Reduktion des Nickel(II)-citrats zu elementarem Nickel, während zugleich feste Lösungen von Nickel(II)-oxid in Aluminiumoxid gebildet werden (vgl. Abb. 8.7). Anschließend wird die Grundlinie in positiver Richtung deutlich überschritten: Vermutlich hatte die Probe zu Beginn des Experiments noch flüchtige Zersetzungsprodukte in den Gasstrom abgegeben, weswegen von einer falschen Lage der Grundlinie ausgegangen wurde. Dies stellt die qualitativen Befunde jedoch nicht in Frage.

Möglicherweise können durch eine deutlich längere Aktivierungszeit und durch die Variation der Heizrampe die Ausbeute an metallischem Nickel verbessert werden. Erfolg versprechend erscheint zudem der Einsatz stärker reduzierende Anionen: Vorversuche zur Fällung von Nickel(II)-oxalat auf Aluminiumoxid, ausgehend von Nickel(II)-acetat, scheiterten jedoch bereits an einer quantitativen Fällung, weswegen bis zum Ende der Arbeit keine Ergebnisse zu diesem Ansatz vorlagen.

TPR-Messungen an Cobalt-Aluminiumoxidkatalysatoren (vgl. Abb. 8.9) belegen, dass die Reduktion von Cobalt(II)-oxid zu metallischem Cobalt merklich schwieriger ist. Dies erklärt die niedrige Aktivität des hier getesteten Cobalt-Katalysators und stellt das hier besprochene Aktivierungsprinzip zumindest bei milden Temperaturen in Frage. Die Aktivierung von Nickelkatalysatoren durch reduzierende Anionen wurde jedoch als gute Möglichkeit für *in situ*-IR-Spektroskopie-Experimente bestätigt.

Prereduktion oxidischer Mischphasen

Freies Nickel(II)-oxid wird durch Wasserstoff bereits bei Temperaturen von unter 300 °C zum Metall reduziert. Im Falle eines Nickel-Aluminiumoxid-Trägerkatalysators scheitert die quantitative Reduktion und damit eine zufriedenstellende Aktivierung des Kontakts

allein an der Bildung von Mischphasen, bei denen es sich um feste Lösungen von Nickel(II)-oxid in Aluminiumoxid handelt [78]. Um derart stabilisiertes Nickel(II)-oxid mit Wasserstoff reduzieren zu können, sind Temperaturen von knapp 400 °C erforderlich.

Die Mischphasen bilden sich im Zuge der Calcinierung der getrockneten, imprägnierten Präparate. Um eine vollständige Aktivierung bei Temperaturen unter 300 °C zu ermöglichen, muss die Bildung dieser Mischphasen zurückgedrängt oder umgekehrt werden. Die in Abb. 8.7 abgebildeten TPR-Messungen zeigen hierzu eine Lösung auf: Das linke Diagramm zeigt die TPR-Messung eines mit 20 Ma.-% Nickel beladenen, durch Fällungsprägnierung dargestellten Katalysator mit Aluminiumoxid als Trägermaterial. Das schwache Signal bei etwa 290 °C beschreibt die Reduktion freien Nickel(II)-oxids auf der Trägeroberfläche, während das intensive Signal von etwa 380–750 °C die Reduktion von Nickel(II) in oxidischen Mischphasen beschreibt [156].

Wird der Katalysator bei 450 °C reduziert und anschließend bei Raumtemperatur mit Luft durchströmt, so tritt in der anschließenden TPR-Messung nur ein schwaches Signal im Bereich von 550–750 °C auf, während bei 250–290 °C ein hoher Verbrauch an Wasserstoff registriert wird (Abb. 8.7, rechts): Demnach bewirkt die erste Reduktion eine Freisetzung metallischen Nickels aus den schwer reduzierbaren Mischoxidphasen. Die anschließende, milde Reoxidation durch Luftsauerstoff führt zur Bildung reinen Nickel(II)-oxids auf der Trägeroberfläche, während oxidische Mischphasen kaum gebildet werden. Das schwache Signal mit einem Maximum bei etwa 630 °C könnte von einer oxidischen Nickelspezies

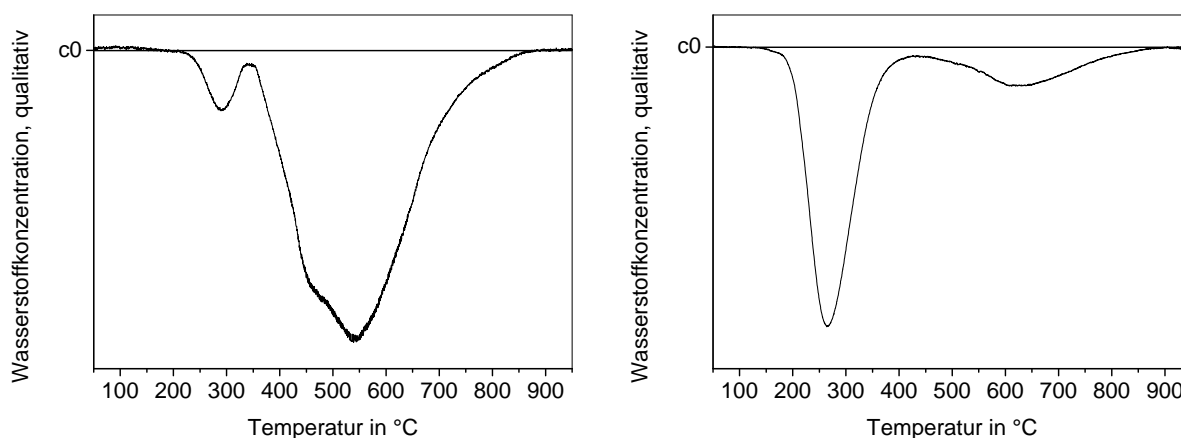


Abbildung 8.7 – TPR-Messung eines calcinierten Nickel-Aluminiumoxid-Katalysators vor (links) und nach Aktivierung bei 450 °C mit Wasserstoff und anschließender Reoxidation im Luftstrom bei Raumtemperatur (rechts). Die qualitative Konzentration an Wasserstoff ist gegen die Temperatur aufgetragen.

herrühren, die womöglich auch während der ersten Aktivierung nicht reduziert werden konnte.

Die hohe Intensität des ersten Signals deutet auf eine umfangreiche Reoxidation des metallischen Nickels durch Luftsauerstoff hin, und es erscheint fraglich, ob es zu einer Passivierung kommt. Diese Fragestellung ist in Hinblick auf die Charakterisierung von Ausbauproben bedeutsam.

Ein auf diese Art vorbehandelter Katalysator könnte daher für die *in situ*-IR-Spektroskopie eingesetzt werden. Zugleich zeigen die Ergebnisse, dass der Einbau eines bereits reduzierten Katalysators in die *in situ*-IR-Apparatur problemlos möglich sein sollte: Eine etwaige Reoxidation durch unbeabsichtigten Luftkontakt könnte durch eine Reaktivierung des Katalysators bei etwa 280 °C umgekehrt werden. Alternativ könnte eine Präparation von Nickel-Trägerkatalysatoren durch reduktive Fällungsimplägnierung erwogen werden: So beschreiben Rodriguez-Ramos *et al.* die Fällung metallischen Nickels auf Aluminiumoxid aus einer wässrigen Nickel(II)-Lösung mit Hydrazin [87]. Katalysatortests zur Verifizierung konnten bis zum Abschluss dieser Arbeiten jedoch nicht mehr durchgeführt werden.

8.3 Cobalt- und Nickel-Cobalt-Katalysatoren

8.3.1 Motivation und Vorversuche

Neben Nickel ist auch das im Periodensystem benachbarte Cobalt als Hydrierkatalysator bekannt und erfährt vor allem in der Fischer-Tropsch-Synthese großtechnische Anwendung. Es scheint daher naheliegend, Cobalt-Katalysatoren auch in der Methanisierung von Kohlenstoffdioxid zu erproben.

Da Cobalt erheblich teurer ist als Nickel, wäre der industrielle Einsatz von Cobaltkatalysatoren nur im Falle deutlich höherer Umsätze bei ähnlich hoher Selektivität zu rechtfertigen. Alternativ könnte ein synergetischer Effekt den Einsatz bimetallischer Nickel-Cobalt-Katalysatoren attraktiv erscheinen lassen.

Erste Vorversuche bestanden darin, Nickel-Cobalt-Katalysatoren durch Diffusionsimplägnierung zu präparieren. Als Trägermaterial wurde γ -Aluminiumoxid eingesetzt, die Gesamtbeladung betrug bei allen fünf Präparaten 15 Ma.-%; bei der Berechnung der Beladung wurde Co_3O_4 als vorherrschende Cobaltspezies nach der Calcinierung angenommen. Die Zusammensetzungen der Katalysatoren und die erzielten Umsätze sind in Abb. 8.8 gezeigt. Die höchsten Umsätze werden von den reinmetallischen Systemen erzielt, wobei

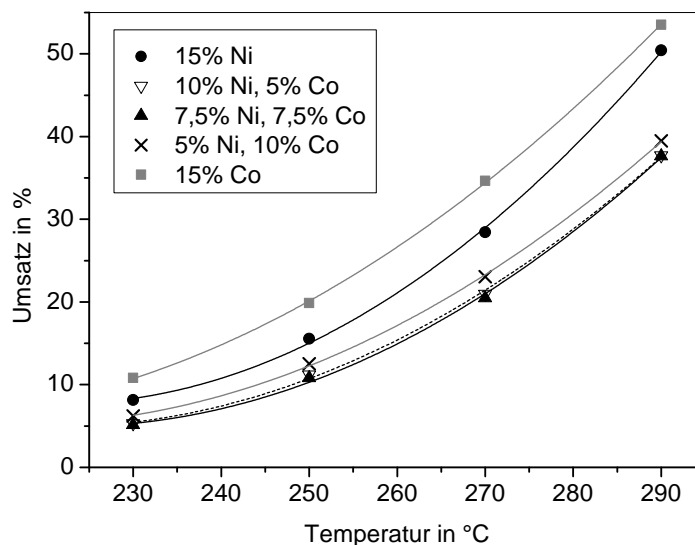


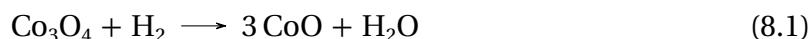
Abbildung 8.8 – Katalytische Aktivität von Nickel-Cobalt-Katalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen.

Bedingungen: Einzeltest-Reaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 50 l/gh, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 675 mg Korund (100 – 300 μm).

der Cobalt-Katalysator eine höhere Aktivität zeigt als der nickelbasierte Kontakt. Die bimetallicen Systeme ähneln sich in ihrer Aktivität, ein hoher Cobaltgehalt scheint die Aktivität geringfügig zu fördern.

Diese ersten Versuche zeigen, dass Cobalt als Aktivkomponente für die Sabatier-Reaktion eingesetzt werden kann. Die Ergebnisse deuten auf eine geringfügig höhere Aktivität der Cobaltkatalysatoren hin, doch bleibt dies durch weitere Versuche kritisch zu prüfen. Die Kombination beider Metalle scheint jedoch nach den ersten Versuchen nicht vorteilhaft.

Abb. 8.9 zeigt eine TPR-Messung des mit 15 Ma.-% Cobalt beladenen Katalysators. Die kleine Schulter bei etwa 300 °C beschreibt die Reduktion dreiwertigen Cobalts in freiem Cobalt(II,III)-oxid:



Das Signal mit der höchsten Intensität zeigt ein Maximum bei 420 °C. In freiem Co₃O₄ erfolgt hier die Reduktion von Cobalt(II)-oxid zu metallischem Cobalt:



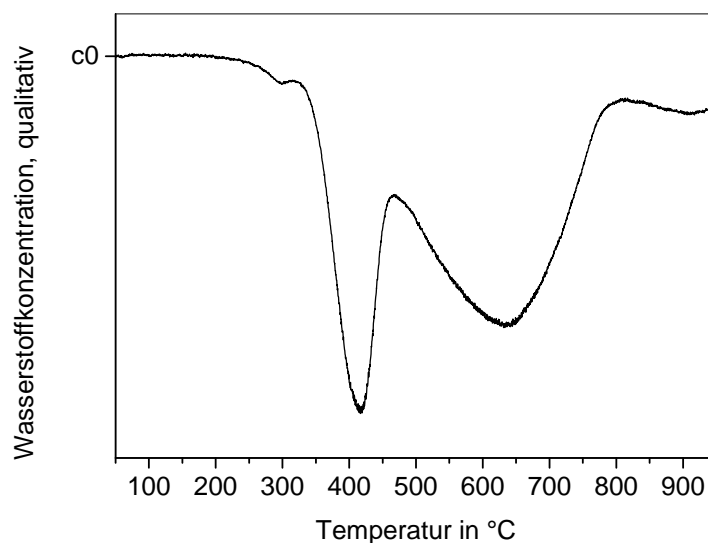


Abbildung 8.9 – TPR-Messung eines Cobalt-Aluminiumoxid-Katalysators. Die qualitative Konzentration an Wasserstoff ist gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Schwäche des ersten Signals bei 300 °C deutet darauf hin, dass im Bereich von 370–450 °C zudem eine Reduktion dreiwertigen Cobalts erfolgt, welches durch das Trägermaterial in Form von oxidischen, festen Lösungen stabilisiert wurde. Derartige feste Lösungen von Cobalt(II)-oxid begründen das breite und intensive Signal bei 500–760 °C. Das schwache Signal bei etwa 900 °C beschreibt die Reduktion zweiwertigen Cobalts in einem Aluminiumspinnell.

Erwartungsgemäß werden Cobaltoxide bei deutlich höheren Temperaturen durch Wasserstoff reduziert als die entsprechenden Nickelverbindungen. Die Stabilisierung von Cobaltoxiden durch das Trägermaterial scheint jedoch schwächer ausgeprägt zu sein. Gemäß den TPR-Messungen sollte eine Aktivierungstemperatur von 450 °C nicht unterschritten werden, und es sollten Versuche mit einer Aktivierung bei 500–550 °C durchgeführt werden, um eine nahezu vollständige Reduktion der Cobaltoxide in die elementare Form sicherzustellen.

8.3.2 Versuchsplan zur Präparation von Nickel-Cobalt-Katalysatoren

Durch den hier beschriebenen Versuchsplan sollte geklärt werden, ob Nickel-Cobalt-Katalysatoren durch Imprägnierung präpariert werden können, welche eine höhere Aktivität

Tabelle 8.2 – Parameter und Einstellungen für den Versuchsplan zur Präparation von Nickel-Cobalt-Katalysatoren.

Faktor	Parameter	+	–
A	Gesamtbeladung	25	20
B	Cobaltanteil	40	20
C	Imprägniermodus	parallel	sequentiell

als die reinmetallischen Systeme vorweisen. Hierbei wurde Nickel stets als Hauptkomponente eingesetzt. Die Präparation erfolgte durch Kapillarimprägnierung, als Trägermaterial diente γ -Aluminiumoxid. Die gewählten Parameter und ihre Einstellungen sind in Tab. 8.2 aufgeführt. Variiert wurde die Gesamtbeladung, wobei eine höhere Beladung mit einer erhöhten Aktivität einhergehen sollte, sowie der Cobaltanteil, dessen Einfluss schwer vorherzusehen war; hier waren vor allem mögliche Wechselwirkungseffekte mit der Beladung und dem Imprägniermodus von Interesse. Die Frage nach einer gemeinsamen oder getrennten Imprägnierung der beiden Komponenten wurde mit Parameter C, dem Imprägniermodus, in den Versuchsplan mit aufgenommen.

Um die hohen Beladungen durch Kapillarimprägnierung erzielen zu können, waren vier Imprägnierschritte notwendig. Nach jeder Imprägnierung wurde das Präparat bei 120 °C getrocknet und anschließend bei 450 °C für drei Stunden calciniert.

In Abb. 8.10 sind die erzielten Umsätze der acht Katalysatoren gezeigt. Die höchsten Umsätze erzielen die Präparate mit der höheren Gesamtbeladung von 25 Ma.-%, wobei ein geringer Cobaltgehalt vorteilhaft ist: So erzielen die Präparate *a* und *ac* im gesamten Temperaturbereich die besten Ergebnisse. Zudem scheint eine separate Imprägnierung von Nickel und Cobalt zu einer höheren Aktivität zu führen.

Die Temperatur-Umsatzkurven können gut durch Polynome zweiten Grades beschrieben werden. Die Polynome erlauben eine Berechnung der Temperatur, bei der ein Katalysator 50 % Umsatz erzielt. Dieser Wert ermöglicht einen aussagekräftigen Vergleich der einzelnen Präparate und eine Auswertung des Versuchsplans. Die berechneten Haupt- und Wechselwirkungseffekte sind in Tab. 8.3 zusammengefasst.

Legt man den ermittelten $U^{-1}(0,5)$ -Werten die in Kapitel 5 ermittelte Standardabweichung zu Grunde, so ergibt die in Abb. 8.11 gezeigte Varianzanalyse: Nur die Metallbeladung ist für die Aktivität der Präparate von Bedeutung. Die übrigen Haupt- und Wechselwirkungseffekte sind dagegen nicht signifikant. Dieses Ergebnis bestätigt die Befunde aus den

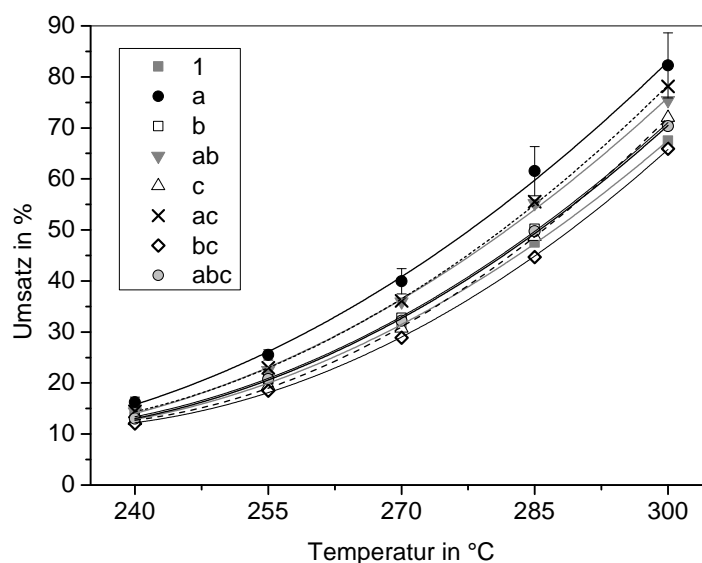


Abbildung 8.10 – Katalyseergebnisse der für den Versuchsplan präparierten Nickel-Cobalt-Katalysatoren. Die erzielten Umsätze sind gegen die Temperatur aufgetragen, mit 2s-Fehler.

Vorversuchen, nach denen Nickel und Cobalt eine vergleichbare Aktivität in der Sabatier-Reaktion zeigen und in bimetallicen Katalysatoren in erster Näherung austauschbar sind.

Die Haupteffekte des Cobaltanteils und des Imprägniermodus liegen nur knapp unterhalb der Signifikanzgrenze und könnten daher ebenfalls von Bedeutung sein. Ein klares Bild hierüber verschafft Abb. 8.12, in welcher im linken Diagramm die Effekte gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen sind. Die Gesamtbeladung wird als dominanter Effekt bestätigt, welcher im gesamten Temperaturbereich signifikant ist und vor allem bei höheren Temperaturen von großer Bedeutung ist: Wie erwartet, bewirkt eine höhere Metallbeladung von 25 Ma.-% eine erhöhte Aktivität.

Tabelle 8.3 – Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die $U^{-1}(0,5)$ -Werte für die Präparation von Nickel-Cobalt-Katalysatoren.

Haupteffekt	Wert in °C	Wechselwirkung	Wert in °C
<i>I</i>	284,3	<i>ABC</i>	-0,66
<i>A</i>	-2,66	<i>AB</i>	0,89
<i>B</i>	1,21	<i>AC</i>	0,54
<i>C</i>	1,26	<i>BC</i>	0,66

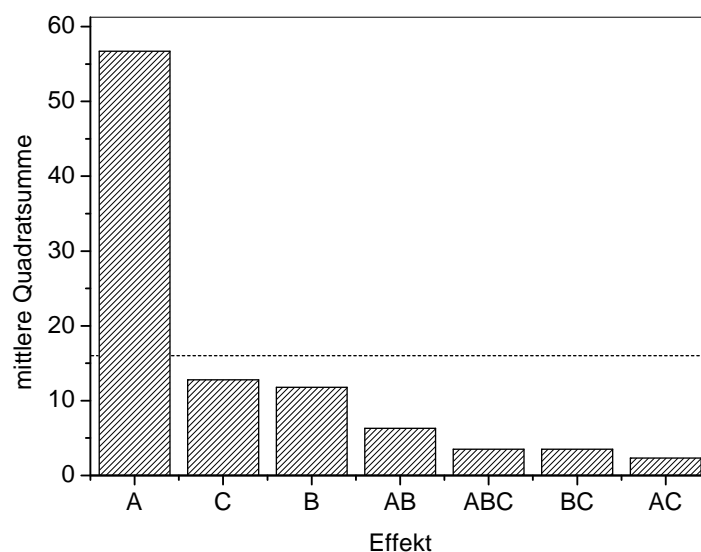


Abbildung 8.11 – Varianzanalyse für den Versuchsplan zur Präparation von Nickel-Cobalt-Katalysatoren durch Imprägnierung: Gezeigt sind die mittleren Quadratsummen der Effekte auf die Temperatur für 50 % Umsatz sowie die Signifikanzgrenze für $P = 0,95$.

Im Bereich niedriger bis mittlerer Temperaturen nimmt zudem der Imprägniermodus Einfluss auf die Katalysator-Aktivität: Diese steigt, wenn Nickel und Cobalt in separaten Imprägnierschritten aufgetragen werden. Nur bei 240 °C lässt eine gemeinsame Imprägnierung eine geringfügig erhöhte Aktivität erwarten. Für viele andere Promotoren (vgl. Kapitel 9) wurde dagegen eine gemeinsame Imprägnierung als essentiell erkannt, um die aktivitätserhöhende Wirkung zu optimieren. Daher spricht dieses Ergebnis gegen eine promotierende Wirkung des Cobalts und die Möglichkeit, Nickel und Cobalt vorteilhaft miteinander kombinieren zu können.

Bei 255 °C werden der Cobaltanteil *B* und die Wechselwirkung *AB* zwischen Gesamtbeladung und Cobaltanteil als signifikante Effekte ausgewiesen. Ein geringer Cobaltanteil führt demnach zu geringfügig erhöhten Umsätzen. Besagter Wechselwirkungseffekt ist in Abb. 8.12 im rechten Diagramm veranschaulicht: Ein Erhöhen der Gesamtbeladung auf 25 Ma.-% ist nur in Einheit mit einem geringen Cobaltgehalt effektiv. Bei einem höheren Cobaltanteil von 0,4 wird die Aktivität durch die erhöhte Beladung kaum verbessert. Ein solcher Effekt war bereits bei den Nickel-Eisen-Katalysatoren (vgl. Kapitel 6) in ausgeprägter Form beobachtet worden. Da Cobalt die Bildung von Kohlenstoffmonooxid während der Methanisierungsreaktion fördert, gibt dieser Befund einen weiteren Anhaltspunkt für

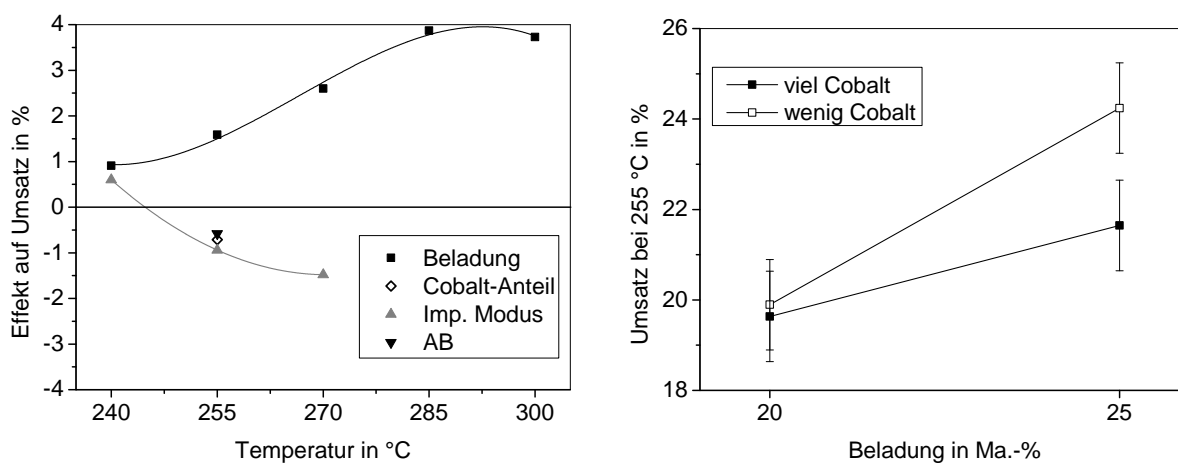


Abbildung 8.12 – Temperaturabhängigkeit der Haupt- und Wechselwirkungseffekte für die Präparation von Nickel -Cobalt-Katalysatoren. Links: Die signifikanten Effekte sind gegen die Temperatur aufgetragen durch polynomische Näherungen verdeutlicht. Rechts: Wechselwirkung zwischen Metallbeladung und Cobaltgehalt bei 255 °C, mit 2s-Fehler.

die These, der Zusatz von Eisen würde die Bildung von Nebenprodukten fördern, welche in geringer Menge zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit führen, in höherer Konzentration jedoch als Katalysatorgift für die Nickel-Zentren wirken könnten.

Die Ergebnisse zeigen keine Möglichkeit auf, Nickel und Cobalt gewinnbringend in Form bimetallischer Katalysatoren zu kombinieren. Beide Metalle zeigen eine vergleichbare Aktivität in der Methanisierung von Kohlenstoffdioxid, wobei die Selektivität des Cobalts mit knapp 90 % geringer ausfällt als die des Nickels; als Nebenprodukt wurde stets Kohlenstoffmonooxid beobachtet. Die Erkenntnis, dass Cobalt als eigenständige Aktivkomponente in der Sabatier-Reaktion eingesetzt werden kann, bildete jedoch das Fundament für die in Abschn. 9.2 beschriebenen Versuche zur Beschreibung von Promotoren-Einflüssen. Generell bieten sich Cobaltkatalysatoren aufgrund ähnlicher katalytischer Eigenschaften als Vergleichssystem zu nickelbasierten Kontakten an.

9 Experimente zur Suche nach Promotoren

9.1 Experimente zur Suche nach Promotoren

9.1.1 Beschreibung der Experimente

Motivation und Zielsetzung

Mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Experimente wurde der Einfluss von Promotoren auf die Aktivität von Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren untersucht. Zu diesem Zweck wurde von einem Nickelkatalysator mit einer Beladung von 10 Ma.-% und Aluminiumoxid als Trägermaterial ausgegangen. Die Präparation der Katalysatoren erfolgte aufgrund ihrer Zeiteffizienz durch Diffusionsimprägnierung. Es wurden 28 metallische Elemente als Zusätze in jeweils zwei verschiedenen Beladungen (0,2 Ma.-% und 2 Ma.-%) erprobt; insgesamt wurden 57 Katalysatoren präpariert und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht.

Angesichts der hohen Probenzahl wurden die Umsätze der Katalysatoren nur bei 250 °C und 290 °C bestimmt. Um die Vergleichbarkeit der Messergebnisse aus verschiedenen Durchgängen bewerten zu können, wurde bei jedem Durchgang der Vergleichskatalysator mit eingebaut. Aus diesen Wiederholungsmessungen wurde die Versuchsstreuung ermittelt.

Auswahl der Zweitkomponenten

Die insgesamt 28 Metalle und Halbmetalle, welche auf ihre Eignung als Promotoren geprüft wurden, sind in folgender Grafik grau hinterlegt:

9.1.2 Einfluss der Zweitkomponente auf Aktivität und Selektivität

Versuchsergebnisse im Überblick

Die Katalysatoren wurden in zufälliger Reihenfolge im Parallelreaktor auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Pro Durchgang wurden 15 Katalysatoren zusammen mit dem Referenzkatalysator (10 Ma.-% Nickel auf Aluminiumoxid) bei 290 °C und 250 °C gemessen. Um einen Überblick über das umfangreiche Datenmaterial zu erhalten, wurden zunächst Streudiagramme erstellt, um die Einflüsse der Reaktionstemperatur und der Beladung an Zweitkomponente auf Umsatz und Selektivität der Methanisierung zu bewerten.

In Abb. 9.2 sind die Umsätze der Katalysatoren bei 250 °C und 290 °C gegeneinander aufgetragen. Die Datenpunkte verlaufen eng entlang der Ausgleichsgeraden: Es besteht eine starke Korrelation zwischen den Umsätzen bei beiden Messtemperaturen. Die Beschränkung auf nur zwei Messtemperaturen erwies sich somit als gerechtfertigt.

Aus der Lage des Vergleichskatalysators im Diagramm kann bereits erkannt werden,

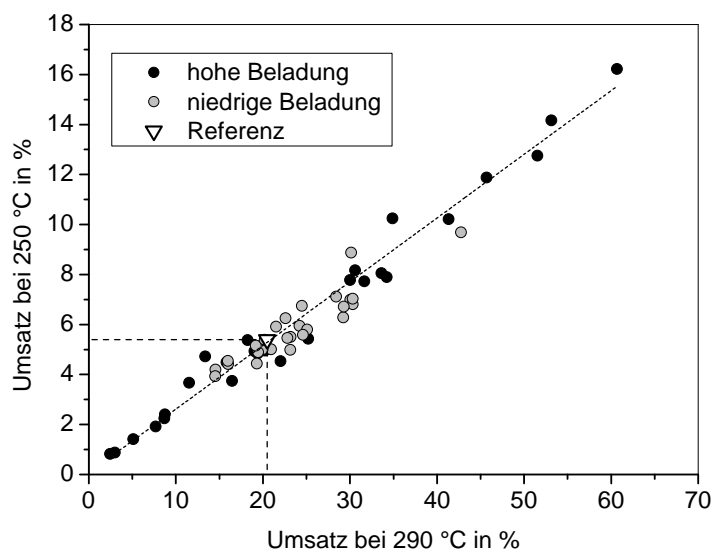


Abbildung 9.2 – Aufgetragen sind die Umsätze an Kohlenstoffdioxid aller getesteten Katalysatoren bei 250 °C gegen die Umsätze bei 290 °C für hohe (schwarz) und niedrige (grau) Promotoren-Beladungen. Die Datenpunkte verlaufen eng an der Ausgleichsgerade. Der Datenpunkt des Vergleichskatalysators ist mit Ankerlinien hervorgehoben.

Bedingungen: Parallelreaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 50 l/g/h, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 1000 mg Korund (100–300 μm).

dass starke Promotor- und Inhibitor-Effekte auftreten. Die gestrichelten Ankerlinien des Vergleichspunkts spannen ein Rechteck auf: Datenpunkte innerhalb dieses Rechtecks repräsentieren Katalysatoren, die weniger aktiv sind als der Vergleichskatalysator. Die entsprechenden Zweitkomponenten wirken demnach als Inhibitoren. Umgekehrt belegen Datenpunkte außerhalb dieses Rechtecks eine Steigerung der Aktivität durch die entsprechenden Additive. Einige Zusätze zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität.

Dem Streudiagramm ist zudem zu entnehmen, dass die stärksten Promotor- und Inhibitor-Effekte durch eine hohe Beladung an Zweitkomponente hervorgerufen werden. Diese Effekte sind zum Teil stark ausgeprägt: So kann durch geeignete Promotoren die Aktivität verdreifacht werden, während manche Inhibitoren die Methanisierung nahezu vollständig unterbinden. Einige Additive zeigen auch in geringer Beladung deutliche Einflüsse auf die Aktivität.

Promotoren können nicht nur die Aktivität, sondern auch die Selektivität beeinflussen. Da die Sabatier-Reaktion bereits mit einfachen Nickelkatalysatoren hoch selektiv verläuft, scheint eine weitere Verbesserung durch Promotoren unbedeutend; wichtig ist dagegen die Frage, ob eine durch Promotoren erhöhte Aktivität durch eine gesenkte Selektivität erkauft werden muss. In Abb. 9.3 sind die Selektivitäten aller getesteten Katalysatoren in Abhängigkeit ihrer erzielten Umsätze für beide Messtemperaturen aufgetragen. Zu erkennen ist, dass ein Gros der Katalysatoren eine Selektivität von über 95 % erzielt. Ein Wert von 90 % wird nur in wenigen Fällen unterschritten, und Katalysatoren, welche Methan nicht als Hauptprodukt liefern, bilden die Ausnahme. Aus der Lage des Referenzpunktes wird ersichtlich, dass ein deutlicher Einbruch der Selektivität nur durch ein paar wenige Inhibitoren hervorgerufen wird, wenn diese in größerer Menge aufgebracht werden.

Die Reaktionstemperatur nimmt wenig Einfluss auf die Selektivität, doch sind die Umsätze bei 250 °C – wie zu erwarten – deutlich geringer: Keiner der getesteten Katalysatoren erreicht bei 250 °C den Umsatz des Vergleichskatalysators bei 290 °C. Bei 250 °C scheint die Selektivität im Mittel etwas geringer zu sein; dies könnte jedoch auch Messungenauigkeiten, bedingt durch die geringen Umsätze, geschuldet sein, weswegen diesem Befund keine größere Bedeutung beigemessen wurde.

Eine reduzierte Selektivität für Methan führte stets zu einer vermehrten Bildung von Kohlenstoffmonooxid. Ein Einfluss der Additive auf die verschwindend geringe Ethan-Selektivität konnte nicht festgestellt werden. Methanol als Reaktionsprodukt wurde in keinem Fall beobachtet.

Aus dieser ersten Betrachtung des Datenmaterials können folgende Erkenntnisse und

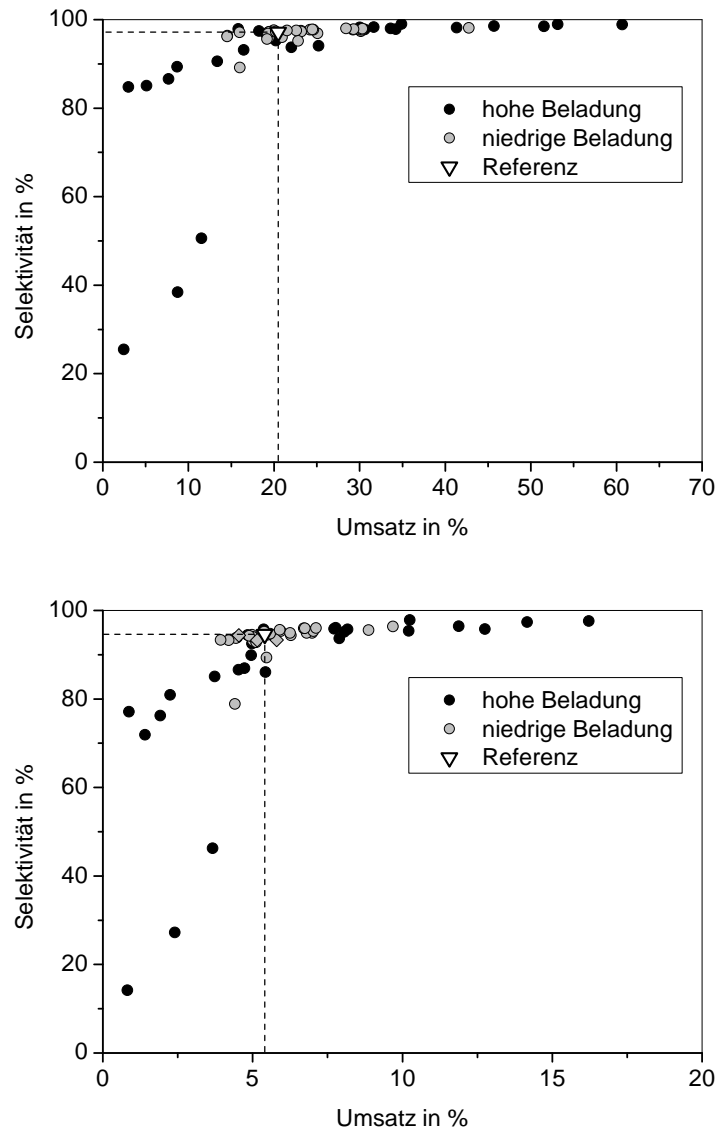


Abbildung 9.3 – Umsatz an Kohlenstoffdioxid und Methan-Selektivität aller Katalysatoren bei 290 °C (oben) und 250 °C (unten). Referenz mit Ankerlinien.

Schlüsse für die weitere Diskussion gefolgert werden:

1. Einige Zweitkomponenten nehmen starken Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren. Promotoren können die Aktivität des Katalysators mehr als verdoppeln, einige Inhibitoren bewirken eine Senkung des Umsatzes um bis zu 90 %.
2. Es besteht eine starke Korrelation zwischen den Umsätzen bei 250 °C und 290 °C (vgl. Abb. 9.2). Daher ist es ausreichend, die Katalyse-Ergebnisse bei nur einer Messtemperatur zu diskutieren.
3. Die Selektivität der Katalysatoren wird nur durch wenige Inhibitoren nennenswert beeinflusst. Promotoren und neutrale Additive können bei der Diskussion dieses Aspekts daher ausgeklammert werden.

In der folgenden Diskussion werden daher nur die Katalyse-Ergebnisse bei 290 °C besprochen: Bei dieser Temperatur wurden – erwartungsgemäß – höhere Umsätze gemessen, und die Aktivitätsunterschiede zwischen den Katalysatoren fielen entsprechend deutlich aus. Da die höchsten Umsätze (60 – 65 %) fernab des Gleichgewichtsumsatzes liegen, waren keine Einschränkungen durch dieses Vorgehen zu befürchten.

Promotoren und Inhibitoren

Im Folgenden wird der Einfluss der Zweitkomponente und deren Beladung auf die Katalysator-Aktivität diskutiert. Als Grundlage dienen die Umsätze an Kohlenstoffdioxid bei 290 °C. In Abb. 9.4 sind die Umsätze der Katalysatoren mit hohen Promotor-Beladungen gegen die Umsätze der Katalysatoren mit geringer Beladung an Zweitkomponente aufgetragen. Die Datenpunkte streuen für hohe Beladungen stärker als für geringe Promotor-Anteile. Demnach rufen größere Mengen an Zweitkomponente im Mittel stärkere Promotor- und Inhibitorwirkungen hervor.

Betrachtet man die Umsätze der Katalysatoren mit höherer Promotoren-Menge, sticht der manganhaltige Nickelkatalysator als aktivstes System hervor. Einige der untersuchten Seltenerdmetalle – Lanthan, Samarium und Cer – sowie das dem Lanthan chemisch nahestehende Yttrium erweisen sich ebenso als viel versprechende Promotoren. Es folgen Vanadium und Eisen, welche die Aktivität in ähnlichem Maße erhöhen wie die seltenen Erden Neodym, Erbium und Thulium.

Einige Zusätze beeinflussen die Aktivität des Katalysators nur unwesentlich. Unter anderem sind dies Barium, Zirkonium, Lithium und Wolfram. Auch der Zusatz von Cobalt – ein

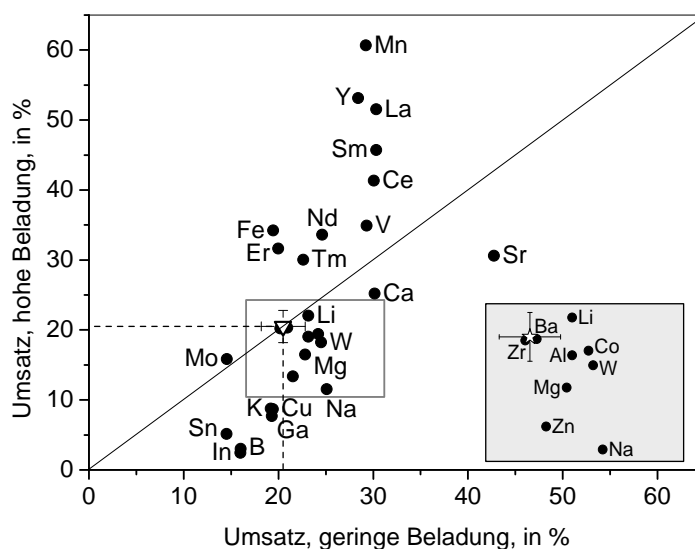


Abbildung 9.4 – Einfluss der Beladung an Zweitkomponente auf den Umsatz von Kohlenstoffdioxid bei 290 °C. Je näher ein Punkt an der Diagonalen liegt, desto geringer ist der Einfluss der Beladung. Die Referenz ist mit Ankerlinien hervorgehoben, 2s-Fehler.

Metall, welches die Sabatier-Reaktion ebenfalls zu katalysieren vermag – beeinflusst die Aktivität nicht signifikant. Der Zusatz von Aluminium während der Imprägnierung zeigt ebenfalls keinen erkennbaren Effekt. Die übrigen Triele Bor, Gallium und Indium erweisen sich als starke Inhibitoren. Auch Zinn, Kalium und Kupfer bewirken einen schweren Einbruch der Katalysator-Aktivität. Schwächer inhibierend wirken Natrium und Zink.

Bei den Katalysatoren mit geringer Zweitkomponenten-Beladung ist überwiegend zu beobachten, dass die oben beschriebenen Effekte in abgeschwächter Form auftreten. Mangan, Yttrium und einige seltene Erden wirken bereits in geringer Menge promotierend, ebenso Vanadium. Dagegen nehmen Eisen, Erbium, Thulium und Neodym in geringer Beladung keinen erkennbaren Einfluss auf die Aktivität. Ähnliches gilt für die gefundenen Inhibitoren: Zink, Kalium, Kupfer und Gallium beeinflussen in geringer Beladung die Aktivität nur unwesentlich, und die aktivitätshemmende Wirkung von Bor, Indium und Zinn ist deutlich abgeschwächt. Das in größerer Menge schädlich wirkende Natrium fördert in geringer Beladung gar den Umsatz an Kohlenstoffdioxid.

Eine Sonderrolle nimmt Strontium ein, welches in größerer Menge aufgetragen nur eine schwach promotierende Wirkung zeigt, in geringer Beladung den Umsatz jedoch deutlich erhöht und diesbezüglich das beste Ergebnis aller getesteten Zweitkomponenten erzielt.

Mit einem Umsatz von 43 % wird ein besseres Ergebnis erzielt als mit hohen Beladungen an Eisen, Vanadium und Neodym. Bei Calcium erweist sich eine geringe Beladung ebenfalls vorteilhaft, doch ist der Effekt deutlich schwächer ausgeprägt.

Einfluss der Inhibitoren auf die Selektivität

Aus Abb. 9.3 geht hervor, dass nur wenige Inhibitoren die Selektivität negativ beeinflussen, und auch nur, wenn sie in hoher Beladung eingesetzt werden. Eine Temperaturabhängigkeit der Selektivität ist ebenfalls nicht evident, weswegen es genügt, die Selektivität bei 290 °C zu diskutieren. In Abb. 9.5 ist die Selektivität gegen den Umsatz für Katalysatoren aufgetragen, die mit Inhibitoren beladen wurden; auch einige Additive, welche die Aktivität nicht nachweislich beeinflussen, werden hier betrachtet.

Wie zu erkennen, bewirken Indium, Kalium und Natrium in hoher Beladung nicht nur einen deutlichen Aktivitätsverlust, sondern auch einen erheblichen Einbruch der Selektivität. Im Falle des Indiums und des Kaliums stellt Methan nicht mehr das Hauptprodukt dar. Andere in ihrer Stärke vergleichbare Inhibitoren, wie Bor und Gallium, bewirken dagegen nur eine schwache Senkung der Selektivität, welche weiterhin Werte von über 80 % aufweist. Bei Katalysatoren, welche eine ähnliche Aktivität zeigen wie die Referenz, wird nur in Einzelfällen eine geringfügig reduzierte Selektivität beobachtet. Molybdän und Wolfram

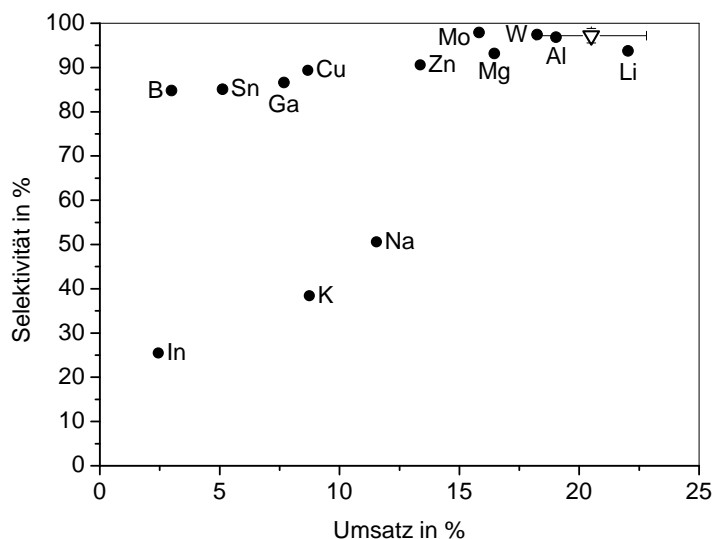


Abbildung 9.5 – Umsätze und Selektivitäten der mit 2 Ma.-% Inhibitoren dotierten Nickelkatalysatoren bei 290 °C. Referenz mit 2s-Fehler.

beeinflussen die Selektivität nicht, Zusätze von Magnesium oder Lithium senken sie nicht unter 90 %. Auch der Zusatz von Aluminiumnitrat während der Imprägnierung zeigt keine erkennbare Wirkung.

9.1.3 Folgeversuche mit ausgewählten Zweitkomponenten

Vergleich zwischen gemeinsamer und sequentieller Imprägnierung

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurden Nickel und die Zweitkomponente gemeinsam auf den Träger imprägniert. Nun sollte die Frage geklärt werden, ob ein getrenntes Auftragen die Wirkung des Zusatzes beeinflusst. Zu diesem Zweck wurden 15 Zweitkomponenten ausgewählt: Neben starken Promotoren wie Mangan und seltenen Erden wurden auch Zusätze untersucht, welche die Aktivität wenig beeinflussen. Zudem wurden einige Inhibitoren eingesetzt, darunter Gallium und Kalium. Hierbei wurde stets die Beladung gewählt, mit der während der Screening-Versuche die höhere Aktivität erzielt worden war. Bei der Präparation wurde zunächst Nickel, dann – nach einer ersten Calcinierung – die Zweitkomponente auf den Träger imprägniert.

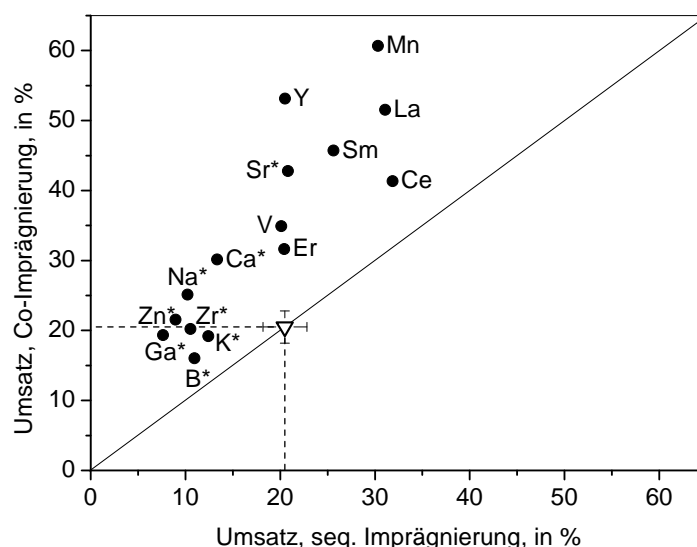


Abbildung 9.6 – Vergleich der Umsätze sequentiell imprägnierter und co-imprägnierter Katalysatoren bei 290 °C. Je näher ein Punkt an der Diagonalen liegt, desto geringer ist der Einfluss der Imprägniersequenz. Referenz mit Ankerlinien und 2s-Fehler.

* geringe Beladung an Zweitkomponente (0,2 Ma.-%).

Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Abb. 9.6 zusammengefasst. Zu sehen sind die Umsätze der co-imprägnierten Katalysatoren, welche gegen die Umsätze der sequentiell imprägnierten Katalysatoren aufgetragen sind. Alle Datenpunkte liegen oberhalb der Diagonalen: In allen Fällen erzielten co-imprägnierte Katalysatoren höhere Umsätze. Dies deutet auf eine nachteilige Wirkung der sequentiellen Imprägnierung selbst hin. Es scheint naheliegend, dass eine gute Durchmischung von Aktivmetall und Promotor zu einer verbesserten Wirkung des Promotors führt. Durch gemeinsames Imprägnieren könnten sich während der Calcinierung oxidische Mischphasen aus Nickeloxid und den Oxiden des Additives bilden, in welchen beide Metalle in guter Durchmischung vorliegen. Nach der Aktivierung lägen dann metallisches Nickel und das Oxid des Promotors dicht beieinander, wodurch Wechselwirkungseffekte begünstigt würden. Im Falle einer sequentiellen Imprägnierung, bei der das Nickelsalz zuerst aufgetragen und das Zwischenprodukt calciniert wird, treten bei der anschließenden Imprägnierung des Promotors kaum Wechselwirkungen auf, und die Bildung von Mischphasen während der Calcinierung ist deutlich erschwert.

Interessante Folgeversuche könnten darin bestehen, die Reihenfolge der sequentiellen Imprägnierung umzukehren, und das Calcinieren des Zwischenprodukts auf eine milde Trocknung zu reduzieren.

Einfluss auf die Langzeitstabilität

Nebst der Aktivität ist die Langzeit-Stabilität ein wichtiges Kriterium für die Optimierung der Methanisierungs-Katalysatoren. Allerdings bedeuten entsprechende Langzeit-Messungen einen hohen Zeitaufwand, weswegen an dieser Stelle ein zeiteffizientes Verfahren zur Schätzung der Katalysator-Beständigkeit erprobt wurde: Zunächst wurde die Aktivität der Katalysatoren in einem Temperaturbereich von 230 – 290 °C gemessen; anschließend wurden die Katalysatoren für 48 Stunden bei 450 °C unter Reaktionsbedingungen betrieben und danach im ursprünglichen Temperaturbereich erneut vermessen. Hier wurde für alle getesteten Katalysatoren ein deutlicher Aktivitätsverlust festgestellt.

Mittels dieses Messprotokolls wurde der Einfluss 13 verschiedener Zusätze auf die Langzeitstabilität des Nickelkatalysators untersucht. Als Additive wurden vorwiegend Promotoren eingesetzt, sowie einige Zusätze, welche die Katalysator-Aktivität nicht signifikant beeinflussen. Der Vergleichskatalysator und der Yttrium-promotierte Kontakt wurden je zweimal in den Reaktor eingebaut, um die Versuchsstreuung zu schätzen.

Tabelle 9.1 – Messprotokoll für die Untersuchungen zur Langzeitstabilität.

Schritt	Vorgang	Messtemperaturen in °C	Dauer in h
1	Aufheizen auf 450 °C	-	5,5
2	Aktivierung	-	2
3	Abkühlen und Einfahren (290 °C)	-	4,5
4	Erste Messkurve	290, 270, 250, 230	32 (jew. 8)
5	Zweite Messkurve	250, 270, 290	24 (jew. 8)
6	Altern bei 450 °C	450	55 (48)
7	Dritte Messkurve	290, 270, 250, 230	32 (jew. 8)

Für jeden Katalysator wurden drei Messkurven aufgenommen. Bei der ersten Messkurve wurden die Katalysator-Aktivitäten in einem Bereich von 290–230 °C bestimmt. Anschließend wurde die Messung in Richtung steigender Temperaturen wiederholt. Nach dem Altern der Katalysatoren bei 450 °C wurde eine dritte Messkurve im ursprünglichen Temperaturbereich aufgenommen, um den Aktivitätsverlust zu ermitteln. Das Messprogramm ist in Tab. 9.1 zusammengefasst.

Abb. 9.7 zeigt die die drei Messkurven des Vergleichskatalysators. Die Lage der Datenpunkte kann gut durch ein Polynom zweiten Grades beschrieben werden. Die Kurve für die erste Messung stimmt gut mit der Kurve für die Wiederholungsmessung überein: Offensichtlich bewirkt das alleinige Vermessen des Katalysators – und damit eine Betriebsdauer von knapp 60 Stunden – noch keinen signifikanten Aktivitätsverlust. Die Versuchsstreuung der Wiederholungsmessung ist ungewöhnlich hoch, insbesondere bei 290 °C.

Nach 48 Stunden bei 450 °C unter Reaktionsbedingungen zeigt der Katalysator bei den abschließenden Messungen eine deutlich geringere Aktivität. Die Versuchsstreuung ist gegenüber der ersten Messung signifikant erhöht, aber wesentlich geringer als die der Wiederholungsmessung.

Zwecks eines übersichtlichen Vergleichs der Ergebnisse wurden die Temperatur-Umsatzkurven aller untersuchten Katalysatoren durch Polynome zweiten Grades genähert, was in allen Fällen mit hoher Genauigkeit gelang.

Das Verfahren ist in Abb. 9.8 grafisch am Beispiel des mit Yttrium dotierten Katalysators veranschaulicht. Die Umsätze vor und nach der Alterung wurden polynomisch genähert; der Schnittpunkt jedes Polynoms mit einer Parallelen zur Temperatur-Achse auf der Höhe von 25 % Umsatz ergibt die oben erläuterten Vergleichsgrößen. Hinsichtlich des Katalysators ist zu erkennen, dass der Zusatz von Yttrium den Aktivitätsverlust gegenüber dem

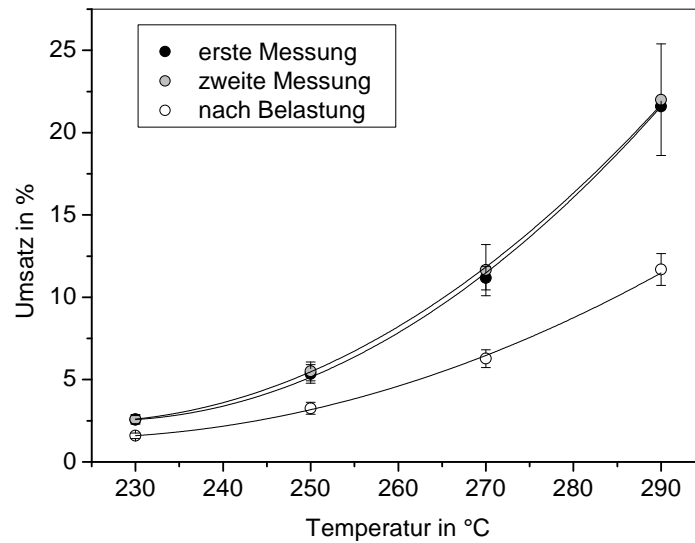


Abbildung 9.7 – Die drei Messkurven des Vergleichskatalysators zeigen den Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur direkt nach der Aktivierung (schwarz), während der Wiederholungsmessung (grau) und nach der Alterung (weiß). Näherungen durch Polynome 2. Grades, 2s-Fehler.

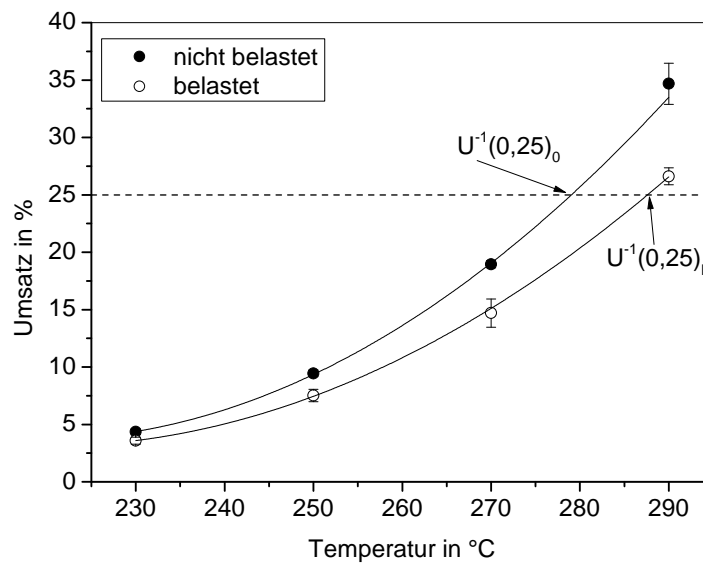


Abbildung 9.8 – Umsätze des Yttrium-dotierten Katalysators vor (schwarz) und nach (weiß) dem Alterungsprozess in Abhängigkeit der Temperatur, genähert durch Polynome zweiten Grades; die Schnittpunkte mit der Parallelen ergeben die Temperaturen, bei denen jeweils ein Umsatz von 25 % erzielt wird. 2s-Fehler.

Vergleichskatalysator deutlich verringert.

Bei 450 °C erreichten alle Katalysatoren den Gleichgewichtsumsatz von knapp 90 %, ein Aktivitätsverlust während der 48 Stunden ist nicht zu beobachten.

In Abb. 9.9 werden die Umsätze der getesteten Katalysatoren während der ersten und zweiten Messung vor der Belastungsphase miteinander verglichen, anhand der Temperaturen, welche für 25% Umsatz benötigt werden. Diese $U^{-1}(0,25)$ -Werte der Wiederholungsmessung sind gegen die der ersten Messung aufgetragen. Die Datenpunkte verlaufen dicht entlang der Diagonalen: Während der ersten Messungen hat demnach keine signifikante Desaktivierung stattgefunden. Dies ist eine wichtige Erkenntnis für die Messungen am Parallelreaktor allgemein, da Messungen bei mehreren Temperaturen deutlich über 24 Stunden andauern.

Ein Katalysator ist umso aktiver, je niedriger die Temperatur ist, bei der er einen Umsatz von 25 % erzielt. Aus Abb. 9.9 können somit die Promotor-Effekte direkt eingeschätzt werden: Wie erwartet, werden mit Mangan und seltenen Erden die deutlichsten Promotor-Effekte erneut beobachtet. Allerdings steht Mangan diesmal nur an dritter Stelle, während mit Cer das beste Ergebnis erzielt wird. Hieraus wird ersichtlich, dass bei den Messungen im Parallelreaktor bisweilen deutliche Abweichungen auftreten können. Dennoch konnten

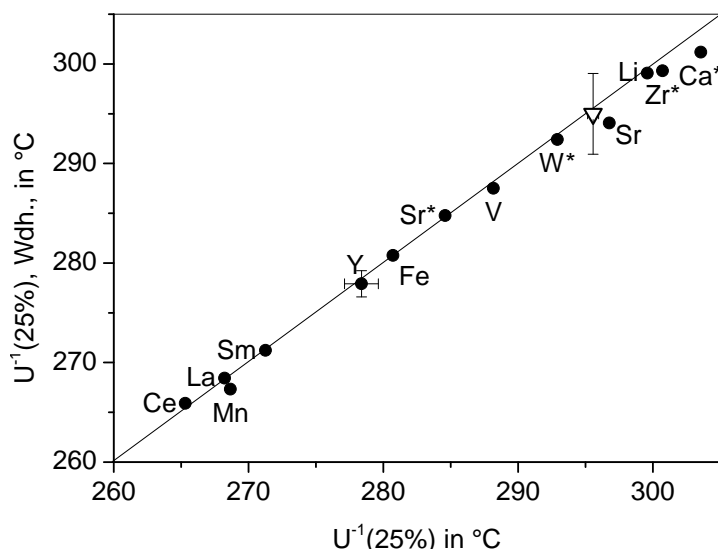


Abbildung 9.9 – Geschätzte Temperaturen, bei denen 25 % Umsatz erreicht werden, für die erste Messung und die Wiederholungsmessung. Je näher ein Punkt an der Diagonalen liegt, desto geringer ist der Unterschied zwischen beiden Messungen. Referenz mit 2s-Fehler.

* geringe Beladung an Zweitkomponente (0,2 Ma.-%).

wesentliche Aspekte des oben beschriebenen Screenings in dieser Messreihe reproduziert werden: Die promotierende Wirkung von Eisen und dessen Unterlegenheit gegenüber Mangan und den seltenen Erden tritt erneut zu Tage; gleiches gilt die Beobachtung, dass Strontium in geringer Beladung deutlich effektiver ist. Auch die übrigen Ergebnisse entsprechen den Erwartungen, allein die schwach inhibierende Wirkung des Calciums in geringer Menge widerspricht den Screening-Ergebnissen.

Auffällig ist die hohe Versuchsstreuung des Vergleichskatalysators bei der Wiederholungsmessung, welche deutlich größer ausfällt als die moderate Streuung, welche beim Yttrium-haltigen System beobachtet wird. Letztere legt nahe, dass alle Datenpunkte innerhalb der ermittelten Fehlergrenze auf der Diagonalen liegen und somit ein Aktivitätsverlust nicht evident ist.

Der analoge Vergleich der ersten Messung und der Messung nach dem Altern bei 450 °C ist in Abb. 9.10 dargestellt. Die Werte für $U^{-1}(0,25)$ der frisch aktivierten Katalysatoren sind gegen die der gealterten Katalysatoren aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich alle Datenpunkte unterhalb der Diagonalen befinden. Alle getesteten Katalysatoren verlieren demnach durch den Belastungstest an Aktivität.

Die Entfernung eines Datenpunktes von der Diagonalen ist ein Maß für den Aktivitätsverlust, wie in Abb. 9.10 am Beispiel des Wolframs gezeigt wird. Der Abstand des Datenpunkts von der Diagonalen d ist im Diagramm eingezeichnet. Dieser Abstand ist direkt proportional zum Betrag der Strecke a , welcher seinerseits der Differenz der $U^{-1}(0,25)$ -Werte entspricht und damit ein direktes Maß für den Aktivitätsverlust darstellt:

$$|a| = \Delta U^{-1}(0,25) = U^{-1}(0,25)_b - U^{-1}(0,25)_0 = \sqrt{2} \cdot |d| \quad (9.1)$$

Um die Aktivitätsverluste der Katalysatoren direkt miteinander vergleichen zu können, wurde eine *Restaktivität* A_r definiert. Dabei wird der Umsatz des belasteten Katalysators bei der Temperatur geschätzt, bei welcher er vor der Alterung noch 25 % erreicht hätte; der Wert wird auf diese 25 % Umsatz normiert:

$$A_r = \frac{U(U^{-1}(0,25)_0)_b}{0,25} \quad (9.2)$$

Die Restaktivität ist kleiner Eins, wenn der Katalysator durch die Belastung an Aktivität verliert, und größer Eins, wenn das Altern gar zu einer erhöhten Aktivität führen würde.

In Abb. 9.11 sind die Restaktivitäten der getesteten Katalysatoren gegen deren Umsätze

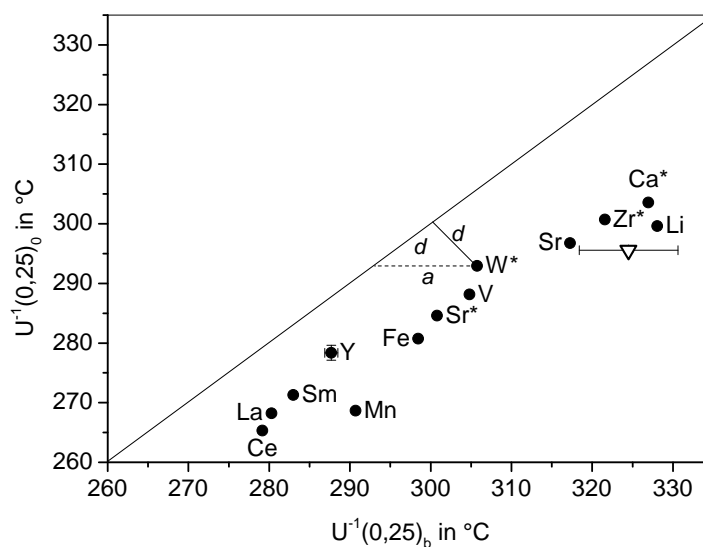


Abbildung 9.10 – Geschätzte Temperaturen, bei denen 25 % Umsatz erreicht werden, für die erste Messung und die Messung der gealterten Katalysatoren. Je näher ein Punkt an der Diagonalen liegt, desto geringer der Aktivitätsverlust durch die Belastungsprozedur. Die Abstände d und a sind ein Maß für den Aktivitätsverlust. Referenz mit $2s$ -Fehler.

* geringe Beladung an Zweitkomponente (0,2 Ma.-%).

bei 290 °C vor dem Belastungstest aufgetragen. Die Restaktivität ist stets kleiner als 100%, da alle getesteten Katalysatoren während der Belastungsphase an Aktivität verlieren. Es besteht kein erkennbarer Zusammenhang zwischen der ursprünglichen Aktivität und der Stabilität der untersuchten Katalysatoren. Beispielsweise erhöhen Zirkonium und Calcium zwar nicht die Aktivität des Katalysators, dafür aber dessen Stabilität. Umgekehrt bewirkt Mangan als starker Promotor eine deutliche Steigerung des Umsatzes, die Stabilität des Katalysators wird jedoch nicht erhöht. Dennoch treten einige Promotoren zugleich auch als Stabilisatoren auf. Dies trifft auf alle hier betrachteten seltenen Erden zu, sowie auf Yttrium. Die in Vorversuchen schon vorgefundene, stabilisierende Wirkung von Eisenzusätzen konnte ebenfalls reproduziert werden, allerdings ist der Effekt vergleichsweise gering. Besonders hervorzuheben sind Wolfram und Strontium, welche bereits in geringer Menge promotierend wirken und zugleich die Stabilität des Katalysators deutlich erhöhen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein Großteil der Promotoren einen positiven Einfluss auf die Langzeitstabilität nimmt. Dies lässt besonders die Lanthanoide als interessante Zusätze erscheinen. Als weitere Erfolg versprechende Promotoren sind Yttrium und Strontium hervorzuheben, und neben Eisen könnte auch Vanadium als Zusatz

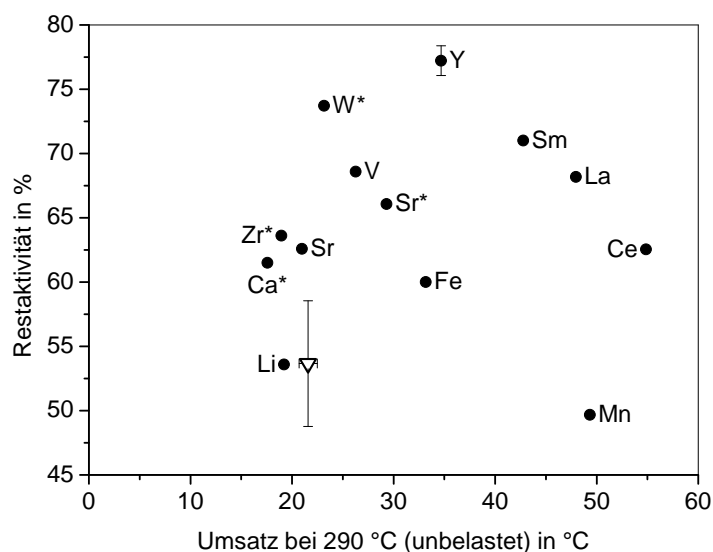


Abbildung 9.11 – Aufgetragen sind die Restaktivitäten der Katalysatoren gegen die Umsätze bei 290 °C, die vor der Alterung erzielt wurden. Referenz mit 2s-Fehler.

* geringe Beladung an Zweitkomponente (0,2 Ma.-%).

zu wirkungsvollen Katalysatoren führen. Demgegenüber bewirkt Mangan als einer der besten Promotoren keine Verbesserung des Langzeitverhaltens.

Diese Ergebnisse legen eine Suche nach effektiven Promotor-Kombinationen nahe, um die Aktivität und die Langzeitstabilität niedrig beladener Nickelkatalysatoren weiter zu verbessern. Gleichwohl stellt sich die Frage nach den Wirkmechanismen der einzelnen Promotoren.

9.1.4 Bewertung des Datenmaterials

Während des Promotoren-Screenings konnten bereits bekannte Ergebnisse qualitativ reproduziert werden: Eisen und Mangan wurden als Promotoren erkannt, wobei der positive Effekt des Mangans wie erwartet stärker ausfiel als der des Eisens. Die gefundene promotierende Wirkung der Seltenerdmetalle ist literaturbekannt und deckt sich mit den Ergebnissen einiger Vorversuche. Dies spricht für die Belastbarkeit des erhaltenen Datenmaterials.

Dennoch traten bei den Messungen auch Widersprüche auf, welche einen vorsichtigen Umgang mit dem Datenmaterial nahelegen. Deutlich wird dies anhand eines Vergleichs der Messdaten aus den Langzeitversuchen mit denen des Promotorenscreenings (Abb. 9.12):

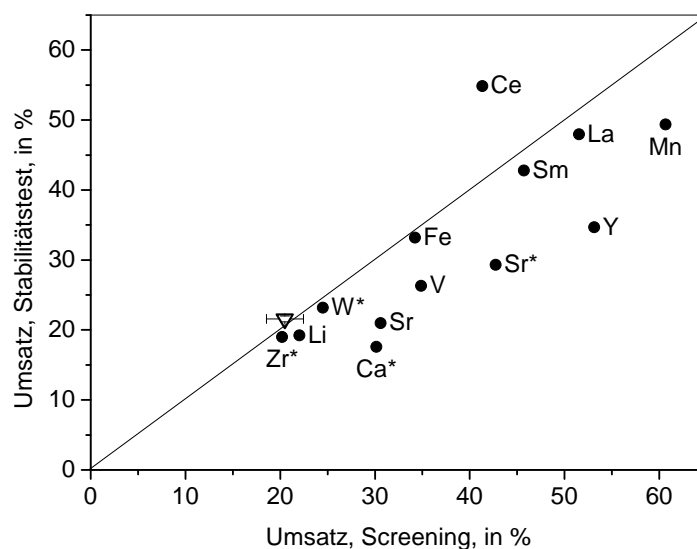


Abbildung 9.12 – Vergleich der Katalyse-Ergebnisse aus dem Screening und der Versuchsreihe zur Langzeitstabilität (erste Messung). Gezeigt sind die Umsätze bei 290 °C. Je näher ein Punkt an der Diagonalen liegt, desto besser wurde das Ergebnis im Folgeversuch reproduziert. Referenz mit 2s-Fehler.

* geringe Beladung an Zweitkomponente (0,2 Ma.-%).

Trägt man die während des Stabilitätstests erzielten Umsätze gegen die der Screening-Versuche auf, so liegen die Datenpunkte genau dann auf der Diagonalen, wenn die beiden Werte identisch sind. Tatsächlich trifft dies in guter Näherung auf den Vergleichskatalysator zu. Auch die Ergebnisse für Zirkonium, Lithium, Wolfram, Eisen, Samarium und Lanthan konnten gut reproduziert werden. Abgesehen vom Cer-dotierten System liegen alle übrigen Datenpunkte deutlich unterhalb der Diagonalen: Während der Screening-Versuche wurden demnach höhere Umsätze gemessen als während des Belastungstests. Dies trifft besonders auf Yttrium zu, das zunächst eine ähnlich starke Wirkung zu zeigen schien wie Mangan und die seltenen Erden; das Ergebnis des Belastungstests relativiert dieses Ergebnis jedoch, und Yttrium scheint nun eher dem Eisen vergleichbar zu sein. Cer ist der einzige Promotor, für welchen während des Belastungstests ein stärkerer Effekt gemessen wurde als während des Screenings.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ergebnisse zumindest eine qualitative Abstufung der getesteten Zweitkomponenten ermöglichen. Grobe Ausreißer werden nicht beobachtet, dennoch sind einige Messwerte mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Während der Versuche wurden mehrere potentielle Fehlerquellen am Parallelreaktor ausfindig gemacht, welche die Mängel am Datenmaterial erklären konnten.

Bei allen Messungen wurden mitunter starke Schwankungen einzelner Messwerte bei konstanter Temperatur festgestellt. Das Problem bestand in der Zuleitung zum Drucksensor, welche nicht beheizt werden konnte und in welcher daher Reaktionswasser auskondensierte. Die damit einhergehenden Druckstöße bewirkten starke Schwankungen des Reaktordrucks und der Strömungsgeschwindigkeit, und damit wechselnde Umsätze auch bei konstanter Temperatur. Das Problem wurde durch Spülen der Leitung mit vorgeheiztem Stickstoff gelöst.

9.1.5 Zusammenfassung

Zahlreiche metallische Elemente wurden auf ihre Eignung als Promotoren überprüft. Als Basissystem diente ein durch Diffusionsimprägnierung präparierter Nickelkatalysator mit Aluminiumoxid als Trägermaterial und einer Metallbeladung von 10 Ma.-%.

Mangan und einige Seltenerdmetalle bewirken eine erhebliche Steigerung der Katalysatoraktivität um bis zu das Dreifache. Schwächer promotierend wirken unter anderem Eisen, Yttrium und Vanadium. Als klare Inhibitoren wurden Zink, Bor, Gallium, Indium und Zinn erkannt. Einige Additive zeigen keine erkennbare Wirkung, beispielsweise Zirkonium und Barium. Zumeist bewirkt eine höhere Beladung von 2 Ma.-% einen stärkeren Effekt als eine geringe Beladung von 0,2 Ma.-%. Eine klare Ausnahme bildet Strontium, welches in geringer Menge stärker promotierend wirkt.

Der Einfluss einiger Additive auf die thermische Stabilität des Katalysators wurde ebenfalls untersucht. Es zeigte sich, dass die meisten Promotoren auch die Langzeitstabilität erhöhen. Hiervon auszunehmen ist Mangan, das zwar die Katalysator-Aktivität erheblich verbessert, jedoch keinen Einfluss auf die Stabilität nimmt. Besonders hervorzuheben sind Strontium und Wolfram, welche bereits in geringen Mengen Aktivität und Beständigkeit des Katalysators erhöhen. Aus diesen Versuchen ging zudem hervor, dass signifikante Aktivitätsverluste während gewöhnlicher Messprozeduren nicht zu befürchten sind. Insgesamt erscheint die Untersuchung von Promotoren-Einflüssen als viel versprechender Ansatz für die Präparation hoch aktiver und beständiger Katalysatoren mit geringer Metallbeladung.

9.2 Einfluss des Trägers und der Aktivkomponente

9.2.1 Ausgangslage und Ziel

Das erste Promotoren-Screening hatte zur Entdeckung einiger potenter Promotoren für das System Nickel auf Aluminiumoxid geführt. Ein viel versprechender Ansatz für die Präparation eines hoch aktiven, gering beladenen Nickelkatalysators könnte nun darin bestehen, verschiedene Promotoren miteinander zu kombinieren. Über die Wirkungsweise der einzelnen Promotoren war jedoch nur wenig bekannt oder in Erfahrung zu bringen. Ohne Kenntnis der Wirkmechanismen ist ein planmäßiges Kombinieren der Promotoren nicht möglich; um dennoch effektive Zusammensetzungen finden zu können, wäre daher ein stochastisches Optimierungsverfahren – beispielsweise ein evolutionsstrategischer Ansatz – zielführend.

Doch auch stochastische Optimierungsverfahren profitieren erheblich von bereits vorhandenem Wissen über das zu verbessernde System. Ein evolutionsstrategischer Ansatz ließe sich deutlich effizienter durchführen, gelänge zumindest eine grobe Kategorisierung der in Frage kommenden Promotoren.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine weitere Versuchsreihe zu den Promotor-Effekten durchgeführt: Neben Nickel wurde hierbei auch Cobalt als Aktivkomponente eingesetzt, und mit hochdispenser Kieselsäure (HDK® der Wacker Chemie AG) kam neben Aluminiumoxid ein zweites Trägermaterial hinzu. Hieraus ergaben sich vier verschiedene Katalysator-Systeme. Durch dieses Vorgehen sollten die Promotoren in Gruppen unterteilt werden, abhängig davon, in wie weit ihre Wirkung abhängig von der Art der Aktivkomponente und dem gewählten Trägermaterial ist.

9.2.2 Präparation, Katalyse und Versuchsergebnisse

Auswahl der Promotoren

Die Promotoren wurden nach ähnlichen Kriterien ausgewählt wie bei der vorangegangenen Messreihe: Elemente, die zur metallischen Form reduziert und ebenfalls katalytisch aktiv sein könnten, wurden weitgehend vermieden. Gleiches gilt für nichtmetallische Spezies, beispielsweise Halogenide, Sulfate und Arsenate. Die Auswahl ist in Abb. 9.13 wiedergegeben:

Aufgrund der guten Ergebnisse in der ersten Versuchsreihe wurden weitere Seltenerd-

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		

Abbildung 9.13 – Dunkelgrau hinterlegte Elemente wurden auf ihre promotierenden Eigenschaften hin untersucht. Für die hellgrau hinterlegten Elemente wurden Katalysatoren präpariert, katalytische Tests waren aus Zeitgründen jedoch nicht mehr möglich.

metalle getestet, zudem wurde Scandium mit aufgenommen, welches hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften zwischen Aluminium und den Lanthanoiden steht. Auf ähnlichen Überlegungen hin – die Frage nach dem Einfluss der Lanthanoiden-Kontraktion – wurde auch Chrom mit aufgenommen. Eine dritte Triade in den Nebengruppen hätte mit Niob und Tantal geschlossen werden können, doch wurden diese beiden Metalle aufgrund ihrer problematischen wässrigen Chemie nicht berücksichtigt. Ähnliches gilt für die Titangruppe: Ein unter Präparationsbedingungen lösliches Titansalz wurde zwar gefunden, die Katalysatoren konnten jedoch nicht mehr getestet werden. Auf Experimente mit teurem Hafnium, dessen wässrige Chemie nicht weniger problematisch ist, wurde ebenfalls verzichtet.

Der Test aller Alkalimetalle war ebenfalls geplant, konnte aber nur für Lithium, Natrium und Kalium durchgeführt werden. Barium, das durch die gefundene, promotierende Wirkung von Strontium ein interessanter Gegenstand dieser Versuche gewesen wäre, konnte aufgrund der vergleichsweise geringen Löslichkeit von Bariumnitrat nicht eingesetzt werden. Katalyseexperimente mit Cadmium-dotierten Katalysatoren gelangen im Zeitraum dieser Arbeit ebenfalls nicht mehr, wodurch ein Vergleich mit Zink und den Erdalkalimetallen nicht möglich war.

Präparation, Metall- und Promotorbeladung

Die Katalysatoren wurden durch Kapillarimprägnierung hergestellt. Diese Methode wurde als zuverlässiger erachtet als die Diffusionsimprägnierung, welche zuvor angewendet worden war. Die Nickel- und Cobaltbeladung wurde auf 10 Ma.-% festgelegt; dies machte eine Imprägnierung in zwei Schritten notwendig: Nach der ersten Imprägnierung wurden die Katalysatoren bei 120 °C getrocknet, erneut mit der gleichen Lösung imprägniert, wieder getrocknet und abschließend bei 400 °C calciniert. Aktivkomponente und Promotor wurden gemeinsam imprägniert.

Jeder Promotor wurde in zwei verschiedenen Beladungen zugesetzt, welche für jeden Promotor gesondert festgelegt wurden. Dadurch sollten die großen Unterschiede in Stoffmengen- oder Massenbeladung unter den Promotoren minimiert werden. Abb. 9.14 veranschaulicht das Problem: Wird eine konstante Masse für die Promotoren vorgegeben – beispielsweise 30 mg, entsprechend einer Beladung von 3 Ma.-% – so variiert die Stoffmenge mit der molaren Masse des Promotors. Wählt man umgekehrt eine konstante Stoffmenge, etwa 0,5 mmol, so variieren die Massen an aufgebrachtem Promotor.

Man kann argumentieren, dass die Stoffmenge zumeist von größerer Relevanz sein wird als die Masse des Promotors; angesichts der zum Teil gravierenden Unterschiede kann

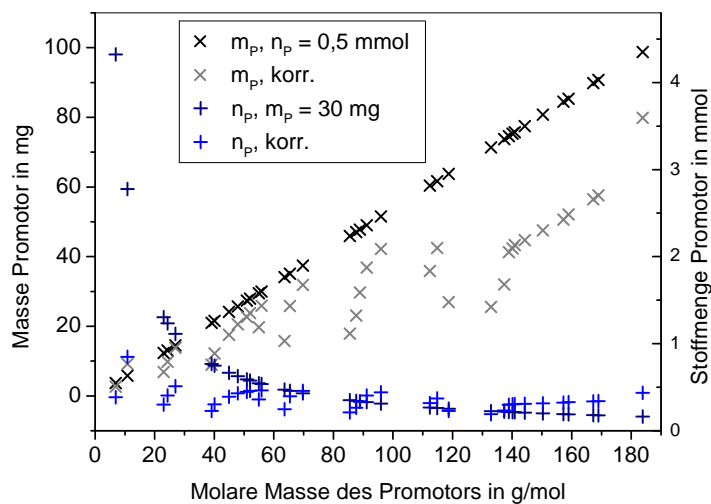


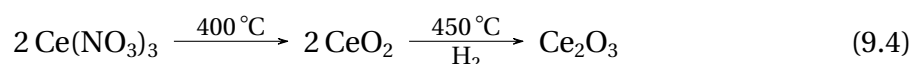
Abbildung 9.14 – Aufgetragen ist die Masse an Promotor für ein Gramm Katalysator bei konstanter Stoffmenge (0,5 mmol) in Abhängigkeit der molaren Masse des Promotors (schwarz), sowie die Stoffmenge an Promotor bei konstanter Promotor-Masse (30 mg pro Gramm Katalysator) (blau). In helleren Farbtönen sind die durch Gl. 9.3 korrigierten Werte dargestellt.

die Massenbeladung jedoch nicht als irrelevant abgetan werden. Um die vorhandenen, deutlich ausgeprägten Tendenzen abzuschwächen, wurden die Beladungen B_p basierend auf den Ionenradien der Promotoren berechnet. Dadurch sollte der Umstand beschrieben werden, dass die vom Promotor bedeckte Trägeroberfläche vom Ionenradius und der Stoffmenge des jeweiligen Promotors bestimmt wird:

$$B_p = \frac{r(\text{Al}^{3+})}{r_p} \frac{M_p}{M_M} \cdot B \cdot B_M \quad (9.3)$$

B beschreibt eine Referenzbeladung ohne Korrektur und wurde mit 3 Ma.-% für hohe Promotor-Beladungen und 0,5 Ma.-% für geringe Beladungen vorgegeben. B_M repräsentiert die Beladung der Aktivkomponente von 10 Ma.-%. Je größer der Ionenradius des Promotors r_p und je kleiner dessen molare Masse M_p , umso weniger Promotor wird für das Bedecken einer bestimmten Trägeroberfläche benötigt, und entsprechend geringer wird die Beladung gemäß obiger Formel ausfallen. M_p wurde dabei stets auf die molare Masse des Aktivmetalls M_M normiert. Der Ionenradius wird dabei auf den Radius des Aluminium-Kations des Trägermaterials bezogen. Eine Korrektur der Formel für HDK®-basierte Katalysatoren (Si^{4+}) entfiel mangels Notwendigkeit.

Von allen eingesetzten Promotoren war zu erwarten, dass sie nach der Aktivierung des Katalysators weiterhin in oxidischer Form vorliegen würden. Beispielsweise wurde für Cer von folgendem Reaktionsweg während Calcinierung und Aktivierung angenommen:



Die benötigte Beladung für das Oxid B'_p berechnet sich aus der molaren Masse des Metalls und der des nach Reduktion vorliegenden Oxides. Gleichwohl muss die Stöchiometrie der Reaktion berücksichtigt werden:

$$B'_p = \frac{B_p \cdot M_{\text{Ox}}}{M_M \cdot \nu_{M/\text{Ox}}} \quad (9.5)$$

In ein paar wenigen Fällen – vor allem Chrom – ist die Frage nach der vorliegenden Spezies nicht leicht zu beantworten. So scheint eine Reduktion von Chrom(VI)-oxid bis auf die zweiwertige Stufe bei den gewählten Aktivierungsbedingungen zunächst unwahrscheinlich. Da der Wasserstoff aber von Nickel oder Cobalt aktiviert wird, könnte dennoch Chrom(II)-oxid durch Spillover-Effekte zumindest partiell gebildet werden. Bei einem Gros

der eingesetzten Promotoren liegen jedoch klare Verhältnisse vor.

Reaktionsbedingungen

Die Katalyseversuche wurden im Parallelreaktor durchgeführt, bei einer Temperatur von 290 °C und einem Druck von 6 bar. Es wurde reines Reaktionsgas eingesetzt (20 % CO₂ in Wasserstoff) und mit einer Belastung von 50 ml/gh durch die Reaktoren geleitet. Bei jedem Test wurden 75 mg Katalysator, verdünnt in 1000 mg Korundpulver eingesetzt. Die Katalysatoren wurden zufällig den Testläufen und Reaktoren zugeordnet.

Für alle vier Systeme (zwei Aktivmetalle, zwei Trägermaterialien) wurden Vergleichskatalysatoren präpariert, die je dreimal in verschiedenen Testläufen eingebaut wurden. Insgesamt wurden 292 Katalysatoren präpariert, von denen 220 Katalysatoren getestet wurden.

9.2.3 Promotoreinflüsse der einzelnen Katalysator-Systeme

Katalyse-Ergebnisse: Ein erster Überblick

Umsätze an Kohlenstoffdioxid Die Aktivität der Katalysatoren wurde nur bei 290 °C bestimmt, da sich bei den vorangegangenen Untersuchungen eine starke Korrelation zwischen den Umsätzen bei verschiedenen Temperaturen gezeigt hatte. Vor dem Hintergrund, eine große Anzahl an Katalysatoren testen zu müssen, konnte so einige Versuchszeit eingespart werden.

Um den Einfluss der verschiedenen Additive auf die Aktivität der Katalysatoren ermitteln zu können, wurden zunächst die nicht dotierten Systeme untersucht: Jeder der vier Katalysatoren wurde dreimal präpariert und gemessen, um die Versuchsstreuung zu ermitteln. Die erzielten Umsätze und die Standardabweichungen können Tab. 9.2 entnommen werden. Die Cobalt-Katalysatoren – vor allem Cobalt auf Aluminiumoxid – erzielten höhere Umsätze als die nickelbasierten Systeme. Mit HDK® als Trägermaterial wird eine hohe Versuchsstreuung beobachtet: Das Material erwies sich als weniger rieselfähig und zeigte während der Präparation deutlichen Abrieb, weswegen sich die Handhabung der entsprechenden Katalysatoren schwieriger gestaltete als im Falle der Aluminiumoxid-Systeme. Die Cobalt-Katalysatoren zeigten nach dem Calcinieren elektrostatische Eigenschaften, wodurch die Probenpräparation für die Katalysatortests erschwert wurde.

Tabelle 9.2 – Umsätze der nicht promotierten Katalysatoren bei 290 °C mit 2s-Fehler.

Katalysator	U(290 °C) in %
Ni / Al ₂ O ₃	14,2 ± 1,3
Ni / HDK®	17,1 ± 2,3
Co / Al ₂ O ₃	25,9 ± 2,1
Co / HDK®	19,2 ± 2,7

Die erzielten Umsätze aller 220 Katalysatoren sind in Abb. 9.15 in Form zweier Diagramme zusammengefasst. Dabei wurden jeweils die Umsätze bei hoher Promotor-Beladung gegen die Umsätze bei geringer Promotor-Beladung aufgetragen. Das linke Diagramm zeigt die absoluten Umsätze an Kohlenstoffdioxid. Datenpunkte oberhalb der Diagonalen repräsentieren Zusätze, welche in hoher Beladung zum besseren Ergebnis führen. Es ist klar zu erkennen, dass die besten Ergebnisse mit Nickel auf Aluminiumoxid erzielt wurden; das Additiv ist stets in hoher Beladung einzusetzen.

Bei Nickel auf HDK® wird eine ähnliche Verteilung der Datenpunkte beobachtet: Hohe Beladungen führen meist zu besseren Ergebnissen. Die Umsätze der hoch aktiven Nickel-Aluminiumoxid-Kontakte werden jedoch nicht erreicht, weswegen die Ausdehnung der Datenpunkte im Diagramm geringer ist. Für Cobalt-Katalysatoren ergibt sich ein anderes Bild: Mit Aluminiumoxid als Träger folgt der Einfluss der Promotoren-Beladung keinem eindeutigen Trend, denn sowohl mit hohen als auch geringen Mengen an Additiv können gute Ergebnisse erzielt werden. So wird das beste Ergebnis unter den Präparaten mit niedriger Promotor-Beladung von einem Cobalt-Aluminiumoxid-System erzielt. Wird dagegen HDK® als Träger gewählt, so werden nur wenige gute Ergebnisse erhalten. Die meisten Zusätze scheinen sich – besonders, wenn die hohe Versuchsstreuung berücksichtigt wird – neutral zu verhalten.

Im Bereich niedriger Umsätze liegen die meisten Punkte unterhalb der Winkelhalbierenden, da es sich bei den entsprechenden Additiven um Inhibitoren handelt: Diese sind in hoher Beladung zumeist effektiver und bewirken dann einen stärkeren Aktivitätseinbruch.

Methan-Selektivität Promotoren und Inhibitoren können nicht nur die Aktivität, sondern auch die Selektivität eines Katalysators beeinflussen. In Abb. 9.16 ist die Selektivität für Methan gegen den Umsatz an Kohlenstoffdioxid aufgetragen, im linken Diagramm für hohe, im rechten Diagramme für geringe Beladungen an Additiv. Im Mittel zeigen Nickel-

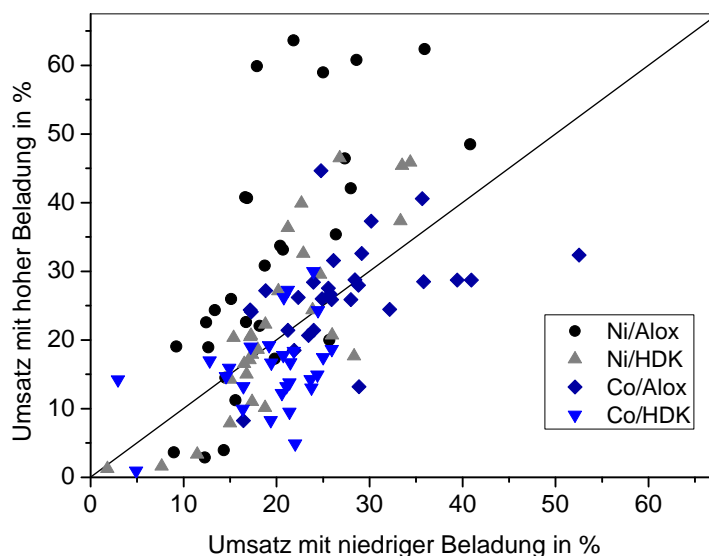


Abbildung 9.15 – Die mit hohen Promotor-Beladungen erzielten Umsätze sind gegen die mit niedriger Beladung aufgetragen. Links: Umsätze in Prozent. Rechts: Umsätze normiert auf den Umsatz des jeweiligen Grundsystems.
Bedingungen: Parallelreaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 50 l/g/h, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 1000 mg Korund (100–300 µm)..

katalysatoren eine höhere Selektivität als die Cobalt-basierten Kontakte, deren Selektivität jedoch noch immer über 90 % liegt. Eine Trägerabhängigkeit geht aus den Daten nicht hervor.

Katalysatoren mit hoher Aktivität zeigen zumeist eine hohe Selektivität von über 90 %; diese Grenze wird nun von wenigen Cobalt-Katalysatoren knapp unterschritten. Fällt der Umsatz deutlich unter 20 %, so kann die Selektivität ebenfalls stark zurückgehen. In diesem Fall wird vermehrt Kohlenstoffmonooxid gebildet, während die Selektivität zu anderen Nebenprodukten nicht beeinflusst wird: Ethan entsteht stets in Spuren, während Methanol und höhere Kohlenwasserstoffe in keinem der Experimente nachgewiesen werden konnten.

Insgesamt scheinen Promotoren die Selektivität allenfalls geringfügig zu beeinflussen, während Inhibitoren zu einer vermehrten Produktion von Kohlenstoffmonooxid führen können. In seltenen Fällen tritt Kohlenstoffmonooxid als Hauptprodukt auf. Höhere Beladungen an Additiv bewirken zumeist einen stärkeren Einfluss auf die Selektivität.

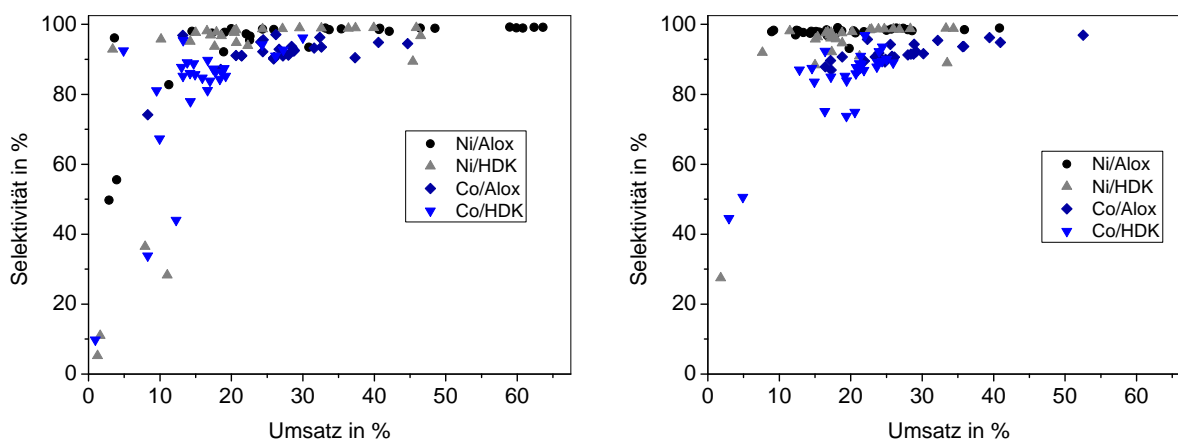


Abbildung 9.16 – Die Selektivität für Methan ist gegen den Umsatz aufgetragen, links für hohe, rechts für niedrige Beladungen an Additiv.

Nickel-Katalysatoren

Die Umsätze der dotierten Nickel-Katalysatoren sind in Abb. 9.17 gezeigt, links mit Aluminiumoxid, rechts mit HDK® als Trägermaterial. Bei beiden Systemen sind die Promotoren in höherer Beladung wirkungsvoller. Die besten Ergebnisse werden mit Dotierungen durch Seltenerdmetalle erzielt, doch sind hier trägerabhängige Unterschiede zu erkennen: Während Lanthan und Samarium bei beiden Systemen hohe Umsätze bewirken, ist für Cer, Neodym und Yttrium die Wahl des Trägers von größerer Bedeutung. Die übrigen seltenen Erden erweisen sich als gute bis mäßige Promotoren.

Während Mangan unabhängig vom Träger als starker Promotor wirkt und ähnliche Effekte wie einige der Seltenerdmetalle zeigt, ist der Einfluss von Eisenzusätzen trägerabhängig: Auf Aluminiumoxid zeigt es eine deutlich promotierende Wirkung, bei dem HDK®-basierten Katalysator tritt es dagegen als schwacher Inhibitor auf. Ein einheitliches Bild ergibt sich dagegen für inhibierende Zusätze: Gallium, Wolfram und Zink bewirken bei beiden Systemen einen erheblichen Rückgang der Aktivität.

Die Erdalkalimetalle wirken neutral und unterscheiden sich in ihrer Wirkung nur geringfügig, allein Strontium bewirkt in höherer Beladung einen den seltenen Erden vergleichbaren Effekt auf Aluminiumoxid. Lithium ist für beide Systeme ein mäßiger Promotor, während die Wirkung des Natriums trägerabhängig ist und Kalium vor allem auf Hochdisperser Kieselsäure als Inhibitor wirkt.

Im Gegensatz zu Wolfram treten Chrom und Molybdän als schwache Promotoren für Aluminiumoxid und als neutrale Zusätze für HDK® in Erscheinung. Vanadium und Zirkonium

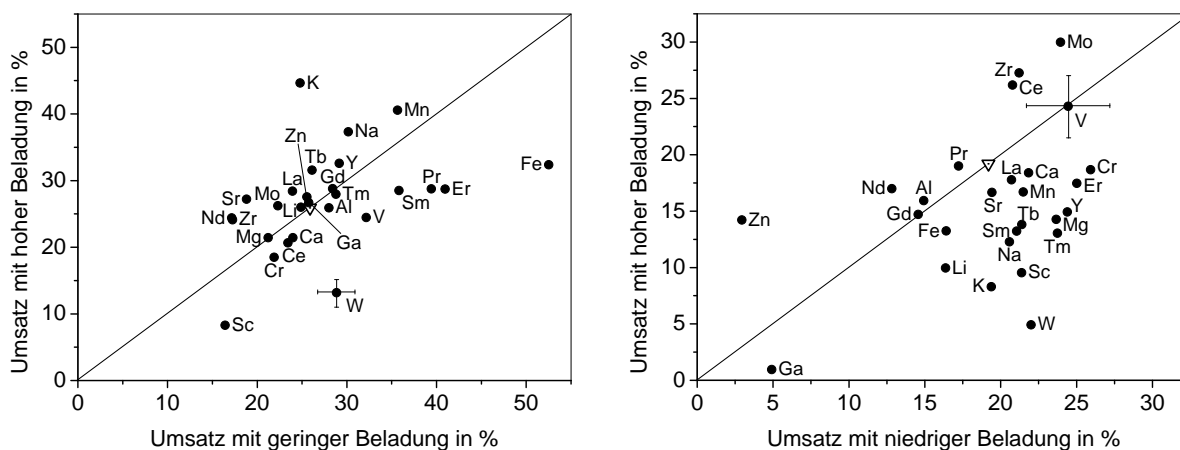


Abbildung 9.18 – Aktivität der Cobalt-Katalysatoren (links: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, rechts: HDK®): Die mit größerer Menge an Additiv erzielten Umsätze sind gegen die mit geringer Promotor-Beladung aufgetragen. 2s-Fehler

Insgesamt zeigen die Seltenerdmetalle unterschiedliche Ergebnisse: Die meisten Lanthanoide zeigen keine erkennbare Wirkung, Cer und Neodym treten gar als Inhibitoren auf. Bei den Alkalimetallen steigt die promotierende Wirkung mit der Ordnungszahl, während die Erdalkalimetalle als neutrale bis schwach inhibierende Zusätze hervorgehen. Chrom und vor allem Wolfram erweisen sich als Inhibitoren, während Molybdän die Aktivität geringfügig erhöht.

Zink und Gallium, welche sich für Nickel-Katalysatoren als starke Inhibitoren erwiesen haben, verhalten sich bei dem Cobalt-Aluminiumoxid-System neutral. Auch der Zusatz von Aluminium hat hier keine erkennbare Wirkung.

Wird HDK® als Träger gewählt, so werden nur schwache Effekte der Zusätze beobachtet. Molybdän zeigt als einziges Additiv eindeutig promotierende Wirkung; die meisten Zusätze wirken neutral bis schwach inhibierend. Die Datenpunkte der Lanthanoide sind weit im Diagramm verstreut: Während Cer und Erbium als schwache Promotoren ausgewiesen werden, treten Neodym und Gadolinium als Inhibitoren in Erscheinung. Eine promotierende Wirkung des Mangans, das für die anderen drei Systeme einen starken Promotor darstellt, ist für Cobalt-HDK®-Katalysatoren angesichts der Versuchsstreuung nicht erwiesen. Alkalimetalle, Scandium, Gallium, Zink und Wolfram bewirken einen erheblichen Einbruch der Aktivität, und eine schwach inhibierende Wirkung von Eisenzusätzen für HDK®-basierte Katalysatoren wird bestätigt; gleiches gilt für Aluminium.

9.2.4 Vergleich der katalytischen und physikalischen Eigenschaften der Additive

Motivation und Vorgehensweise

Aus den Diagrammen in Abb. 9.17 und Abb. 9.18 lassen sich bereits Zusammenhänge zwischen Aktivmetall, Trägermaterial und Promotoreffekten ableiten, doch gestalten sich derartige Vergleiche insbesondere auf quantitativer Basis aufwendig. Vor allem ein Abgleich zwischen diesen Effekten und den physikalischen Eigenschaften der Zusätze ist auf diesem Weg schwer zu erreichen.

Aus den physikalischen Eigenschaften der Zusätze wurden die Elektronegativität EN , die erste Ionisierungsenergie IE , der Ionenradius r und das Ionenpotential IP ausgewählt. Die ersten beiden Größen sollten Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften des Additives geben, während über das Ionenpotential und den Ionenradius vor allem Strukturpromotoren identifiziert werden sollten. Auch wurde die vermutete Oxidationszahl νOZ , welche das jeweilige Element während der Katalyse vermutlich einnimmt, in die Auswertung miteinbezogen.

Da es sich bei diesen Größen und den Katalysedaten um unterschiedlich dimensionierte Werte handelt, mussten sie für eine statistische Auswertung studentisiert werden. Für die Studentisierung der erzielten Umsätze bestanden hierbei mehrere Möglichkeiten. Hier wurde folgende Variante gewählt: Die Umsätze werden nach den vier Katalysator-Systemen getrennt, aber ohne Unterscheidung zwischen hoher und niedriger Promotor-Beladung studentisiert. Dieses Vorgehen hat für den studentisierten Datensatz folgende Konsequenzen:

1. Die Information über die Stärke der Promotoren-Effekte abhängig vom betrachteten System geht verloren: Alle vier Systeme werden gleichwertig behandelt. Dadurch wird das Gewicht auf die relative Lage der einzelnen Datenpunkte gelegt.
2. Ob eine hohe oder geringe Beladung effektiver ist, kann dem Datensatz weiterhin entnommen werden. Einige Zusätze zeigen in geringer Menge kaum einen Einfluss, und es sollte verhindert werden, dass die Zufallsstreuung den studentisierten Datensatz zu stark beeinflusst.

Insgesamt ergeben die Daten einen siebendimensionalen Ergebnisraum, welcher durch eine Hauptkomponentenanalyse in seiner Dimensionalität reduziert werden sollte.

Ladungs- und Streudiagramme

Die Anzahl der benötigten Hauptkomponenten wurde mit Hilfe eines Eigenwertdiagramms zu drei bestimmt. Um die Bedeutung der beiden Hauptkomponenten zu verstehen, ist das in Abb. 9.19 gezeigte Ladungsdiagramm hilfreich. Die physikalischen und katalytischen Eigenschaften sind als Vektoren in diesem Diagramm eingezeichnet. Offensichtlich lassen sich die beiden Hauptkomponenten anschaulich interpretieren: Die erste Hauptkomponente beschreibt die physikalischen Eigenschaften der Zusätze, während die zweite Hauptkomponente vor allem die Katalyse-Ergebnisse zusammenfasst. Auf diese Weise werden knapp 75 % der Varianz im Datensatz beschrieben.

Die vorgefundenen Korrelationen unter den physikalischen Eigenschaften sind selbst-erklärend. Der Einfluss der Oxidationszahl wird von der ersten Hauptkomponente nur unvollständig beschrieben, und es besteht eine schwache Korrelation mit der zweiten Hauptkomponente. Diese beschreibt vor allem die Umsätze, welche mit hoher und geringer Beladung an Additiv erzielt werden. Zwischen diesen beiden Größen besteht offenbar ein Zusammenhang: Promotoren, welche in hoher Beladung gute Ergebnisse erzielen, zeigen zumeist auch in geringer Beladung einen positiven Effekt.

Die deutliche Trennung physikalischer und katalytischer Eigenschaften bedeutet jedoch, dass kein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen promotierender Wirkung und den

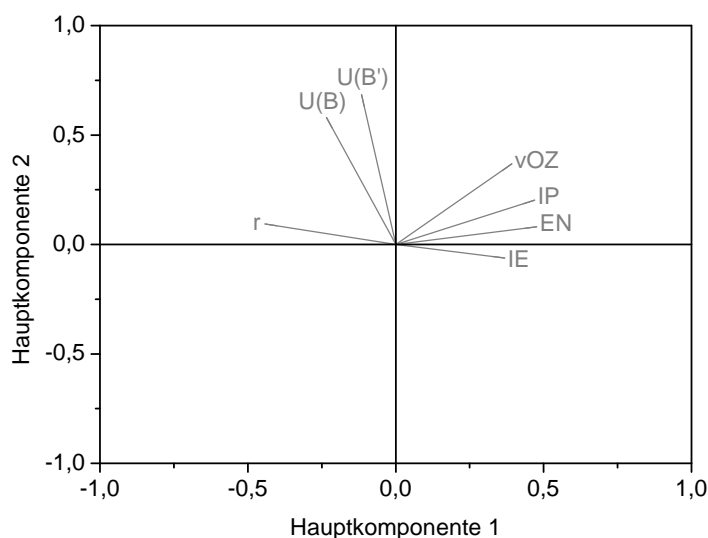


Abbildung 9.19 – Ladungsdiagramm für die ersten beiden Hauptkomponenten. Gezeigt ist die Ausrichtung der ursprünglichen Achsen im Koordinatensystem der ersten beiden Hauptkomponenten.

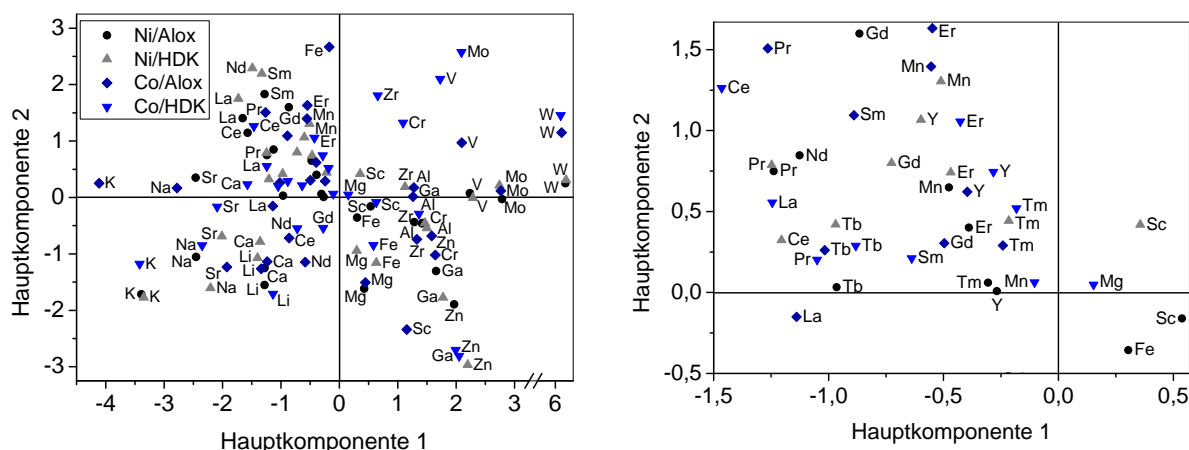


Abbildung 9.20 – Streudiagramm für die ersten beiden Hauptkomponenten. Gezeigt ist die Projektion der Datenpunkte in das Koordinatensystem der ersten beiden Hauptkomponenten. Rechts: Vergrößerung des vierten Quadranten in Nähe des Ursprungs.

physikalischen Eigenschaften formuliert werden kann.

Die Lage der einzelnen Datenpunkte im neuen Koordinatensystem ist im Streudiagramm Abb. 9.20 gezeigt: Jedes Additiv ist durch vier Datenpunkte vertreten, entsprechend den vier Katalysator-Grundsystemen. Die physikalischen Eigenschaften der Zusätze sind vom Grundsystem unabhängig; die Streuung der vier Punkte wird demnach allein von den Katalyseergebnissen bewirkt. Je weiter die Datenpunkte voneinander entfernt liegen, desto stärker hängt die Wirkung des Additivs vom Trägermaterial und der Aktivkomponente ab. Dies soll am Beispiel des Wolframs erklärt werden: Aufgrund der hohen vermuteten Oxidationszahl, dem geringen Ionenradius und dem hohen Ionenpotential sind die vier Datenpunkte am rechten Rand des Diagramms nach der Achsenunterbrechung zu finden. Die beiden Punkte der nickelbasierten Systeme liegen dicht beieinander, genau wie die Punkte der Cobalt-Katalysatoren: Die Wirkung des Wolframs ist demnach vor allem von der gewählten Aktivkomponente abhängig. Da Wolfram für alle Systeme inhibierend wirkt, wären die Datenpunkte im zweiten Quadranten zu vermuten; aufgrund der hohen Oxidationszahl, welche ebenfalls auf die zweite Hauptkomponente lädt, werden die Punkte jedoch in den ersten Quadranten verschoben.

Eisen ist ein Beispiel für ein trägerspezifisches Additiv: Die Datenpunkte für die HDK®-basierten Katalysatoren liegen dicht beieinander und beschreiben eine schwach inhibierende Wirkung des Eisenzusatzes. Für Nickel auf Aluminiumoxid liegt der Datenpunkt ebenfalls knapp innerhalb des zweiten Quadranten, obwohl Eisen für dieses System einen

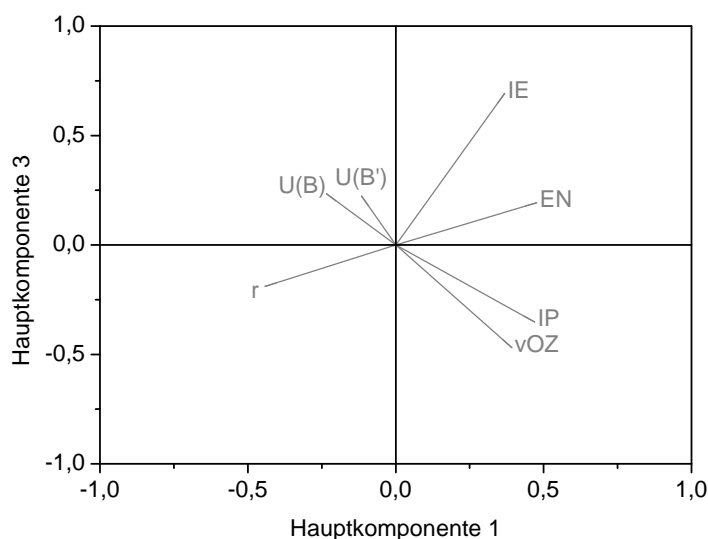


Abbildung 9.21 – Ladungsdiagramm für die erste und die dritte Hauptkomponente. Gezeigt ist die Ausrichtung der ursprünglichen Achsen relativ z den beiden Hauptkomponenten.

guten Promotor darstellt. Grund hierfür ist die geringe Wirkung einer niedrigen Eisenbeladung und die niedrige Oxidationsstufe des Eisens. Für das System Cobalt auf Aluminiumoxid findet sich der Datenpunkt dagegen am oberen Rand des Diagramms: Eisen zählt in beiden Beladungen zu den stärksten Promotoren dieses Systems und wird als solcher entsprechend im Streudiagramm ausgewiesen.

Anhand des Streudiagramms wäre es möglich, Ähnlichkeiten zwischen verschiedenen Additiven herauszuarbeiten und die Promotoren in verschiedene Gruppen einzuteilen. Allerdings ist es nicht gelungen, Korrelationen zwischen den Katalyseergebnissen und den physikalischen Eigenschaften der metallischen Zusätze zu finden. Auch die dritte Hauptkomponente ist hierbei wenig hilfreich, wie Abb. 9.21 zeigt: Zu sehen ist das Ladungsdiagramm für die erste und die dritte Hauptkomponente. Zwar wird hier eine Korrelation zwischen den erzielten Umsätzen, der vermuteten Oxidationszahl und dem Ionenpotential aufgezeigt; die Katalysedaten gehen jedoch nur zu geringen Anteilen in dieses Diagramm ein, wie an den Beträgen der Vektoren zu erkennen ist. Die erste und die dritte Hauptkomponente dienen vornehmlich der Beschreibung der physikalischen Eigenschaften der Additive, weswegen sie für die Interpretation der Katalysedaten wenig hilfreich sind. Auf eine Diskussion des Streudiagramms wird daher verzichtet.

9.2.5 Einfluss von Träger und Aktivmetall auf die Promotor-Effekte

Alternative Aufbereitung der Versuchsergebnisse

Die oben beschriebene Varianzanalyse basierte direkt auf den Katalyseergebnissen und konnte keine Zusammenhänge zwischen diesen und den physikalischen Eigenschaften der metallischen Additive aufzeigen. Aus dem Streudiagramm Abb. 9.20 können allerdings Abhängigkeiten der Promotor-Eigenschaften vom gewählten Träger und dem Aktivmetall abgeleitet werden, was sich jedoch mühsam gestaltet.

An dieser Stelle sollen nun Korrelationen zwischen dem Zusammenspiel von Träger, Aktivmetall und Promotor zum einen, und den physikalischen Kenngrößen der Promotoren zum anderen gesucht werden. Der Datensatz wurde zu diesem Zweck verkleinert:

1. Die Katalysedaten für das System Cobalt auf Hochdispenser Kieselsäure wurden nicht weiter berücksichtigt, da diese Katalysatoren nur schwache Promotor- und Inhibitoreffekte zeigten und die Versuchsstreuung bei diesem System am größten ist.
2. Die Versuchsergebnisse mit Wolfram-dotierten Katalysatoren wurden nicht in die Auswertung miteinbezogen, da sie in der vorherigen Analyse deutlich abseits der anderen Datenpunkte lagen. Ein Grund hierfür könnte die Unsicherheit hinsichtlich der Oxidationsstufe während der Methanisierungsreaktion sein.

Trägt man nun die studentisierten Versuchsergebnisse für Katalysatoren mit niedriger Promotorenbeladung gegen die der Systeme mit höherer Beladung an Additiv auf, wird Abb. 9.22 erhalten. Wie es die vorangegangene Diskussion der Katalyseergebnisse erwarten lässt, tritt unter den höher beladenen Systemen eine deutlich breitere Streuung der Versuchsergebnisse auf. Jedes Additiv wird von drei Datenpunkten repräsentiert, entsprechend der drei verschiedenen Katalysator-Systeme. Werden die drei Punkte miteinander verbunden, so entsteht ein Dreieck, dessen Seitenlängen die Abhängigkeit des Promotoreffektes von Träger und Aktivkomponente beschreiben: So lässt d_T Schlüsse auf die Trägerabhängigkeit bei Nickelkatalysatoren zu, d_M gibt Aufschluss über den Zusammenhang von Promotoreffekt und Aktivmetall und d_S beschreibt die Veränderung des Promotor-Effekts, wenn Metall und Träger zugleich variiert werden. Dieses Dreieck ist in Abb. 9.22 am Beispiel des Eisens veranschaulicht: Die Wirkung des Eisens ist erheblich

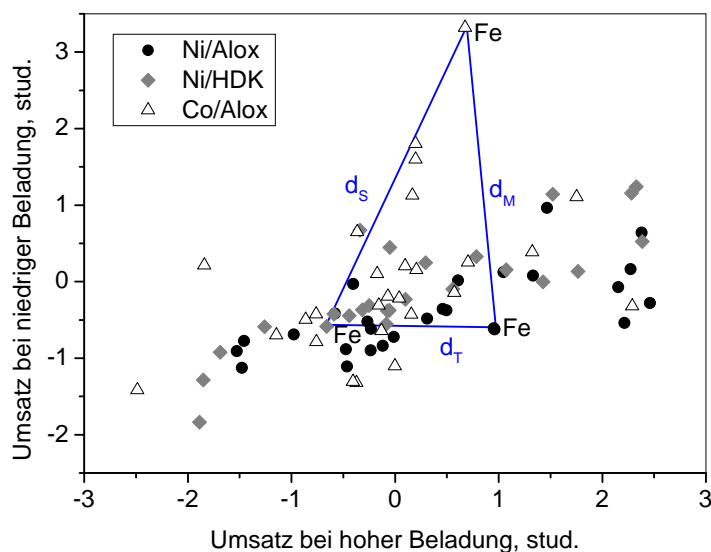


Abbildung 9.22 – Die studentisierten Umsätze mit hohen Promotor-Beladungen sind gegen die mit geringer Additiv-Beladung aufgetragen. Jeder Promotor wird durch drei Datenpunkte repräsentiert, die zu einem Dreieck verbunden werden können, wie exemplarisch für Eisen veranschaulicht. Die Seitenlängen geben Aufschluss über Metall- und Trägerabhängigkeit des Promotor-Effekts.

vom gewählten Trägermaterial, aber noch stärker von der Aktivkomponente abhängig. Hieraus ergibt sich zudem eine große Abhängigkeit des Effekts vom betrachteten System. Der Schwerpunkt des Dreiecks ist aus den arithmetischen Mitteln der Umsätze bei hoher ($U(B)$) und geringer ($U(B')$) Promotorenbeladung für die drei Katalysatorsysteme zugänglich.

In Abb. 9.23 ist d_M gegen d_T aufgetragen. Datenpunkte unterhalb der Diagonalen stehen für Additive, deren Effekt auf den Umsatz stärker vom verwendeten Trägermaterial als von der gewählten Aktivkomponente abhängt. Eine Korrelation zwischen den beiden Größen d_T und d_M ist nicht zu erkennen, und es ergibt sich ein wenig einheitliches Bild: Die Datenpunkte der Seltenerd-Promotoren liegen im gesamten Diagramm verstreut: Bei Cer, Neodym und Lanthan hängt der Effekt auf die Katalysatoraktivität stärker vom Aktivmetall als vom Träger ab, während Samarium ein entgegengesetztes Verhalten zeigt. Thulium und Terbium zeigen schwächer ausgeprägte Abhängigkeiten und sind in dieser Hinsicht vergleichbar zu Mangan. Yttrium und vor allem Scandium scheinen sich deutlich von den Lanthanoiden zu unterscheiden, aber auch Praseodym und Erbium nehmen in diesem Diagramm eine Sonderstellung ein.

Große Unterschiede werden auch bei den Alkalimetallen festgestellt: Während der Effekt

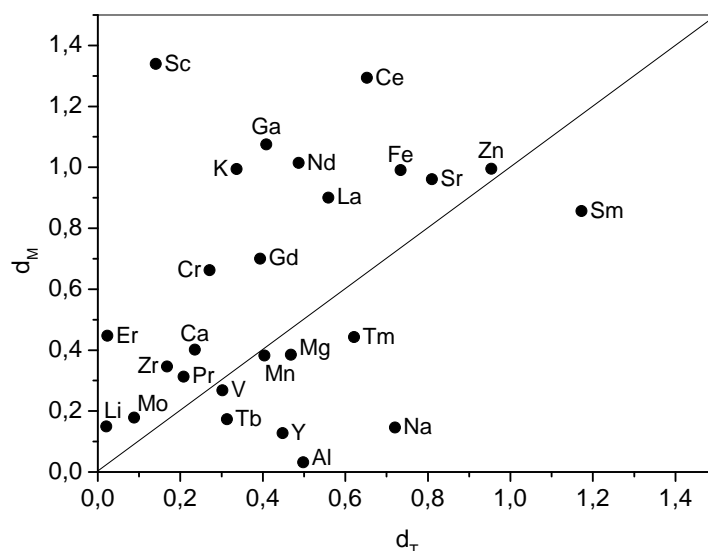


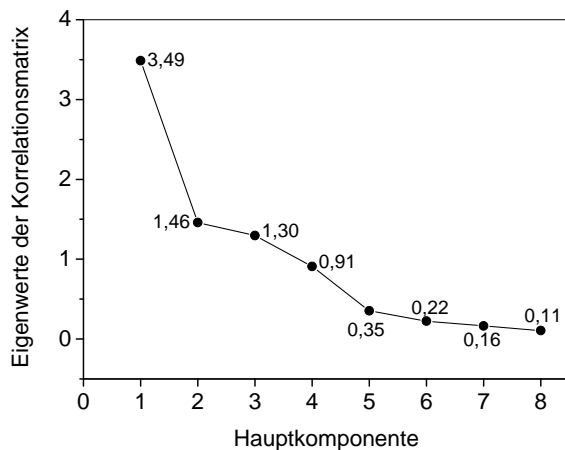
Abbildung 9.23 – Die Länge der Dreiecksseite d_M , welche die Metallabhängigkeit des Promotoreffektes bemisst, ist gegen die Länge der Seite d_T aufgetragen, welche die Trägerabhängigkeit zum Ausdruck bringt. Punkte unterhalb der Diagonalen beschreiben Promotoren, deren Effekt überwiegend vom Trägermaterial beeinflusst wird.

von Lithiumzusätzen nur unwesentlich vom Katalysatorsystem beeinflusst wird, zeigt Natrium eine deutliche Trägerabhängigkeit und Kalium eine starke Abhängigkeit vom eingesetzten Aktivmetall.

Obwohl in vielen Fällen die Träger- und Metallabhängigkeit mit der Stärke der promotierenden oder inhibierenden Wirkung zunimmt, fallen auch einige Gegenbeispiele auf: Vor allem Mangan, das für alle drei Systeme zu den stärksten Promotoren gehört, zeigt sich in seiner Wirkung nur wenig abhängig vom gewählten Katalysator-System.

Hauptkomponentenanalyse

Studentisierung und Anzahl an Hauptkomponenten Neben den Längen der Dreiecksseiten und den gemittelten Umsätzen, welche die Schwerpunkte der einzelnen Dreiecke beschreiben, wurden als physikalische Eigenschaften das Ionenpotential, der Ionenradius und die Elektronegativität für die Hauptkomponentenanalyse hinzugezogen. Die Daten wurden erneut studentisiert; die gemittelten Umsätze bei hoher und geringer Promotorbeladung, $U(B)$ und $U(B')$, wurden gemeinsam studentisiert, um die Information über den Zusammenhang zwischen Beladung und erzieltm Umsatz nicht zu verlieren.



PC	Anteil der Varianz	Kumulativ
1	43,6 %	43,6 %
2	18,2 %	61,8 %
3	16,2 %	78,1 %
4	11,4 %	89,4 %
5	4,4 %	93,8 %
6	2,8 %	96,6 %
7	2,1 %	98,7 %
8	1,3 %	100,0 %

Abbildung 9.24 – Ellenbogendiagramm zur Schätzung der Anzahl an erforderlichen Hauptkomponenten. Die Eigenwerte der Korrelationsmatrix ist gegen die Nummer der jeweiligen Hauptkomponente aufgetragen. Die Tabelle zeigt die absolute und kummulative Varianz an, welche durch die jeweilige Hauptkomponente erklärt wird.

Um die Anzahl an benötigten Hauptkomponenten zu schätzen, wurde das in Abb. 9.24 gezeigte Ellenbogendiagramm erstellt. Es wurden vier Hauptkomponenten berücksichtigt, da der vierten Hauptkomponente eine klare Bedeutung zukommt, wie weiter unten noch gezeigt werden wird. Somit wurden knapp 90 % der Gesamtvarianz des Datensatzes erfasst.

PC 1 gegen PC 2 Die ersten beiden Hauptkomponenten erklären bereits mehr als 60 % der vorgefundenen Varianz im Datensatz. In Abb. 9.25 sind das Ladungsdiagramm und das Streudiagramm abgebildet. Die erste Hauptkomponente beschreibt vor allem das Ionenpotential und den Ionenradius, sowie die erzielten Umsätze und damit die Promotoreffekte für hohe Beladungen an Additiv. Die zweite Hauptkomponente beschreibt zu großen Anteilen die Metall- und Systemabhängigkeit der Promotor-Effekte und wird hierbei durch die ersten Hauptkomponente ergänzt. Zudem werden die Katalyse-Ergebnisse für hohe Additiv-Beladungen teilweise auch von der zweiten Hauptkomponente beschrieben. Die Promotoreffekte für geringe Mengen an Additiv gehen nur im geringen Umfang in das Diagramm ein; auch der Trägereinfluss wird nur im Ansatz beschrieben. Die Bedeutung der Elektronegativität spiegelt sich in beiden Hauptkomponenten wider.

In grober Näherung beschreibt die erste Hauptkomponente den Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften der Promotoren und den gemittelten Umsätzen, welche von den entsprechenden Katalysatoren erzielt werden: Große Ionenradien und

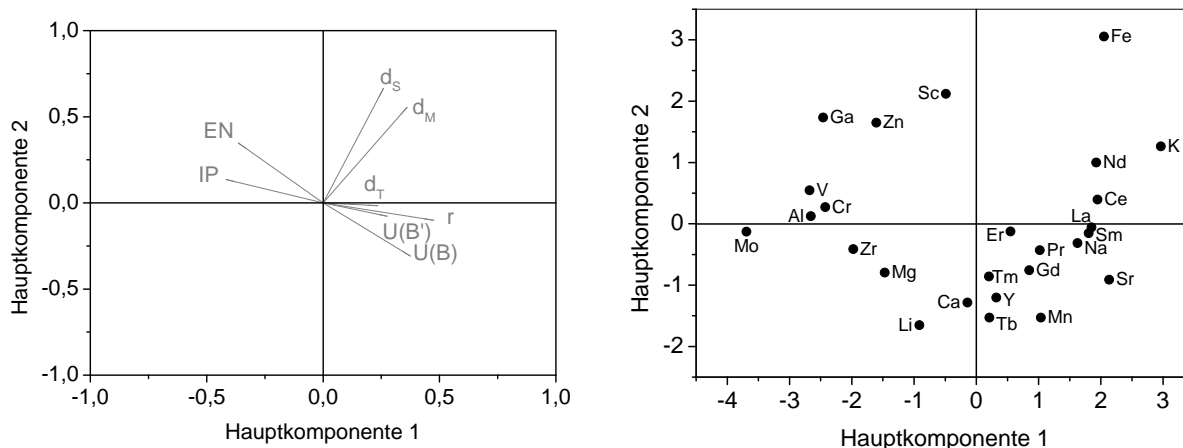


Abbildung 9.25 – Das Ladungsdiagramm (links) bildet die Orientierung der ursprünglichen Achsen im Koordinatensystem der ersten und zweiten Hauptkomponente ab. Das Streudiagramm (rechts) zeigt die Projektionen der einzelnen Datenpunkte in das neue Koordinatensystem an.

niedrige Ionenpotentiale begünstigen die promotierenden Eigenschaften eines Additivs, während eine hohe Elektronegativität vornehmlich zu unterdurchschnittlichen Resultaten führt. Die zweite Hauptkomponente beschreibt eine grobe Korrelation zwischen Metall- und Systemabhängigkeit: Unterscheiden sich die promotierenden Eigenschaften für Nickel-Katalysatoren bei Variation des Trägers stark, so wird allgemein auch ein großer Unterschied zwischen den Systemen Nickel-Aluminiumoxid und Cobalt-Aluminiumoxid beobachtet. Entsprechende Korrelationen mit der Trägerabhängigkeit sind dagegen nicht evident.

Für die Datenpunkte im Streudiagramm ergeben sich somit folgende Zusammenhänge: Die Datenpunkte für Additive mit überdurchschnittlichem Ionenradius und Promotoreneffekt finden sich vornehmlich im rechten Abschnitt des Streudiagramms, während starke Abhängigkeiten vom Trägermaterial und dem Katalysatorsystem eine Verschiebung in den oberen Abschnitt bewirken.

Mit Ausnahme von Cer und Neodym sind die Datenpunkte der mit seltenen Erden dotierten Katalysatoren im zweiten Quadranten angesiedelt; die Promotoren-Effekte sind demnach zumindest grob vergleichbar, was den Erwartungen entspricht. Scandium, welches sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich von den Lanthanoiden unterscheidet, ist erwartungsgemäß als Ausreißer zu erkennen. Dagegen scheinen Mangan, Natrium und Strontium den seltenen Erden hinsichtlich der promotierenden Eigenschaften ähnlich zu sein.

Große Unterschiede treten bei den Alkalimetallen auf, während zwischen Magnesium und Calcium eine grobe Ähnlichkeit besteht. Ähnlichkeiten bestehen zudem zwischen Aluminium, den frühen Elementen der ersten Übergangsmetall-Reihe und Molybdän, während das Eisen eine Sonderrolle innezuhaben scheint.

Die Analyse der höheren Hauptkomponenten führte zu keiner sinnvollen Interpretation der Ergebnisse, weswegen sie hier nicht weiter diskutiert werden sollen.

Interpretation

Die ersten beiden Hauptkomponenten zeigen eine Korrelation der Promotoreigenschaften mit der Elektronegativität und dem Ionenpotential aus, welche allerdings nur für einen Teil der Daten besteht. Abb. 9.26 zeigt den gefundenen, linearen Zusammenhang zwischen dem über alle drei Systeme gemittelten Umsatz $U(B)$ und der Elektronegativität der Additive. Neben einigen Seltenerdmetallen werden Aluminium, Chrom und Vanadium durch diese Näherung gut beschrieben.

Qualitativ wird durch die Näherung eine Abnahme der promotierenden Wirkung mit steigender Elektronegativität des Additivs beschrieben. Tatsächlich geht aus dem Dia-

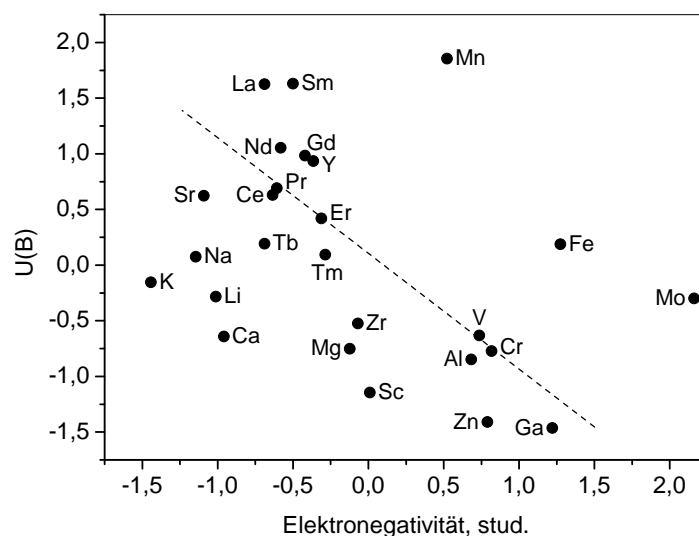


Abbildung 9.26 – Die studentisierten Umsätze für die Katalysatoren mit hoher Promotor-Beladung, gemittelt über die drei Systeme, ist gegen die studentisierte Elektronegativität aufgetragen. Die gestrichelte Gerade zeigt die lineare Korrelation zwischen diesen Größen an, welche durch die Hauptkomponentenanalyse gefunden wurde.

gramm hervor, dass überdurchschnittliche Promotoren – mit Ausnahme des Eisens und Mangans – nur unter Metallen mit einer unterdurchschnittlichen Elektronegativität¹ zu finden sind.

Bei der Sabatier-Reaktion handelt es sich um einen energischen Reduktionsprozess; metallische Zusätze mit hoher Elektronegativität könnten die Elektronendichte am Aktivmetall senken und die Reduktion erschweren. In diesem Fall wäre die Elektronegativität jedoch nur eine grobe Hilfsgröße, um diesen Zusammenhang zu beschreiben. Viel eher ist es die Lewis-Acidität, welche dann mit den promotierenden Eigenschaften einiger Additive in Zusammenhang stehen könnte. Dies könnte auch erklären, weshalb ein Teil der gefundenen Inhibitoren eine deutlich erhöhte Selektivität zu Kohlenstoffmonooxid bewirkt. Auch die stark inhibierende Wirkung von Bor auf Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren (vgl. Abschn. 9.1 ab Seite 196) ergibt sich zwanglos aus dieser Vermutung.

Die Datenpunkte für Mangan, Eisen und Molybdän liegen fernab der Geraden, belegen jedoch obige Aussage: Mangan und Eisen können leicht in die zweiwertige Stufe reduziert werden, wodurch die Lewis-Acidität gesenkt und der positive Einfluss auf die Aktivität erhöht wird. Umgekehrt liegt Molybdän wahrscheinlich in einer höheren Oxidationsstufe vor und kann vermutlich Elektronendichte von den aktiven Zentren abziehen; Molybdän wirkt allenfalls als schwacher Promotor und tritt bisweilen gar als Inhibitor auf.

Um den Zusammenhang zwischen Lewis-Acidität und Promotoreffekt experimentell zu bestätigen, könnten reduzierbare, lewissaure Additive unter variablen Aktivierungsbedingungen hinsichtlich ihrer promotierenden Eigenschaften weiter untersucht werden. Durch eine energische Reduktion – sei sie durch eine höhere Temperatur oder ein stärkeres Reduktionsmittel verwirklicht – könnte beispielsweise Gallium(III)- zu Gallium(I)-oxid reduziert werden; wird die Aktivität des Katalysators gegenüber entsprechenden Kontrollsystemen erhöht, so wäre jene Hypothese bestätigt. Auch Chrom, Vanadium, Indium und Molybdän könnten für diese Versuche geeignet sein.

Aus Abb. 9.26 geht zudem hervor, dass dieser Zusammenhang für einige Elemente nicht gelten kann. Insbesondere lassen sich die von Alkali- und Erdalkalizusätzen hervorgerufenen Effekte schwerlich über die Lewis-Acidität begründen. Die Manipulation der elektronischen Eigenschaften der aktiven Zentren ist allerdings nicht der einzige Mechanismus für die Beschreibung von Promotoreinflüssen. So könnten elektronische Promotoren über anderweitige Effekte Einfluss auf die Katalysator-Aktivität nehmen.

¹bezogen auf den Mittelwert der Elektronegativität aller hier getesteten Metalle

An dieser Stelle wird eine Schwäche der multivariaten Datenanalyse im Allgemeinen deutlich: Die entsprechenden Methoden wurden dafür geschaffen, Muster in Datensätzen zu erkennen. Hieraus erwächst die Gefahr, die Daten zu überinterpretieren und falsche Zusammenhänge abzuleiten, weswegen die oben vorgeschlagenen Experimente dringend durchzuführen sind.

Klassifizierung der Promotoren durch hierarchische Clusteranalyse

Um die Abhängigkeit der Promotoreffekte von Aktivmetall und Trägermaterial mit den physikalischen Eigenschaften der Additive vergleichen zu können, wurden vier Hauptkomponenten benötigt. Um die Datenpunkte der Additive im vierdimensionalen Raum auf Ähnlichkeit zu prüfen, wurde eine hierarchische Clusteranalyse durchgeführt: Basierend auf den Abständen im Raum werden die Datenpunkte nach Ähnlichkeit sortiert und fortwährend zu immer größeren Gruppen zusammengefasst.

Das Dendrogramm der Ähnlichkeitsanalyse ist in Abb. 9.27 gezeigt. Mit zunehmendem Abstand zwischen den Datengruppen wächst die Größe der einzelnen Gruppen, bis schließlich alle Additive zu einer einzigen Gruppe zusammengefasst werden. Die Aufgabe besteht darin, einen Abstand zwischen den Datenpunkten zu definieren, ab dem der Gruppierungsprozess unterbrochen werden soll.

Da die Lanthanoide ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften zeigen, und in den Katalyseversuchen zumindest grob vergleichbare Einflüsse auf die Aktivität zeigten, wäre die Distanz, ab der alle Lanthanoide in einer Gruppe vereinigt sind, eine gute Orientierung. Setzt man den Schnitt an dieser Stelle, so erhält man lediglich drei Gruppen an Additiven: Hierbei bilden Eisen und Kalium jeweils für sich eine Gruppe, während die Lanthanoide mit allen übrigen Additiven zu einem großen Cluster zusammengefasst werden. Wesentlicher Grund hierfür ist der Datenpunkt des Terbiums, welcher erst sehr spät mit denen der übrigen seltenen Erden zusammengefasst wird.

Betrachtet man Terbium als Ausreißer und verzichtet auf dessen Eingliederung in die Gruppe der Lanthanoide, so kann der Schnitt deutlich früher gesetzt werden. Neben Kalium, Eisen und den Lanthanoiden werden dann zwei weitere Gruppen erhalten: Die Elemente Zirkonium bis Calcium werden in eine Gruppe zusammengefasst, welche neben Terbium auch Lithium und Calcium enthält. Die letzte Gruppe bestätigt die Ähnlichkeit von Aluminium mit Gallium und Scandium, zudem gehören Chrom und Molybdän sowie Vanadium und Zink dieser Gruppe an.

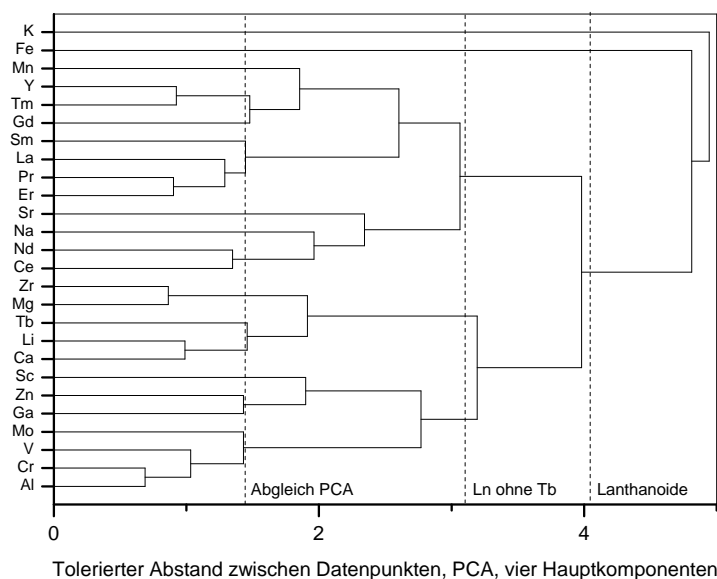


Abbildung 9.27 – Dendrogramm der hierarchischen Clusteranalyse, basierend auf den Ergebnissen der zweiten PCA. Die Datenpunkte werden – basierend auf den zwischen ihnen liegenden Abständen – zu immer größeren Clustern zusammengefasst. Mögliche Gruppeneinteilungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

Auch diese Einteilung erscheint wenig befriedigend. So sprechen einige Katalysedaten gegen eine Gleichstellung von Natrium und Strontium mit den Seltenerdmetallen. Aber auch zwischen Scandium, Gallium und Aluminium werden in den Katalyseergebnissen deutliche Unterschiede bei den drei verschiedenen Katalysatoren festgestellt, weswegen diese Aufteilung weiterhin zu gob ausfällt.

Dagegen scheint es unter einem großzügig geschätzten Fehlerspielraum zulässig, eine Ähnlichkeit zwischen Molybdän, Chrom, Aluminium und Vanadium hinsichtlich ihrer promotierenden Eigenschaften zu akzeptieren und diese Additive in eine Gruppe zusammenzufassen. Daraus folgt eine Gruppierung von Gallium und Zink, welche beide für Nickelkatalysatoren starke Inhibitoren, für Cobalt-Aluminiumoxid dagegen neutrale Zusätze darstellen. Scandium wird – wie erwartet – nicht mit den Lanthanoiden zusammengefasst; der Datenpunkt liegt isoliert im untersuchten Raum. Calcium und Lithium bilden eine Gruppe, eine Zusammenfassung mit Magnesium würde jedoch erst bei größerer Distanz erfolgen. Terbium soll als Ausreißer betrachtet werden.

Die Seltenerdmetalle Cer und Neodym bilden einen eigenen Cluster, der in einiger Entfernung zu den anderen Lanthanoiden liegt. Für Cer ließe sich diese Sonderstellung

über dessen Redoxeigenschaften erklären, für Neodym trifft dies jedoch nicht zu. Die Datenpunkte für Natrium und Strontium liegen in deutlicher Entfernung zu den übrigen Gruppen; Samarium, Lanthan, Erbium und Praseodym bilden gemeinsam eine Gruppe, gleiches gilt für Yttrium, Thulium und Gadolinium. Mangan wird in seinen Eigenschaften als eigenständiges Additiv beurteilt, die Ähnlichkeit zu den Lanthanoiden scheint nur schwach ausgeprägt.

Insgesamt bestätigt die Clusteranalyse einige Erwartungen, vor allem in Hinblick auf die Lanthanoide: Während Yttrium, welches dem Lanthan ähnlich ist, in eine Gruppe mit anderen Seltenerdmetallen eingeordnet wird, kann Scandium weder den Lanthanoiden, noch Aluminium oder Gallium näher zugeordnet werden. Cer, Neodym und vor allem Terbium nehmen gemäß der Clusteranalyse eine Sonderstellung unter den Seltenerdmetallen ein, welche im Falle des Cers und bedingt des Terbioms über die vierwertige Oxidationsstufe während der Calcinierung begründet werden kann.

Spätestens das Ergebnis der Cluster-Analyse wirft Fragen nach der Aussagekraft und Zuverlässigkeit der Versuchsergebnisse auf, welche im folgenden Unterkapitel diskutiert werden sollen.

9.2.6 Diskussion der Katalysedaten und der Auswertungsverfahren

Möglichkeiten und Grenzen

Das Ziel der hier beschriebenen Versuche bestand darin, die Effekte verschiedener Zusätze auf die Aktivität vier verschiedener Katalysator-Systeme vergleichend gegenüber zu stellen. Durch Studientisieren der Versuchsdaten und Methoden der multivariaten Datenanalyse konnten Informationen über die Abhängigkeit der Promotor-Effekte von Aktivmetall und Trägermaterial gewonnen werden. Zudem konnten grobe Korrelationen zwischen den promotierenden und den physikalischen Eigenschaften der Additive aufgedeckt werden. Darüber hinaus gelang eine grobe Einteilung der Additive in verschiedene Gruppen; ein Gros der seltenen Erden wurden hierbei in eine Gruppe zusammengefasst, was mit chemischen Überlegungen konform geht und das Vorgehen selbst verifiziert.

Dennoch müssen manche Befunde angezweifelt oder als schwer interpretierbar hingenommen werden. Zudem wurden während der Durchführung der Experimente einige Schwächen des Konzepts erkannt, welche an dieser Stelle besprochen werden sollen.

Präparation durch Kapillarimprägnierung

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde der Kapillarimprägnierung gegenüber der Diffusionsimprägnierung der Vorzug gewährt, da sie als zuverlässigere Methode angesehen wurde. Dieser Eindruck konnte anhand der Versuchsergebnisse nicht bestätigt werden; viel eher brachte der Wechsel der Präparationsmethode einige Nachteile mit sich:

- Durch das limitierte Lösungsvolumen musste die Imprägnierung in zwei Schritten erfolgen, was den logistischen Aufwand erhöhte und Fehlern zusätzlichen Spielraum gewährte.
- Trotz zweier Imprägnierschritte wurde die Präparation in einigen Fällen durch die Löslichkeitsgrenze verschiedener Salze erschwert. So konnte Barium nicht in die Versuche mit aufgenommen werden, da Bariumnitrat nach Zugabe des Nickelnitrats ausgefällt wurde.
- Die direkte Anhängigkeit der Beladung von der Konzentration der Lösung erhöht den präparativen Aufwand und die Fehleranfälligkeit gegenüber der Diffusionsimprägnierung.

Aus diesem Grund empfiehlt sich die Diffusionsimprägnierung als Präparationsmethode für ausgedehnte Screening-Versuche. Um ausgewählte Ergebnisse zu verifizieren, bieten sich dann andere Syntheseverfahren an. Im Rahmen dieser Folgeversuche sollten zudem die Präparationsbedingungen und die Promotor-Beladungen im größeren Umfang variiert werden.

Vorbereitung und Auswertung der Datensätze

Die Methoden der multivariaten Datenanalyse erfordern zumeist – und wie hier praktiziert – eine Aufbereitung des zu analysierenden Datensatzes. Dieser Schritt kann das Ergebnis der Datenanalyse erheblich beeinflussen. Obwohl die hier eingesetzten Methoden nach bestem Wissen angewendet wurden, können fachliche Mängel in der Auswertung nicht ausgeschlossen werden. Bei der multivariaten Datenanalyse handelt es sich um ein eigenständiges, wissenschaftliches Gebiet, und eine Einarbeitung in diese Materie konnte nur in Grundzügen erfolgen.

9.2.7 Ausreißer im Datenmaterial

Obwohl die Versuche mit großer Sorgfalt durchgeführt wurden, eröffneten die große Zahl an zu präparierenden Katalysatoren, der hohe Versuchsaufwand und die katalytischen Untersuchungen einer Vielzahl von Proben einigen Raum für verschiedene Fehler, von denen einige in Tab. 9.3 beschrieben sind.

Aus zeitlichen Gründen waren die Kapazitäten für Wiederholungsversuche limitiert und wurden für die Wiederholung von Experimenten aufgewandt, deren Ergebnisse im Sinne der in Tab. 9.3 beschriebenen Fehlerquellen Zweifel aufgeworfen hatten. Ein Vergleich der fraglichen Messergebnisse mit den Wiederholungsmessungen ist in Abb. 9.28 veranschaulicht: Die im ersten Versuch erzielten Umsätze sind gegen die der Wiederholungsversuche aufgetragen. Datenpunkte nahe der Diagonalen beschreiben Experimente, welche mit hoher Genauigkeit reproduziert werden konnten.

Größere Probleme treten bei Dotierungen mit Erdalkalimetallen auf, zumindest im Falle der Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren: Im ersten Versuch wurde für geringe Mengen Magnesium eine inhibierende Wirkung festgestellt, während eine größere Menge die katalytische Aktivität nicht nachweislich beeinflusste. Die Ergebnisse der Wiederholungsversuche beschreiben Magnesium dagegen als guten Promotor, wenn es in hoher Beladung eingesetzt wird. Dagegen konnte die promotierende Wirkung von Strontium in höherer Beladung nicht reproduziert werden, während die Versuche in Abschn. 9.1 gezeigt hatten, dass Strontium nur in geringer Menge die katalytische Aktivität positiv beeinflusst. Diese widersprüchlichen Ergebnisse deuten möglicherweise auf eine kritische Abhängigkeit der

Tabelle 9.3 – Mögliche Fehler und deren Folgen für die Katalyse-Ergebnisse.

Fehler	Effekt
Präparate oder Imprägnierlösungen werden bei zweitem Imprägnierschritt vertauscht, ohne Verwechslung des Additives	Effekt des Additives ist von Beladung unabhängig und repräsentiert den Mittelwert
ein Katalysator mit gleicher Promotorenbeladung wird zweimal in den Reaktor eingebaut	Effekt des Additives ist von Beladung unabhängig und repräsentiert nur einen der beiden Fälle
Präparate mit verschiedenen Promotoren werden bei Imprägnierung oder beim Katalysetest vertauscht	falsche Ergebnisse

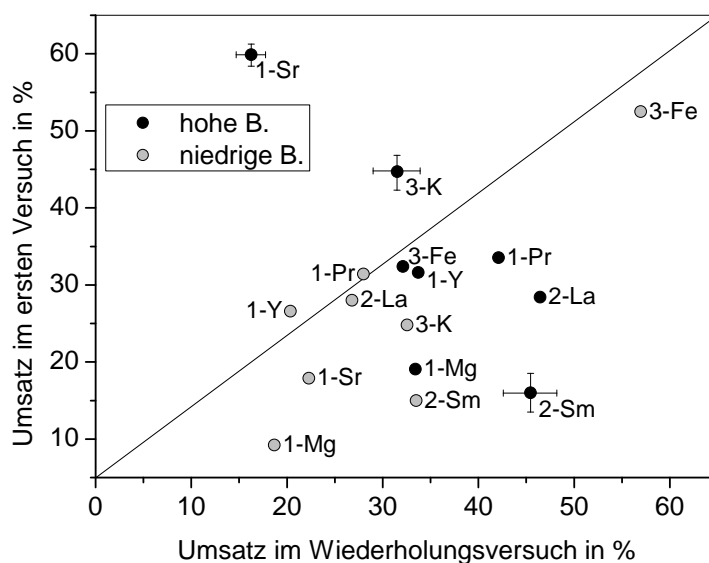


Abbildung 9.28 – Wiederholungsmessungen zu ausgewählten Katalysatoren: Die Umsätze, die im Wiederholungsversuch erzielt wurden, sind gegen die des ersten Versuches aufgetragen. Punkte abseits der Diagonalen bringen deutliche Abweichungen zwischen den beiden Messungen zum Ausdruck. Die Zufallsstreuung aller drei Grundsysteme ist als $2s$ -Fehler eingezeichnet. 1: Ni/Al₂O₃, 2: Ni/HDK®, 3: Co/Al₂O₃.

Promotor-Effekte von den Präparationsparametern hin.

Durch die gezielten Wiederholungsversuche konnten einige fragwürdige Resultate falsifiziert und korrigiert werden. Dies spricht für eine zuverlässige Funktionsweise des Parallelreaktorsystems, zumal die falschen Messergebnisse größtenteils auf Fehler während der Präparation oder der Befüllung der Reaktoren zurückgeführt werden können. Aufgrund der geringen Anzahl an Wiederholungsversuchen ist jedoch davon auszugehen, dass der gesamte Datensatz noch fehlerhafte Messergebnisse beinhaltet. So sollten vor allem potentielle Ausreißer, die während der Diskussion der Katalyseergebnisse diskutiert wurden, durch Wiederholungsversuche geprüft werden.

9.2.8 Inhibitoreinflüsse bei höheren Temperaturen

Grundgedanke und Beschreibung der Experimente

Aus Abb. 9.16 war bereits der negative Einfluss mancher Inhibitoren auf die Selektivität hervorgegangen. Als Nebenprodukt fällt dabei ausschließlich Kohlenstoffmonooxid an, welches im Falle aktiver Katalysatoren nur in Spuren gebildet wird.

Angesichts der niedrigen Reaktionstemperatur von unter 300 °C könnte Kohlenmonoxid als ein Katalysatorgift auftreten. In diesem Fall würden Zusätze, welche die Methan-Selektivität herabsetzen, zugleich als Inhibitoren wirken. Um diese These zu prüfen, wurden mit Inhibitoren dotierte Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen hinsichtlich ihrer Aktivität in der Sabatier-Reaktion untersucht. Mit steigender Temperatur sollte Kohlenstoffmonoxid leichter zu Methan reduziert werden können, und die inhibierende Wirkung sollte entsprechend abgeschwächt werden.

In Abb. 9.29 ist die Selektivität für alle hier betrachteten, dotierten Katalysatoren gegen den jeweils erzielten Umsatz aufgetragen. Bei dem System Nickel auf Hochdispenser Kieselsäure bewirken Natrium, Zink und Gallium einen besonders starken Rückgang an Aktivität und Selektivität; auch mit Cobalt als Aktivmetall zeigt Gallium diese Wirkung. Bei Nickel-Aluminiumoxid treten Zink, Gallium und Kalium als die Selektivität senkende Inhibitoren auf; diese Zusätze wirken neutral bis stark promotierend, wenn Nickel durch Cobalt ersetzt wird, weswegen die entsprechenden Cobalt-Katalysatoren ebenfalls untersucht wurden; dieses System wird jedoch von Scandium in seiner Aktivität und Methan-Selektivität beeinträchtigt. Der mit Eisen dotierte Nickel-Katalysator wurde als Referenz in die Versuchsreihe aufgenommen, ebenso die nicht dotierten Grundsysteme Cobalt und Nickel auf Aluminiumoxid.

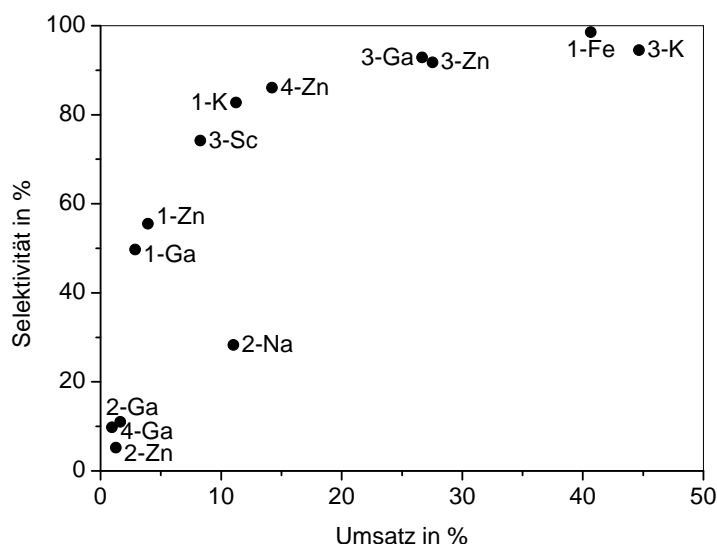


Abbildung 9.29 – Die Selektivität der hier betrachteten Katalysatoren ist gegen ihre Umsätze aufgetragen (290 °C), vgl. Abb. 9.16. 1: Ni/Al₂O₃, 2: Ni/HDK®, 3: Co/Al₂O₃, 4: Co/HDK®.

Die Katalyseversuche wurden in einem Temperaturbereich von 320–400 °C durchgeführt, der mit Schritten von 20 K in Richtung zunehmender Temperatur durchschritten wurde. Die übrigen Reaktionsparameter blieben unverändert. An die Messungen bei 400 °C schloss sich eine erneute, finale Messung der Umsätze bei 320 °C an.

Nickel auf Aluminiumoxid

Die Temperatur-Umsatzkurven der Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren sowie die temperaturabhängigen Methan-Selektivitäten sind in Abb. 9.30 vergleichend gegenübergestellt. Bei 380 °C erreichen alle Katalysatoren den gemäß thermodynamischen Berechnungen höchstmöglichen Umsatz. Bereits bei 360 °C erreichen alle Kontakte einen Umsatz von über 80 %, mit Ausnahme des Gallium-dotierten Präparats. Im Vergleich zum Referenzkatalysator fällt das Zink-dotierte System durch einen energischen Anstieg der Aktivität mit steigender Temperatur auf. Kalium dagegen zeigt ab 320 °C kaum noch inhibierende Wirkung, und das Präparat unterscheidet sich in seinen katalytischen Eigenschaften wenig vom Vergleichssystem.

Dieses Bild steht in deutlichem Einklang mit den beobachteten Methan-Selektivitäten, welche für alle mit Inhibitoren dotierten Präparate mit steigender Temperatur zunimmt

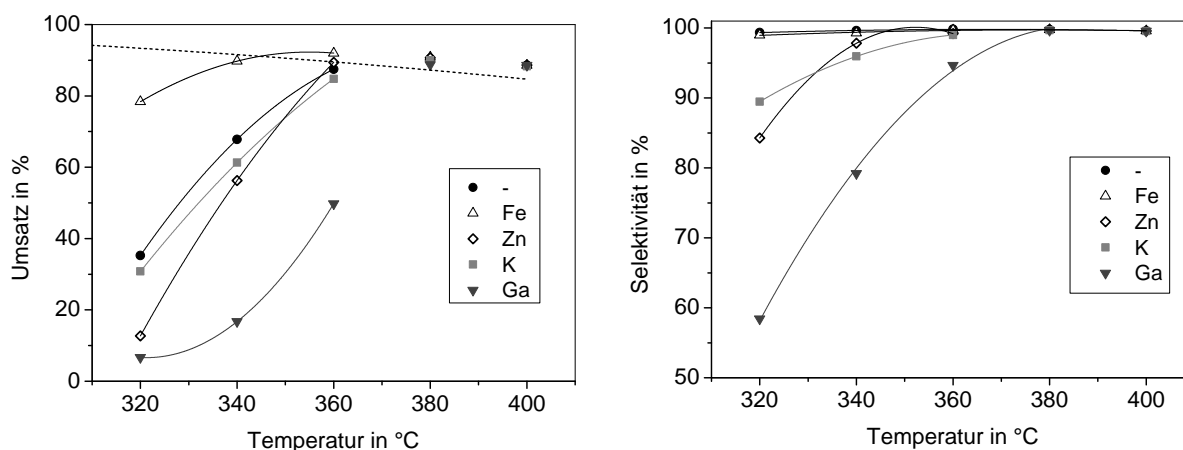


Abbildung 9.30 – Das linke Diagramm zeigt die Umsätze der Nickelkatalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur. Die Datenpunkte für Umsätze unterhalb des maximal möglichen Umsatzes (gestrichelte Linie) sind als Polynome zweiten Grades verdeutlicht. Das rechte Diagramm bildet die temperaturabhängige Methan-Selektivität dieser Katalysatoren ab.

Bedingungen: Parallelreaktor, 20 % CO₂ in Wasserstoff, 50 l/g, Aktivierung bei 450 °C, 75 mg Katalysator in 1000 mg Korund (100–300 µm).

und ab 360–380 °C keinen Unterschied zum Vergleichssystem erkennen lässt. Als stärkster Inhibitor zeigt das Gallium-haltige Präparat auch die geringste Selektivität. Dabei steigt die Selektivität mit abnehmender, die Aktivität dagegen mit zunehmender Steigung.

Der Einfluss des Zinks auf die Selektivität erscheint weniger gravierend; diese liegt bei 340 °C bereits über 95 %, und die Aktivität entspricht grob der des Vergleichssystems. Mit promotierenden Mengen Eisen wird weder eine Temperaturabhängigkeit der Selektivität beobachtet, noch besteht ein Unterschied zur Selektivität des Vergleichskatalysators.

Aus den Versuchsergebnissen lässt sich grob schätzen, dass eine Selektivität von unter etwa 90 % zu einem erheblichen Aktivitätseinbruch führt.

Cobalt auf Aluminiumoxid

Im Gegensatz zu den Nickel-basierten Systemen fällt es bei den Cobalt-Katalysatoren erheblich schwerer, die durch Inhibitoren verursachten Aktivitätsverluste durch Erhöhen der Temperatur zu kompensieren. Dies wird anhand Abb. 9.31 deutlich, welches die erzielten Umsätze der Methan-Selektivität bei verschiedenen Temperaturen gegenüberstellt. Der höchstmögliche Umsatz wird nur von drei Präparaten erreicht, und das erst bei 400 °C.

Im Gegensatz zum Nickel-System bewirkt Gallium bei Cobalt-Aluminiumoxid einen Anstieg der Aktivität. Zudem zeigt dieses Präparat die höchste Selektivität der hier besprochenen Cobalt-Katalysatoren. Im Einklang mit den bisherigen Beobachtungen steht zudem der Befund, dass Scandium als Inhibitor auch die Selektivität herabsetzt. Zink bewirkt eine geringfügig erhöhte Selektivität, ohne die Aktivität nachweislich zu beeinflussen. Kalium, das bei 290 °C noch als starker Promotor wirkte, zeigt bei 320 °C kaum noch Wirkung, und die Temperatur-Umsatzkurve des betroffenen Präparats flacht stärker ab als die Kurven der anderen Präparate. Auch dies lässt sich über die Methan-Selektivität erklären, welche – gegensätzlich zu den anderen Kontakten – mit der Temperatur nur unwesentlich zunimmt.

Der nicht dotierte Cobalt-Katalysator zeigt eine geringere Selektivität als sein Nickel-basiertes Gegenstück. Dies könnte erklären, warum Inhibitoren, welche die Selektivität weiter senken, auch bei hohen Temperaturen weiterhin eine deutliche Wirkung entfalten. Insgesamt decken sich die Beobachtungen zu den Cobalt-Katalysatoren mit den Befunden der Nickel-Aluminiumoxid-Systeme.

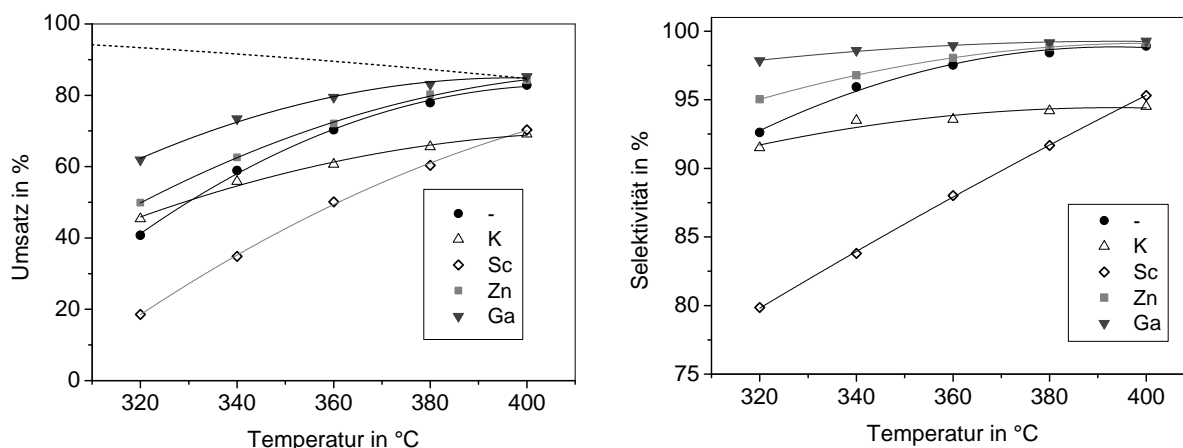


Abbildung 9.31 – Das linke Diagramm zeigt die Umsätze der Cobalt-Katalysatoren in Abhängigkeit der Temperatur. Die Datenpunkte für Umsätze unterhalb des maximal möglichen Umsatzes (gestrichelte Linie) sind als Polynome zweiten Grades verdeutlicht. Das rechte Diagramm bildet die temperaturabhängige Methan-Selektivität dieser Katalysatoren ab.

Veränderung von Aktivität und Selektivität

Nachdem die Messungen bei 400 °C abgeschlossen waren, wurde die Temperatur wieder auf 320 °C gesenkt, um die abschließenden Messungen durchzuführen. Hierdurch sollte festgestellt werden, ob sich die katalytischen Eigenschaften der Präparate durch den Betrieb bei erhöhten Temperaturen bereits signifikant verändert hatten. In Abb. 9.32 sind im linken Diagramm die Umsätze nach dem Temperaturprogramm gegen die Werte der ersten Messung aufgetragen. Das rechte Diagramm zeigt diesen Vergleich für die Methan-Selektivität.

Liegt ein Datenpunkt auf der Diagonalen, so haben sich Aktivität oder Selektivität durch die Katalyseversuche nicht verändert. Tatsächlich trifft dies auf die meisten der untersuchten Präparate in guter Näherung zu, darunter auch die beiden nicht dotierten Vergleichskatalysatoren. Eine signifikante Abnahme von Umsatz und Aktivität wird nur für den Kalium-dotierten Cobaltkatalysatoren beobachtet.

Bei den Nickel-Katalysatoren verliert Gallium weitgehend seine inhibierende Wirkung, während Zink nun gar als schwacher Promotor erscheint; in beiden Fällen erreicht die ursprünglich niedrige Selektivität nun einen Wert von über 95 %. Eine Erklärung hierfür könnte in Veränderungen der Oberflächenstruktur oder chemische Reaktionen, durch die erhöhte Temperatur oder die Methanisierung induziert, zu finden sein. Eine andere Überle-

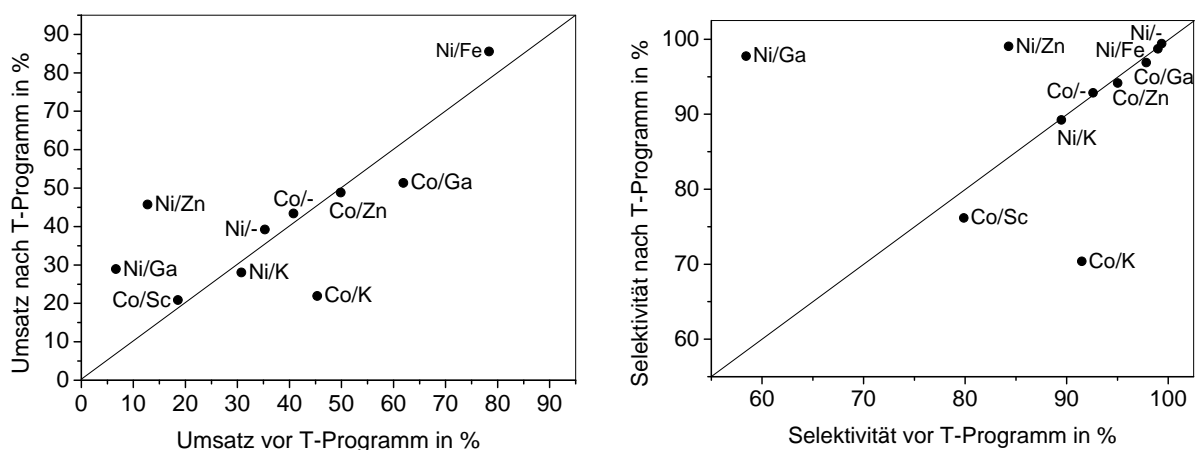


Abbildung 9.32 – Die Umsätze (links) und Selektivitäten (rechts) bei 320 °C nach Durchlaufen des Temperaturprogrammes sind gegen die Werte vor Beginn des Temperaturprogramms aufgetragen. Punkte nahe der Diagonalen repräsentieren Katalysatoren, deren katalytische Eigenschaften während des vollständigen Messprogrammes unverändert blieben.

gung lässt sich auf Basis der Wassergas-Shift-Reaktion formulieren: Der als Nebenprodukt entstehende Wasserdampf könnte gemäß Gl. 9.6 die Konzentration an schädlichem Kohlenmonoxid zurückdrängen:



In diesem Fall würde die Inhibitorwirkung nicht in erster Linie durch eine erhöhte Temperatur, sondern durch einen höheren Gehalt an Wasserdampf abgeschwächt. Diese These wäre experimentell leicht zu überprüfen: Der mit Zink oder Gallium dotierte Nickel-Aluminiumoxid-Katalysator wird wie oben beschrieben vermessen; nach Abschluss der Wiederholungsmessung bei 320 °C wird der Wasserdampf mit Inertgas aus dem Katalysatorbett gespült. Wird die Methanisierung anschließend fortgesetzt, so sollte wieder eine geringe Aktivität und eine verringerte Selektivität beobachtet werden.

HDK® als Trägermaterial

Die Versuche mit Nickel- und Cobalt-Aluminiumoxid-Katalysatoren hatten einen deutlichen Beleg für die These aufgestellt, einige der gefundenen Inhibitoren würden durch Senken der Methan-Selektivität die Aktivität der Katalysatoren reduzieren. Die Versuche mit HDK®-basierten Katalysatoren sollten die experimentellen Befunde untermauern;

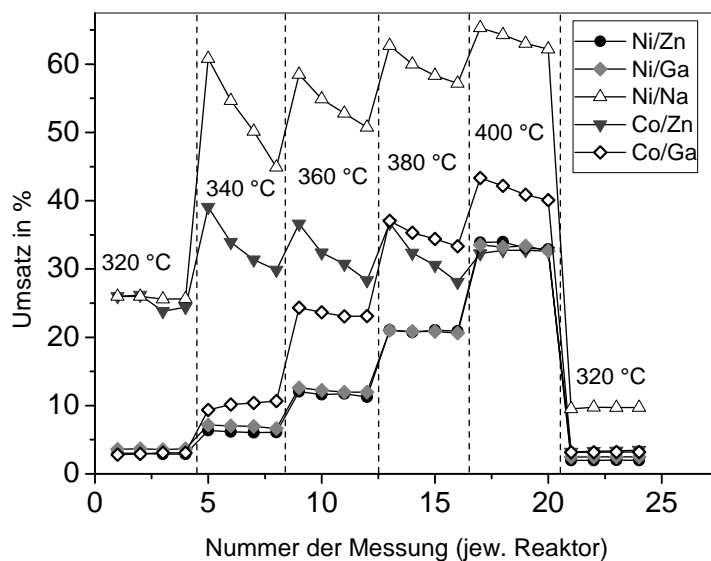


Abbildung 9.33 – Gezeigt sind die Einzelmessungen des Umsatzes für HDK®-basierte Katalysatoren bei den verschiedenen Messtemperaturen. Zwischen zwei Messungen des gleichen Katalysators vergehen etwa 80 min.

tatsächlich schob sich jedoch hier ein anderer Effekt in den Vordergrund, der in Abb. 9.33 veranschaulicht ist.

Gezeigt sind die Einzelmessungen der Umsätze in den Bereichen konstanter Temperatur. Nur bei Katalysatoren geringer Aktivität sind die Umsätze in diesen Bereichen konstant. Präparate, welche in jedem Temperaturbereich zunächst höhere Umsätze erzielen, verlieren innerhalb kurzer Zeit beträchtlich an Aktivität: Zwischen zwei Messungen am gleichen Präparat liegen etwa 80 Minuten. Die Desaktivierung ist irreversibel, wie die abschließende Wiederholungsmessung bei 320 °C zeigt.

Der Grad der Desaktivierung scheint insbesondere vom Umsatz und weniger von der Temperatur abhängig zu sein: Während die beiden aktivsten Präparate bereits bei 340 °C erheblich und fortwährend an Aktivität verlieren, zeigt der Gallium-dotierte Kontakt nur einen schwachen Rückgang der Aktivität; bei den anderen beiden Präparaten tritt keine Veränderung des Umsatzes mit der Zeit bei konstanter Temperatur auf. Dies deutet auf die hohe Wasserdampfkonzentration als Ursache des Desaktivierungsprozesses hin.

Diese Vermutung wird durch Abb. 9.34 bekräftigt, in welcher die Selektivität der Katalysatoren gegen die Temperatur aufgetragen ist. Erneut ist festzustellen, dass die nur schwach aktiven Katalysatoren zugleich eine geringe Selektivität erzielen; Kohlenmonoxid bildet in diesem Fall das Hauptprodukt. Aus diesem Grund ist nicht nur der Umsatz, sondern

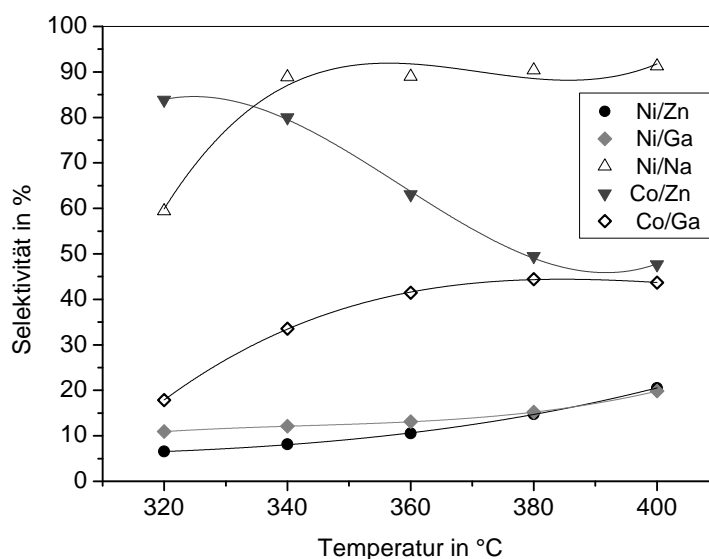


Abbildung 9.34 – Die Methan-Selektivität der HDK®-basierten Katalysatoren ist gegen die Temperatur aufgetragen. Die Datenpunkte sind durch Polynome dritten Grades genähert.

auch der Verbrauch an Wasserstoff gering, da nur ein Äquivalent an Wasserstoff umgesetzt wird. Entsprechend gering ist die Konzentration an Wasserdampf im Katalysatorbett, und die Desaktivierung wird verlangsamt oder gar unterbunden.

Aufgrund der teilweise raschen Desaktivierung sollen die Katalysedaten nicht weiter diskutiert werden. Ob HDK® gewinnbringend als Trägermaterial für die Sabatier-Reaktion eingesetzt werden kann, scheint angesichts dieser Ergebnisse fraglich.

9.2.9 Ausblick

Aktivmetalle und Trägermaterialien

Nickel und Cobalt zeigen in der Sabatier-Reaktion grob vergleichbare Resultate, wobei Cobalt-Katalysatoren geringfügig aktiver sind, während Nickel durch eine leicht erhöhte Methan-Selektivität ebenfalls Vorteile bietet. Die Aktivität beider Metalle kann durch Promotoren erheblich gesteigert werden. Wegen dieser Ähnlichkeit scheint es in ökonomischer Hinsicht fragwürdig, Cobalt-Katalysatoren in der Sabatier-Reaktion einsetzen zu wollen. Nach akademischem Standpunkt könnte der Reiz an Cobalt-Katalysatoren sicherlich in ihrer Ähnlichkeit zu den Nickelkontakten bestehen.

HDK® erscheint als Trägermaterial wenig geeignet, da sie unter harschen, aber realen

Bedingungen gegenüber dem entstehenden Wasserdampf nicht beständig ist. Auch wenn dieser Nachteil möglicherweise durch entsprechende Additive umgangen werden könnte, stellt sich die Frage nach den Vorteilen gegenüber robusteren Trägermaterialien.

Variation der Präparationsbedingungen

Die größte Schwäche der hier besprochenen Experimente wurde bereits unter Abschn. 9.2.6 diskutiert: Der Einfluss und vor allem das Wechselspiel zwischen Metall- und Promotorbeladung konnte nur unzureichend beleuchtet werden, und wichtige Parameter, allen voran die Calcinierungs- und Aktivierungsbedingungen, konnten nicht untersucht werden.

Ferner stellt sich die Frage, ob die Ergebnisse auf Verfahren wie die Co-Fällung übertragen werden können, um hoch beladene, mit Promotoren dotierte Katalysatoren herzustellen. Hier stellt sich die Frage nach geeigneten Fällungsverfahren und -bedingungen, während sich die Schwierigkeit erhöht, den Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Promotor-Eigenschaften experimentell zu erfassen.

Für weitere Versuche gilt es in jedem Fall, die Anzahl der zu betrachtenden Promotoren deutlich zu senken, um den experimentellen Umfang zu beschränken. Bei der Auswahl an zu untersuchenden Additiven können die Ergebnisse der Clusteranalyse hilfreich sein.

Mangan als Ersatz für Seltenerdmetalle

Mangan hat sich für alle hier untersuchten Katalysator-Systeme als starker Promotor erwiesen. Die gleichzeitige Auswertung der Katalysedaten und der physikalischen Eigenschaften haben zudem eine Ähnlichkeit zwischen Mangan und Seltenerdmetallen aufgezeigt, welche durch eine in Abb. 9.27 dargestellte Cluster-Analyse bestätigt wurde.

Die promotierende Wirkung verschiedener Lanthanoide in der Sabatier-Reaktion wird für zahlreiche Katalysator-Systeme beschrieben, was auch Edelmetallkatalysatoren mit einschließt. Ein lohnenswertes Forschungsziel könnte nun aus der Frage erwachsen, ob die teuren Seltenerdmetalle nicht grundsätzlich durch preiswertes Mangan ersetzt werden können.

Kombination von Promotoren

Wie die Versuchsergebnisse gezeigt haben, kann die Aktivität eines Katalysators durch geeignete Promotoren drastisch erhöht werden. Nun stellt sich die Frage, ob die Kom-

bination mehrerer Promotoren durch synergetische Effekte zu noch stärkeren Effekten führt. Da sich aus der Vielzahl der gefundenen Promotoren eine Fülle an Möglichkeiten für Kombinationen ergibt, sollten auch hier die Ergebnisse der Clusteranalyse berücksichtigt werden.

Durch Vorversuche sollte zunächst geprüft werden, ob die Kombination von Additiven, die als einander ähnlich befunden wurden, in den jeweiligen Clustern sinnvoll ist. So könnte vor allem die Anzahl an zu untersuchenden Seltenerdmetallen erheblich reduziert werden. Freilich lassen Kombinationen von Zusätzen aus unterschiedlichen Clustern den größeren Erfolg erhoffen. In dieser Hinsicht ist vor allem Eisen als interessanter Promotor zu nennen, da dieser sich in seinen Eigenschaften deutlich von den übrigen Additiven zu unterscheiden scheint. Gleiches gilt für Kalium, das trotz seiner schwach inhibierenden Wirkung in Kombination mit verschiedenen Promotoren eine positive Wirkung entfalten könnte.

Mit Hilfe eines evolutionsstrategischen Ansatzes könnten Katalysatoren mit hoher Niedrigtemperaturaktivität und Langzeitstabilität entwickelt werden: Indem Promotoren zufällig kombiniert und die Präparationsbedingungen variiert werden, könnten durch Selektion nach den beiden genannten Kriterien ökonomisch hoch relevante Katalysator-Systeme für die Methanisierungsreaktion gefunden werden.

9.2.10 Zusammenfassung

Der Einfluss zahlreicher metallischer Additive auf die Aktivität vierer verschiedener Katalysatorsysteme wurde untersucht; hierbei kamen Nickel und Cobalt als Aktivkomponenten, sowie γ -Aluminiumoxid und HDK® als Träger zum Einsatz. Mit Hilfe multivariater Datenanalyse wurde nach Korrelationen zwischen den Katalyse-Ergebnissen und den physikalischen Eigenschaften der Zusätze gesucht. Zudem erfolgte eine grobe Klassifizierung der Additive mittels einer Ähnlichkeitsanalyse.

Unter den Grundsystemen erzielte Cobalt auf Aluminiumoxid die höchsten Umsätze; die Aktivität kann insbesondere durch Dotieren mit Eisen oder Kalium deutlich erhöht werden. Die stärksten Promotor-Effekte wurden allerdings für das nickelbasierte Gegenstück gefunden. Die Aktivität von Nickel-HDK®-Katalysatoren kann ebenfalls mittels geeigneter Zusätze erhöht werden, während für Cobalt auf HDK® nur schwache Promotoren gefunden wurden.

Vermutlich entfalten Metallionen mit hoher Lewis-Acidität generell eine inhibierende

Wirkung, während basische Zusätze nicht zwingend die Aktivität erhöhen. Einige Inhibitoren senken zudem die Methanselektivität, wodurch vermehrt Kohlenstoffmonooxid gebildet wird. Bei erhöhten Temperaturen wird der negative Einfluss der Selektivität zusammen mit der inhibierenden Wirkung zunehmend zurückgedrängt; dies lässt vermuten, dass Kohlenmonooxid bei moderaten Temperaturen von unter 300 °C ein Katalysatorgift darstellt.

HDK® erscheint als Trägermaterial für die Sabatier-Reaktion wenig geeignet, da dieser Träger bei Temperaturen über 300 °C eine starke Empfindlichkeit gegenüber hohen Wasserdampfkonzentrationen zeigt, was dem Einsatz unter realen Bedingungen entgegen steht.

Nickel auf Aluminiumoxid wurde als das aussichtsreichste der hier untersuchten Systeme bestätigt. Neben Mangan bewirken vor allem Seltenerdmetalle eine drastische Erhöhung der Aktivität.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Hintergrund, Motivation und Beschreibung des Projektes

Die Methanisierung von Kohlenstoffdioxid (Sabatier-Reaktion) gilt als aussichtsreiche Technologie für die chemische Speicherung überschüssigen elektrischen Stroms aus erneuerbaren Energien: Die Überschussenergie soll durch Wasser-Elektrolyse in Wasserstoff gewandelt werden, welcher mit Kohlenstoffdioxid aus Kraftwerksabgasen oder vergleichbaren Quellen zu Methan umgesetzt wird. Das Methan kann in das europaweite Erdgasnetz eingespeist werden. Dieses Konzept beantwortet somit nicht nur dringende Fragen des deutschlandweiten Umstiegs auf erneuerbare Energien, sondern bietet auch eine Möglichkeit, die Emissionen an klimaschädlichem Kohlendioxid nachhaltig zu senken.

Für eine großtechnische Umsetzung dieses Verfahrens müssen die Verlustraten der einzelnen Teilschritte möglichst gering gehalten werden. Diese Arbeit befasst sich mit der Präparation effizienter Nickel-Trägerkatalysatoren für die Sabatier-Reaktion, welche zudem eine ausgeprägte Stabilität gegenüber den harschen Prozessbedingungen aufweisen, welche sich aus der hohen Exothermie der Methanisierungsreaktion ergeben.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde auf Konzepte der Parallelsynthese heterogener Katalysatoren im Einklang mit Methoden der statistischen Versuchsplanung (*DoE*) und der multivariaten Datenanalyse zurückgegriffen. Die Präparation der Katalysatoren erfolgte über verschiedene Imprägniertechniken, kontrollierte Fällung (Deposition Precipitation) und Co-Fällung. Die Katalyse-Versuche wurden mit einem Mehrfachreaktor-System durchgeführt; für weitergehende Untersuchungen wurde ein Einzelreaktor eingesetzt.

Nickel-Trägerkatalysatoren und -Vollkatalysatoren

Die Präparation von Nickel-Trägerkatalysatoren durch verschiedene Imprägnierverfahren führte trotz Metallbeladungen von über 20 Ma.-% zu mäßig aktiven Katalysatoren. Während sich der Imprägniervorgang als robust gegenüber Parameter-Variationen erwies, zeigten Experimente zu den Calcinierungsbedingungen ein erhebliches Optimierungspotential auf: Insbesondere führt eine lange Calcinierungsdauer zu einer deutlichen Steigerung der Aktivität. Gleiches gilt für Präparate, welche durch kontrollierte Fällung erhalten worden waren.

Durch Co-Fällung präparierte Vollkatalysatoren mit 40-50 Ma.-% Nickel zeigten in der Sabatier-Reaktion eine deutlich höhere Aktivität als die niedriger beladenen Trägerkatalysatoren. Die einzelnen Arbeitsschritte – Fällung, Alterung und Calcinierung – wurden voneinander getrennt mittels statistischer Versuchsplanung untersucht. Es wurden zahlreiche Wechselwirkungseffekte zwischen den einzelnen Versuchsparametern beobachtet, welche eine planmäßige Studie dieses Verfahrens erschweren und die Komplexität dieser Präparationsmethode begründen.

Aufgrund der hohen Exothermie der Sabatier-Reaktion wurden die Präparate für die Methanisierungsversuche stets verdünnt eingesetzt. Versuche mit niedrig beladenen, unverdünnten Katalysatoren zeigten, dass die Menge an Aktivmetall im Reaktor von elementarer Bedeutung für den erzielten Umsatz ist, während die Metallbeladung als intrinsische Eigenschaft des Katalysators nur eine geringe Rolle zu spielen scheint.

Eisen und Mangan als Promotoren für Nickelkatalysatoren

In geringen Mengen erhöhen Eisenzusätze die Aktivität und die thermische Stabilität von Nickelkatalysatoren, während hohe Eisenanteile eine inhibierende Wirkung zeigen. Möglicherweise fördert Eisen die Bildung einer stark an der Metalloberfläche adsorbierenden Kohlenstoffspezies, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Grad erhöht werden kann; in zu hoher Konzentration würde diese Spezies jedoch als Katalysatorgift wirken. Ob Eisen unter Reaktionsbedingungen in metallischer Form vorliegt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Eine noch höhere Steigerung der Aktivität kann mit Mangan als Promotor erzielt werden. Die Calcinierungs- und Aktivierungsbedingungen sind für eine hohe Aktivität kritisch und gehen starke Wechselwirkungen ein; im Allgemeinen führen milde Calcinierungs- und

Aktivierungsbedingungen zu einer höheren Aktivität.

Promotoren für Nickel- und Cobalt-Trägerkatalysatoren

Cobalt-Trägerkatalysatoren zeigten in den Katalyseversuchen eine ähnliche Aktivität wie die nickelbasierten Systeme. Versuche, beide Aktivmetalle miteinander zu kombinieren, führten zu mäßig aktiven Katalysatoren. Die Ähnlichkeit zwischen Nickel und Cobalt in der Sabatier-Reaktion wurde jedoch für ein vergleichendes Promotoren-Screening genutzt, in welchem auch die Trägermaterialien γ -Aluminiumoxid und HDK® miteinander verglichen wurden.

Seltenerdmetalle erwiesen sich für alle vier Systeme als starke Promotoren und zeigten in dieser Eigenschaft deutliche Ähnlichkeit zum Mangan. Eisen tritt vor allem bei Cobalt-Katalysatoren als starker Promotor in Erscheinung, dessen Wirkung jedoch erheblich vom verwendeten Trägermaterial abhängt: Auf HDK® ist der Zusatz von Eisen für beide Aktivmetalle wirkungslos.

Während Promotoren die Selektivität des Katalysators nur unwesentlich beeinflussen, bewirken einige Inhibitoren eine vermehrte Bildung von Kohlenmonooxid. Höhere Reaktionstemperaturen bewirken jedoch eine Zunahme der Methanselectivität und zugleich eine Schwächung der inhibierenden Eigenschaften; manche Inhibitoren wirken bei erhöhten Temperaturen gar promotierend. Dies legt nahe, dass Kohlenmonooxid bei milden Temperaturen von unter 300 °C als Katalysatorgift in Erscheinung tritt.

Ausblick

Charakterisierung und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

Versuche zur temperaturprogrammierten Reduktion von Nickelkatalysatoren mit Aluminiumoxid als Träger bestätigten die Bildung von Nickel-Aluminiumoxid-Mischphasen, deren Natur und Reduzierbarkeit erheblich von den Calcinierungsbedingungen abhängt. Weiterführende Untersuchungen durch Chemisorptionsmessungen und röntgenographische Analysen könnten dieses Bild vervollständigen, wenngleich die Charakterisierung dieser Systeme durch die hohen Metallbeladungen wesentlich erschwert wird.

Hinsichtlich der durchgeführten Parameter-Studien könnte eine Charakterisierung der Präparate zu weiteren Erkenntnissen führen, wie ein niedrig beladenes System mit hoher

Aktivität zu präparieren ist. Die Charakterisierungsdaten könnten zusammen mit den Katalyseergebnissen im Sinne der Versuchsplanung und der multivariaten Datenanalyse ausgewertet werden, um Korrelationen zwischen den physikalischen und katalytischen Eigenschaften der Kontakte aufzudecken.

Eine weitere Fragebestellung besteht in der Wirkungsweise promotierender Mengen Eisen und Mangan. Um die unter Reaktionsbedingungen vorliegende Oxidationsstufe dieser Metalle zu bestimmen, könnten neben TPR-Messungen EPR-spektroskopische Untersuchungen zielführend sein. In diesem Zusammenhang wäre auch die Charakterisierung von Ausbauproben hilfreich, was jedoch eine Überarbeitung des Reaktorkonzepts erforderlich macht.

Mechanistische Untersuchungen an unterschiedlichen Katalysator-Systemen

Im Falle der Nickel-Eisen-Katalysatoren fanden sich Hinweise, dass der Promotor die Selektivität beeinflusst und dies eine erhöhte Aktivität nach sich zieht: Durch Bildung einer Kohlenstoffspezies, welche auf der Metalloberfläche stark adsorbiert wird, könnte die Konzentration an methanisierbaren Zwischenstufen auf der Metalloberfläche erhöht werden. Um diese These zu prüfen, wären Versuche zur *in situ*-IR-Spektroskopie hilfreich, um die gebildeten Oberflächenspezies bestimmen zu können. Neben den Nickel-Eisen-Systemen wären auch Cobalt-Katalysatoren und diverse mit Inhibitoren versehene Kontakte interessante Gegenstände derartiger Untersuchungen.

Mangan als Ersatz für Seltenerdmetall-Promotoren

Mangan erwies sich nicht nur für Nickel-Aluminiumoxid-Systeme als starker Promotor, sondern erhöhte auch die Aktivität von Cobaltkatalysatoren und HDK®-basierten Systemen. In dieser Hinsicht wies Mangan eine deutliche Ähnlichkeit zu einigen Seltenerdmetallen auf. Da Lanthanoide für zahlreiche Katalysator-Systeme als effektive Promotoren beschrieben werden – nicht zuletzt Edelmetallkatalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien – besteht eine lohnenswerte Fragestellung darin, ob die teuren Seltenerdmetalle nicht durch Mangan ersetzt werden können.

Entwicklung promotierter Nickelkatalysatoren durch stochastische Optimierungsverfahren

Die Aktivität niedrig beladener (10 Ma.-%) Nickel-Trägerkatalysatoren konnte durch Zusatz von Promotoren um mehr als das Dreifache erhöht werden. Ein aussichtsreicher Ansatz besteht demzufolge in der Kombination mehrerer Promotoren. Hierfür bietet sich – aus Ermangelung mechanistischer Kenntnisse – ein evolutionsstrategischer Ansatz an. Während die Ähnlichkeitsanalyse der Ergebnisse des Promotoren-Screenings Aufschluss über brauchbare Promotor-Kombinationen gibt, wird eine wesentliche Herausforderung in der Definition der Optimierungskriterien liegen.

Teil III

Experimenteller Teil und Anhang

11 Experimenteller Teil

11.1 Präparationsmethoden: Allgemeine Arbeitsvorschriften

Grundsätzliches

Beladung

Die Beladung beschreibt den Massenanteil der betrachteten Aktivkomponente m_C an der Gesamtmasse des Katalysators m_K nach erfolgter Aktivierung. Für ein System bestehend aus Trägermaterial und einer Aktivkomponente ergibt sich die Beladung B zu

$$B = \frac{m_C}{m_K} = \frac{m_C}{m_T + m_C} \quad (11.1)$$

, mit m_T als Masse des Trägermaterials. Für Katalysatoren, welche neben einer Aktivkomponente noch weitere Aktivmetalle oder Promotoren enthalten (Träger und n Komponenten), wird Gl. 11.1 zu

$$B_C = \frac{m_C}{m_K} = \frac{m_C}{m_T + \sum_{c=1}^n m_c} \quad (11.2)$$

. Gibt man für die Präparation die Gesamtmasse des Katalysators m_K vor, so lassen sich die Massen der einzelnen Komponenten sowie die Trägermasse leicht berechnen:

$$m_C = B_C m_K; \quad m_T = m_K - \sum_{c=1}^n m_c \quad (11.3)$$

Soll jedoch von einer bestimmten Masse an Träger ausgegangen werden, so kann Gl. 11.1 nach m_C aufgelöst werden, sofern der Katalysator nur aus Träger und einer Aktivkomponente bestehen soll:

$$m_C = \frac{m_T}{\frac{1}{B} - 1} \quad (11.4)$$

Auf Systeme mit mehreren Komponenten ist Gl. 11.4 nicht anwendbar. Generell ist folgender Rechenweg von Vorteil: Da eine Beladungen nichts anderes ist als Massenanteil w_C der betrachteten Komponente am gesamten Katalysator, kann über die vorgegebenen Beladungen der Massenanteil des Trägers w_T berechnet werden:

$$w_C = B_C; \quad w_T = 1 - \sum_{c=1}^n w_c \quad (11.5)$$

Aus den Massenanteilen sind die einzelnen Massen über die eingesetzte Masse an Träger direkt zugänglich:

$$m_C = \frac{w_C}{w_T} m_T \quad (11.6)$$

Zudem kann die Masse des Katalysators leicht berechnet werden:

$$m_K = \frac{m_T}{w_T} \quad (11.7)$$

Die Aktivkomponente gelangt auf das Trägermaterial, indem eine entsprechende Ausgangsverbindung – zumeist ein Metallnitrat – auf den Träger abgeschieden wird und anschließend durch Calcinierung in ihre oxidische Form überführt wird; diese wird während der Aktivierung in die Aktivkomponente umgewandelt.

Die benötigte Masse an Vorläufer m_V ist aus der Masse an Aktivkomponente m_C und den molaren Massen beider Spezies, M_V und M_C , zugänglich:

$$m_V = m_C \frac{M_V}{M_C} \quad (11.8)$$

Von allen Katalysatoren wurden nach dem Calcinieren eine Korngrößenfraktion von 100 – 300 μm durch Sieben gewonnen, welche für die katalytischen Tests herangezogen wurde.

Kapillarimprägnierung

Imprägniervorgang

Der pulverförmige (100 – 300 μm) Träger wurde über Nacht bei 120 °C getrocknet. Anschließend wurden Stammlösungen (5 ml) der erforderlichen Metallsalze präpariert, deren

Konzentration wie folgt berechnet wurde:

$$c_V = \frac{1}{V_P \left(\frac{1}{B} - 1\right)} \frac{M_V}{M_M} \quad (11.9)$$

Hierbei steht c_V für die Konzentration des Vorläufers in der Imprägnierlösung (g/ml), V_P für das Porenvolumen des Trägers (ml/g, f. Wasser), M_M für die molare Masse des Metalls sowie M_V für die molare Masse des Vorläufers in g/mol und B für die Beladung.

Der Träger wurde in einem Schnappdeckelglas vorgelegt und die Hälfte des berechneten Volumens an Salzlösung auf den Träger pipettiert (manuelle Pipette der Fa. Eppendorf). Mittels eines Reagenzglas-Schüttlers (*ReaxControl*, Fa. Heidolph) und durch Klopfen des Glases gegen einen Korkring wurde das Präparat bis zur Trockne durchmischt und die zweite Hälfte der Lösung hinzupipettiert. Nach gründlichem Durchmischen wurden die Präparate verschlossen 30 min stehen gelassen und anschließend im Trockenschrank bei vorgegebener Temperatur getrocknet und unter den jeweils angegebenen Bedingungen calciniert.

Da die Beladung durch das Porenvolumen des Trägers limitiert wird, musste die Kapillarimprägnierung zumeist in mehreren Stufen erfolgen, um höhere Beladungen erzielen zu können.

Bestimmung des Porenvolumens

1 g des bei 120 °C getrockneten Trägermaterials wurde schrittweise mit je 100 µl gesättigter Kaliumpermanganat-Lösung versetzt und der befeuchtete Träger wie oben beschrieben mit der Lösung intensiv vermengt. Nachdem ein Großteil des Trägers violett verfärbt war, wurde die Menge an zugegebener Permanganatlösung schrittweise bis auf 10 µl reduziert. Die Zugabe der Lösung wurde beendet, nach dem alle Körnchen des Trägermaterials violett verfärbt waren. Dies war nur durch einen geringfügigen Überschuss an Lösung zu erreichen (etwa 20 µl), weswegen das Präparat stets leicht angefeuchtet war.

Die ermittelten Porenvolumen P_V für alle in dieser Arbeit beschriebenen Trägermaterialien sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Trägermaterial	P_V in ml/g
γ -Al ₂ O ₃	0,72
δ -Al ₂ O ₃	0,81
HDK®	1,20

Diffusionsimprägnierung

Die Diffusionsimprägnierung wurde mit Hilfe eines Plattformschüttlers (Unimax 1010 der Fa. Heidolph), der mittels einer Silikon-Heizmatte (Fa. Isotherm) beheizt werden konnte, durchgeführt.

Das über Nacht bei 120 °C getrocknete Trägermaterial wurde in einer Porzellanschale vorgelegt. Die abgewogenen Metallsalze werden in 5 ml entionisiertem Wasser pro Gramm Trägermaterial aufgelöst und die Lösung zu dem Träger in der Porzellanschale gegeben. Die Suspension wird auf dem beheizbaren Plattformschüttler bei 120 rpm und 70 °C bis zur Trockne eingedampft. Anschließend wird das Präparat bei vorgegebener Temperatur im Trockenschrank über Nacht getrocknet und unter den jeweils angegebenen Bedingungen calciniert.

Tauchimprägnierung

Fällungsimprägnierung

Co-Fällung

Für die Co-Fällung wurde ein Titrator ((Metronohm 736 GP der Fa. Titrimo) eingesetzt, welcher mit basischen Lösungen Natriumhydroxid und -carbonat beschickt wurde. In einen Schikanenkolben wurde Wasser vorgelegt und die Lösung der zu fällenden Salze mittels einer Spritzenpumpe mit konstanter Geschwindigkeit eingetragen. Mittels des Titrators erfolgt die Fällung bei konstantem pH-Wert.

11.2 Präparation der beschriebenen Katalysatoren

Nickel-Katalysatoren

Präparation des Vergleichskatalysators *BEN*

Bei dem Vergleichskatalysator *BEN* handelt es sich um ein Nickel-Aluminiumoxid-System, das durch Co-Fällung präpariert wurde. Für 1,5 g Katalysator wurden 3,722 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 5,514 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml entionisiertem Wasser aufgelöst. Die Salzlösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 6 ml/min in einen Schikanenkolben (250 ml), in dem zuvor 150 ml entionisiertem Wasser vorgelegt worden waren, dosiert. Der pH-Wert der Lösung wurde fortwährend überwacht und mit Hilfe eines Titrators konstant auf einen Wert von 7,8 belassen. Als Lauge diente eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid (1,5 mol/l) und Natriumcarbonat (0,5 mol/l).

Nach erfolgter Fällung wurde die Suspension für zwei Stunden bei 60 °C unter Konvektion gealtert und anschließend unter vermindertem Druck filtriert. Das Präzipitat wurde dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet.

Versuchsplan Kapillarimprägnierung

Die Beladung von 24 Ma.-% wurde in einer Hälfte der Versuche durch drei, in der anderen Hälfte durch vier Imprägnierschritte realisiert. Es wurden zwei Stammlösungen (je 25 ml) an Nickel(II)-nitrat-hexahydrat bereitet: Die für drei Imprägnierschritte enthielt 14,819 g Nickelnitrat, die für vier Imprägnierschritte 11,114 g. Beide Stammlösungen wurden geteilt und jeweils einer Hälfte wenige Tropfen rauchender Salpetersäure zugesetzt, um einen pH-Wert von 2 einzustellen. Die Zunahme des Lösungsvolumens wurde als vernachlässigbar angesehen.

Die Imprägnierung erfolgte wie in Abschn. 11.1 beschrieben. Es wurden jeweils 1,50 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt, die mit 1,2 μl Salzlösung versetzt wurden.

Die Calcinierung wurde wie folgt durchgeführt: Mit einer Heizrate von 5 K/min wurden 120 °C erreicht und für 1 h konstant gehalten, ehe die Temperatur mit einer Rate von 6 K/min auf 450 °C erhöht und für 3 h konstant gehalten wurde.

Nickel-Eisen-Katalysatoren

Versuchsplan zur Kapillarimprägnierung

Die Katalysatoren wurden mittels Kapillarimprägnierung hergestellt. Als Vorläufer dienten Nickel(II)-nitrat-hexahydrat und Eisen(III)-nitrat-nonahydrat, als Träger dienten jeweils 1,50 g γ -Aluminiumoxid. Die Einwaagen für die Stammlösungen (jeweils 25 ml) sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Beladung Nickel in Ma.-%	Beladung Eisen in Ma.-%	$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ in g	$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ in g
20	5	12,324	4,372
15	10	9,139	8,813
16	4	9,340	3,303
12	8	6,950	6,691

Die Imprägnierung verlief in drei Schritten, bei dem das Präparat jeweils mit 1,32 ml der entsprechenden Stammlösung imprägniert wurde. Nach jedem Imprägnierschritt erfolgte entweder eine Trocknung bei 180 °C über Nacht im Trockenschrank oder eine Calciniierung, die unten näher beschrieben wird. Bei der Hälfte der Versuche wurde die Standzeit zwischen Imprägnierung und Trocknung auf 6 h ausgedehnt.

Die Calciniierung wurde wie folgt durchgeführt: Mit einer Heizrate von 5 K/min wurden 120 °C erreicht und für 1 h konstant gehalten, ehe die Temperatur mit einer Rate von 6 K/min auf 450 °C erhöht und für 3 h konstant gehalten wurde.

Optimierungsversuche

Die Katalysatoren wurden wie oben beschrieben durch Kapillarimprägnierung präpariert, wobei als Zwischenschritt stets eine Calciniierung erfolgte und auf eine längere Standzeit vor der Trocknung verzichtet wurde. Folgende Tabelle fasst die Einwaagen an Metallsalzen für die Stammlösungen (jeweils 10 ml) zusammen:

11 Experimenteller Teil

Versuch	Beladung Nickel in Ma.-%	Beladung Eisen in Ma.-%	$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ in g	$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ in g
ZP-1	15,8	6,8	3,763	2,008
Opt-1	23	3	5,798	0,912
Opt-2	27	3	7,156	0,938
Opt-3	31	2	8,631	0,634
Opt-4	30	5	8,512	1,623
Opt-5	25	0	6,257	0

Nickel-Mangan-Katalysatoren

Vorversuche

Die Präparate wurden durch Diffusionsimprägnierung hergestellt. Als Trägermaterial wurde jeweils 1 g γ -Aluminiumoxid eingesetzt. Die Metallbeladungen und die Einwaagen an Nickel(II)-nitrat-hexahydrat und Mangan(III)-nitrat-tetrahydrat sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Ni:Mn	Beladung Nickel in Ma.-%	Beladung Mangan in Ma.-%	Masse Nickelnitrat in mg	Masse Mangannitrat in mg
nur Ni	15	0	898	0
2:1	10	5	593	271
1:1	7,5	7,5	443	409
1:2	5	10	294	547
nur Mn	0	15	0	828

Nach erfolgter Imprägnierung und Trocknung bei 120 °C wurden die Präparate calciniert: Mit einer Heizrate von 3,5 K/min wurden 120 °C erreicht und für 1 h konstant gehalten, ehe die Temperatur mit einer Rate von 2,5 K/min auf 350 °C erhöht und für 3 h konstant gehalten wurde.

Versuchsplan Imprägnierung I und II

Die Katalysatoren wurden durch Diffusionsimprägnierung hergestellt (s. Abschn. 11.1). Die Imprägnierung erfolgte bei der Hälfte der Versuche in zwei, bei der anderen Hälfte in drei Stufen. Als Trägermaterial wurde jeweils 1 g γ -Aluminiumoxid eingesetzt. Die Metallbeladungen und die Einwaagen an Nickel(II)-nitrat-hexahydrat und Mangan(III)-nitrat-tetrahydrat pro Imprägnierstufe sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

B(Ni); B(Mn) in Ma.-%	Stufen	m(Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O); m(Mn(NO ₃) ₃ · 4 H ₂ O) f. Schritt 1 und 2, jew., in mg	m(Mn(NO ₃) ₃ · 4 H ₂ O) f. Schritt 3, in mg
22,5; 2,5	2	804; 77	-
18,75; 6,25	2	661; 195	-
22,5; 2,5	3	804; 0	153
18,75; 6,25	3	661; 0	389

Bei der Hälfte der Katalysatoren wurde das Trägermaterial (1 g) vor der Imprägnierung 20 min in 2 ml entionisiertem Wasser aufgeschlämmt, ehe die Imprägnierlösung zugesetzt und die Präparation wie oben beschrieben fortgeführt wurde.

Nach erfolgter Imprägnierung und Trocknung bei 120 °C wurden die Präparate calciniert: Mit einer Heizrate von 3,5 K/min wurden 120 °C erreicht und für 1 h konstant gehalten, ehe die Temperatur mit einer Rate von 2,5 K/min auf 350 °C erhöht und für 3 h konstant gehalten wurde. Bei acht der sechzehn Versuche erfolgte die Calciniierung bei 450 °C mit gleicher Heizrate und Dauer.

Nickel-Cobalt-Katalysatoren

Vorversuche

Die Präparate wurden durch Diffusionsimprägnierung hergestellt. Als Trägermaterial wurde jeweils 1 g γ -Aluminiumoxid eingesetzt. Die Metallbeladungen und die Einwaagen an Nickel(II)-nitrat-hexahydrat und Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Ni:Co	Beladung Nickel in Ma.-%	Beladung Cobalt in Ma.-%	Masse Nickelnitrat in mg	Masse Cobaltnitrat in mg
nur Ni	15	0	898	0
2:1	10	5	593	293
1:1	7,5	7,5	443	442
1:2	5	10	294	591
nur Co	0	15	0	895

Nach erfolgter Imprägnierung und Trocknung bei 120 °C wurden die Präparate calciniert: Mit einer Heizrate von 3,5 K/min wurden 120 °C erreicht und für 1 h konstant gehalten, ehe die Temperatur mit einer Rate von 2,5 K/min auf 350 °C erhöht und für 3 h konstant gehalten wurde.

Promotoren-Screening

Zweites Promotoren-Screening

Die Präparation der Katalysatoren erfolgte durch Diffusionsimprägnierung, welche in einem Schritt vollzogen wurde. 1,5 g γ -Aluminiumoxid wurden in einer Lösung von Nickelnitrat und dem entsprechenden Vorläufersalz des Additives suspendiert und das Wasser bei 60 °C unter Konvektion verdampft. Die imprägnierten Pulver wurden über Nacht bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend bei 450 °C (2,5 K/min) calciniert. Für die Katalyseversuche wurde die Korngrößenfraktion von 100 – 300 μm herangezogen.

Zweites Promotoren-Screening

Die Nickel- und Cobaltkatalysatoren mit Aluminiumoxid und HDK® als Träger wurden durch Kapillarimprägnierung erhalten, wobei die Imprägnierung in zwei Schritten durchgeführt wurde. Für die Imprägnierung wurden Stammlösungen bereitete, welche das Aufbringen von 10 Ma.-% Aktivkomponente in zwei Schritten ermöglicht. Die Vorläufer für die metallischen Zusätze wurden ebenfalls den Stammlösungen zugefügt und gemeinsam mit dem Aktivmetall imprägniert. Die gewählten Vorläufer und die gewünschten Promotor-Beladungen sind in Tab. 11.1 aufgelistet.

Tabelle 11.1 – Promotoren, ihre für die Imprägnierung eingesetzten Verbindungen, vermutete Oxidationszahlen nach der Calcinierung und während der Methanisierungsreaktion, Ionenradien der während der Methanisierung vermutlich anzutreffenden Spezies sowie die Werte für die hohe und die niedrige Massenbeladung an Promotor

Promotor	Vorläufer	OZ (Calc.)	OZ (Meth.)	r in pm	B_1 in ma.-%	B_2 in ma.-%
Aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3	3	68	1,4	0,2
Calcium	$\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{HNO}_3$	2	2	114	1,2	0,2
Cer	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4	3	115	4,2	0,7
Chrom	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6	3	76	2,4	0,4
Eisen	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3	2	75	2,6	0,4
Erbium	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	3	103	5,6	0,9
Gadolinium	$\text{Gd}_2\text{O}_3 / \text{HNO}_3$	3	3	108	5,1	0,8
Gallium	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	3	76	3,2	0,5
Kalium	$\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{HNO}_3$	1	1	152	0,9	0,1
Lanthan	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	3	117	4,1	0,7
Lithium	LiNO_3	1	1	90	0,3	0,1
Magnesium	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	2	86	1,0	0,2
Mangan	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4	2	97	2,0	0,3
Molybdän		6	4	79	4,2	0,7
Natrium	NaNO_3	1	1	116	0,7	0,1
Neodym	$\text{Nd}_2\text{O}_3 / \text{HNO}_3$	3	3	112	4,5	0,7
Praseodym	$\text{Pr}_6\text{O}_{11} / \text{HNO}_3$	4	3	113	4,3	0,7
Samarium	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	3	110	4,8	0,8
Scandium	$\text{Sc}_2\text{O}_3 / \text{HNO}_3$	3	3	89	1,8	0,3
Strontium	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	2	2	132	2,3	0,4
Terbium	$\text{Tb}_4\text{O}_7 / \text{HNO}_3$	4	3	106	5,2	0,9
Thulium	$\text{Tm}_2\text{O}_3 / \text{HNO}_3$	3	3	102	5,8	1,0
Vanadium	$\text{V}_2\text{O}_5 / \text{H}_2\text{O}_2$	5	3	78	2,3	0,4
Wolfram		6	4	80	8,0	1,3
Yttrium	$\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{HNO}_3$	3	3	104	3,0	0,5
Zink	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	2	88	2,6	0,4
Zirconium	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	4	86	3,7	0,6

11 Experimenteller Teil

Die Imprägnierung erfolgte bei Raumtemperatur mit 1 g Trägermaterial. Nach Kontakt mit der Lösung wurden die imprägnierten Pulver für eine Stunde verschlossen stehen gelassen, ehe eine Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank erfolgte. Nach Wiederholung dieses Imprägnerschrittes wurden die Proben für vier Stunden bei 450 °C (2,5 K/min) calciniert und die erhaltenen Pulver auf eine Korngrößenfraktion von 100 – 300 µm gesiebt.

Literatur

- (1) Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D.; Verykios, X. *Applied Catalysis A* **2008**, 344, 45.
- (2) Rostrup-Nielsen, J.; Pedersen, K.; Sehested, J. *Applied Catalysis A* **2007**, 33, 134.
- (3) Brooks, K. P.; Hu, J.; Zhu, H.; Kee, R. J. *Chemical Engineering Science* **2007**, 62, 1161.
- (4) Wambach, J.; Baiker, A.; Wokaun, A. *Phys. Chem. Chem. Phys* **1999**, 1, 5071.
- (5) Y. Borodko, G. A. S. *Appl. Catal. A* **1999**, 186, 355.
- (6) Wang, W. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2011**, 5, 6.
- (7) Marwood, M.; Doepper, R.; Renken, A. *Applied Catalysis A* **1997**, 151, 223.
- (8) Vannice, M. *Journal of Catalysis* **1975**, 37, 462.
- (9) Solymosi, F.; Erdöhelyi, A.; Bánsági, T. *Journal of Catalysis* **1981**, 68, 371.
- (10) Karelovic, A.; Ruiz, P. *Journal of Catalysis* **2013**, 301, 141.
- (11) Falconer, J.; Zagli, A. *Journal of Catalysis* **1980**, 62, 280.
- (12) Beuls, A. *Applied Catalysis B* **2012**, 113, 2.
- (13) Novak, E.; Fodor, K.; Szailer, T.; Oszko, A.; Erdöhelyi, A. *Topics in Catalysis* **2002**, 20, 107.
- (14) Kusmierz, M. *Catalysis Today* **2008**, 137, 429.
- (15) Kusmierz, M. *Catal. Today* **2008**, 137, 429.
- (16) Abe, T.; Tanizawa, M.; Watanabe, K.; Taguchi, A. *Energy & Environmental Science* **2009**, 2, 315.
- (17) Du, G.; Lim, S.; Yang, Y.; Wang, C.; Pfefferle, L.; Haller, G. *Journal of Catalysis* **2007**, 249, 370.
- (18) Kusama, H.; Bando, K. K.; Okabe, K.; Arakawa, H. *Applied Catalysis A* **2000**, 197, 255.

- (19) Inoue, T.; Iizuka, T.; Tanabe, K. *Applied Catalysis* **1990**, *46*, 1.
- (20) Kim, H.; Lee, H.; Park, J.-N. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 7128.
- (21) Park, J.-N.; McFarland, E. *Journal of Catalysis* **2009**, *266*, 92.
- (22) Peebles, D.; Goodman, D.; White, J. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 4378.
- (23) Hashimoto, K.; Yamasaki, M.; Fujimura, K.; Matsui, T.; Izumiya, K.; Komori, M.; El-Moneim, A.; Akiyama, E.; Habazaki, H.; Kumagai, N.; Kawashima, A.; Asami, K. *Materials Science and Engineering* **1999**, *267*, 200.
- (24) Abello, S.; Berruoco, C.; Montane, D. *Fuel* **2013**, *1*, 598.
- (25) Weatherbee, G. D.; Bartholomew, C. H. *J. Catal.* **1984**, *87*, 352.
- (26) Andersson, M. P.; Bligaard, T.; Kustov, A.; Larsen, K. E.; Greeley, J.; Johannessen, T.; Christensen, C. H.; Norskov, J. K. *J. Catal.* **2006**, *239*, 501.
- (27) Norskov, J. K.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T. *PNAS* **2011**, *108*, 937.
- (28) Hwang, S.; Hong, U. G.; Lee, J.; Seo, J. G.; Baik, J. H.; Koh, D. J.; Lim, H.; Song, I. K. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 2016.
- (29) Aksoylu, A.; Akin, A.; Önsan, Z.; Trimm, D. *Applied Catalysis A* **1996**, *145*, 185.
- (30) Solymosi, F.; Tombacz, I.; Koszta, J. *Journal of Catalysis* **1985**, *95*, 578.
- (31) Wang, J.; Tai, Y.-L.; Dow, W.-P.; Huang, T.-J. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *218*, 69.
- (32) Tada, S.; Shimizu, T.; Kameyama, H.; Haneda, T.; Kikuchi, R. *Journal of Catalysis* **2012**, *37*, 5527.
- (33) Yamasaki, M.; Komori, M.; Akiyama, E.; Habazaki, H.; Kawashima, A.; Asami, K.; Hashimoto, K. *Materials Science and Engineering* **1999**, *A267*, 220.
- (34) Takano, H.; Izumiya, K.; Kumagai, N.; Hashimoto, K. *Surface Science* **2011**, *257*, 8171.
- (35) Narayanan, S.; Sreekanth, G. *J. Chem. Soc.* **1989**, *85*, 3785.
- (36) Borowiecki, T. *Appl. Catal.* **1987**, *31*, 207.
- (37) Nakayama, T.; Ichikuni, N.; Sato, S.; Nozaki, F. *Applied Catalysis A* **1997**, *158*, 185.
- (38) Deacon, H. US Patent 85., 1868.

- (39) Neimark, A.; Kheifets, L.; Fenelonov, V. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 439.
- (40) Lee, S.; Aris, R. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, *27*, 207.
- (41) Lekhal, A.; Glasser, B.; Khinast, J. *Chem. Eng. Sci.* **1981**, *56*, 4473.
- (42) Lopes, I.; Hassan, N. E.; Guerba, H.; Wallez, G.; Davidson, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5826.
- (43) Galarraga, C.; Peluso, E.; de Lasa, H. *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 13.
- (44) Hanika, J.; Janousek, V.; Sporka, K. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, *663*, 672.
- (45) Maitra, A.; Cant, N.; Trimma, D. *Appl. Catal.* **1986**, *27*, 9.
- (46) Hepburn, J.; Stenger, H.; Lyman, C. *Appl. Catal.* **1989**, *55*, 287.
- (47) Li, W.; Li, Y.; Chen, S. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 4889.
- (48) Santhanam, N.; Conforti, T.; Spieker, W.; Regalbuto, J. *Catal. Today* **1994**, *21*, 141.
- (49) Cseri, T.; Bekassy, S.; Kennesey, G.; Liptey, G.; Figueras, F. *Thermochim. Acta* **1996**, *288*, 137.
- (50) Mhamdi, M.; Marceau, E.; Khaddar-Zine, S.; Villain, F. *Z. Phys. Chem.* **2005**, *219*, 963.
- (51) Louis, C.; Cheng, Z.; Che, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5703.
- (52) Goula, M.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *J. Catal.* **1992**, *133*, 486.
- (53) Qin, Q.; Ramkrishna, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 6466.
- (54) Villegas, L.; Masset, F.; Guilhaume, N. *Appl. Catal. A* **2007**, *320*, 43.
- (55) Wang, Y.; Mamman, D. K. A.; Park, S.; Chang, J. *Chem. Lett.* **2007**, *26*, 186.
- (56) Carrier, X.; Lambert, J.; Che, M. *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 231.
- (57) Johnson, D.; Gallagher, P.; Schnettler, F.; Vogel, E. *J. Mol. Struct.* **1979**, *56*, 785.
- (58) Regalbuto, J., *Surface and Nanomolecular Catalysis*; CRC Press: 2006, S. 161.
- (59) Heise, M.; Schwarz, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *107*, 237.
- (60) Heise, M.; Schwarz, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *113*, 55.
- (61) Heise, M.; Schwarz, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *123*, 51.
- (62) Heise, M.; Schwarz, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *135*, 461.

- (63) Contescu, C.; Vass, M. *Appl. Catal.* **1987**, 33, 259.
- (64) Park, J.; Regalbuto, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 175, 239.
- (65) Spieker, W.; Liu, J.; Hao, X.; Regalbuto, J. *Appl. Catal.* **2003**, 243, 53.
- (66) Bonneviot, L.; Legendre, O.; Kermarec, M.; Olivier, D.; Che, M. *J. Colloid Interface* **1990**, 134, 534.
- (67) Lambert, J.; Marceau, E.; Shelimov, B.; Che, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130B, 1034.
- (68) Van der Loosdrecht, J.; van der Haar, M.; Geus, J. *Appl. Catal. A* **1997**, 150, 365.
- (69) Shah, A.; Regalbuto, J. *Langmuir* **1994**, 10, 500.
- (70) Lambert, J.; Hoogland, M.; Che, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10347.
- (71) Kermarec, M.; Carriat, J.; Burattin, P.; Che, M.; Decarreau, A. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12008.
- (72) Van de Loosdrecht, J.; van der Haar, M.; van der Kraan, A.; van Dillen, A.; Geus, J. *Applied Catal. A* **1997**, 150, 365.
- (73) Negrier, F.; Marceau, E.; Che, M.; de Caro, D. *C. R. Chim.* **2003**, 6, 231.
- (74) Parks, G. *Chem. Rev.* **1965**, 65, 177.
- (75) Lefevre, G.; Duc, M.; Lepeut, P.; Caplain, R.; Fedoroff, M. *Langmuir* **2002**, 18, 7530.
- (76) Vigil, G.; Xu, Z.; Steinberg, S.; Israelachvili, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 165, 367.
- (77) Negrier, F.; Marceau, E.; Che, M.; Löfberg, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2836.
- (78) Bolt, P. H.; Habraken, F. H. P. M.; Geus, J. W. *J. Catal.* **1995**, 151, 300.
- (79) Stöwenert, F. IG Farben, German Patent., 1943.
- (80) De Jong, K. P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 63, 19.
- (81) Geus, J. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1983**, 16, 1.
- (82) Burattin, P.; Che, M.; Louis, C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7060.
- (83) Van der Grift, C. J. G.; Elberse, P. A.; Mulder, A.; Geus, J. W. *Appl. Catal.* **1990**, 59, 275.
- (84) Bitter, J. H.; van der Lee K. P. de Jong, M. K. *Catal. Lett.* **2003**, 89, 130.
- (85) De Jong, K. P.; Geus, J. W. *Appl. Catal.* **1982**, 4, 41.

- (86) Bachir, R.; Lafitte, E.; Barbier, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *94*, 1906.
- (87) Cerro-Alarcon, M.; Bachiller-Baeza, B.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodriguez-Ramos, I. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *258*, 221.
- (88) Barrio, I.; Odriozola, J. *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 151.
- (89) De Jong, K. P. European Patent 0,258,942,B1 to Shell., 1993.
- (90) Heal, G. R.; Mkyayula, L. L. *Carbon* **1988**, *26*, 815.
- (91) Hoogenraad, M. S.; van Dillen, A. J.; Geus, J. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *91*, 263.
- (92) Bezemer, G. L.; Radstake, P. B.; van Dillen, A. J.; Geus, J. W.; de Jong, K. P. *J. Catal.* **2006**, *237*, 291.
- (93) Hanssen, R. W. J. M.; van Santen, R. A.; Abbenhuis, H. C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1*, 675.
- (94) Zhuravlev, L. T. *Colloids Surf. A* **2000**, *173*, 1.
- (95) Busca, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 723.
- (96) Auer, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T. *Appl. Catal. A* **1998**, *173*, 259.
- (97) Dyson, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2443.
- (98) Braunstein, P.; Rose, J., *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Elsevier: 1995.
- (99) Ugo, R.; Psaro, R. *J. Mol. Catal.* **1983**, *20*, 53.
- (100) Lewis, L. N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693.
- (101) Ichikawa, M. *Adv. Catal.* **1992**, *38*, 283.
- (102) Gates, B. C.; Guczi, L.; Knözinger, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *29*, 1.
- (103) White, M. G. *Catal. Today* **1993**, *18*, 1.
- (104) Scheffler, E., *Statistische Versuchsplanung und -auswertung*; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart: 1997; Bd. 3.
- (105) Kleppmann, W., *Taschenbuch Versuchsplanung*; Carl Hanser Verlag München Wien: 2011; Bd. 7.
- (106) Scheffé, H. *J. Roy. Statist. Soc. B* **1958**, *20*, 344.
- (107) Nentwig, M. K. Palladium-catalyzed oxidative Heck coupling of benzene with olefins., Magisterarb., Technische Universität München, 2012.

- (108) Gnad, C., Magisterarb., Technische Universität München, 2015.
- (109) Han, J.; Kamber, M.; Pei, J., *Data Mining: Concepts and Techniques*; Morgan Kaufmann: 2011; Bd. 1.
- (110) Witten, I. H.; Frank, E.; Hall, M. A., *Data Mining: Practical Machine Learning Tools and Techniques*; Morgan Kaufmann: 2011.
- (111) Dunteman, G. H., *Principal Component Analysis*; Sage Publications: 1989.
- (112) Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: 2007; Bd. 102.
- (113) Herrmann, E. Synthesis of Polyphosphazenes for Proton Conducting Membranes., Magisterarb., Technische Universität München, 2016.
- (114) Holzwarth, A.; Denton, P.; Zanthoff, H.; Mirodatos, C. *Catal. Today* **2001**, 67, 309.
- (115) Cardoso, M. F.; Salcedo, R. L.; Deazevedo, S. F. *Ind. Eng. Res.* **1994**, 33, 1908.
- (116) Hansmann, U. H. E. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 281, 140.
- (117) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 6.
- (118) Ingber, L. *Mathematical and Computer Modelling* **1993**, 18, 29.
- (119) Hagemeyer, A.; Jandeleit, B.; Y. Liu, D. M. P.; Turner, H. W.; Volpe, A. F.; Weinberg, W. H. *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 23.
- (120) Kirkpatrick, S.; Jr., C. D. G.; Vecchi, M. P. *Science* **1983**, 220, 671.
- (121) Deb, K., *Multi-Objective Optimization Using Evolutionary Algorithms*; John Wiley & Sons: 2001.
- (122) Das, I.; Dennis, J. E. *Bulletin of the American Mathematical Society* **1997**, 14, 63.
- (123) Kursawe, F. in *Proceedings of the 1st Workshop on Parallel Problem Solving from Nature*, 1990, S. 193.
- (124) Fonseca, C. M.; Fleming, P. J. *Evolutionary Computation* **1995**, 3, 1.
- (125) Fonseca, C. M.; Fleming, P. J. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part A: Systems and Humans* **1998**, 28, 26.
- (126) Goldberg, D. E., *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*; Addison-Wesley Longman Publishing Co: 1989.
- (127) Courant, R. *Bulletin of the American Mathematical Society* **1943**, 49, 1.

- (128) Holland, J. H., *Adaptation in Natural and Artificial Systems*; University of Michigan Press: 1975.
- (129) Holland, J. H., *Adaptation in Natural and Artificial Systems: An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control, and Artificial Intelligence*; The University of Michigan Press: 1975.
- (130) Bäck, T., *Evolutionary Algorithms in Theory and Practice: Evolution Strategies, Evolutionary Programming, Genetic Algorithms*. Oxford University Press US: 1996.
- (131) Thomas Bäck, D. B. F.; Michalewicz, Z., *Handbook of Evolutionary Computation. Computational Intelligence Library*; Oxford University Press in cooperation with the Institute of Physics Publishing: 1997.
- (132) Jong, K. A. D. An analysis of the behavior of a class of genetic adaptive systems., Computer and Communication Sciences, University of Michigan, Aug. 1975.
- (133) Weicker, K., *Evolutionäre Algorithmen. Leitfäden der Informatik*; B. G. Teubner GmbH: 2002.
- (134) Wetzel, A. Evaluation of the Effectiveness of Genetic Algorithms in Combinatorial Optimization., Diss., University of Pittsburgh, 1983.
- (135) Brindle, A. Genetic algorithms for function optimization., Diss., University of Alberta, 1981.
- (136) Lee, S.; Soak, S.; Kim, K.; Park, H.; Jeon, M. *Applied Intelligence* **2008**, *28*, 195.
- (137) Weber, L.; Wallbaum, S.; Broger, C.; Gubernator, K. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2452.
- (138) Singh, J.; Ator, M. A.; Jaeger, E. P.; Allen, M. P.; Whipple, D. A.; Soloweij, J. E.; Chodhary, S.; Treasurywala, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1669.
- (139) Wolf, D.; Buyevskaya, O.; Bearns, M. *Appl. Catal. A* **2000**, *200*, 63.
- (140) Behrens, M.; Brennecke, D.; Girgsdies, F.; Kißner, S.; Trunschke, A.; Nasrudin, N.; Zakaria, S.; Idris, N. F.; Hamid, S. B. A.; Kniep, B.; Fischer, R.; Busser, W.; Muhler, M.; Schlögl, R. *Appl. Catal. A* **2011**, *392*, 93.
- (141) Yuvaraj, S.; Fan-Yuan, L.; Tsong-Huei, C.; Chuin-Tih, Y. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1044.
- (142) Monti, D. A. M.; Baiker, A. *J. Catal.* **1983**, *83*, 323.
- (143) Box, G. E. P.; Wilson, K. B. *J. Royal Statistical Soc. Ser. B* **1951**, *13*, 1.

- (144) Tsuji, M.; Kato, H.; Kodama, T.; Chang, S. G.; Hasegawa, N.; Tamaura, Y. *J. Mat. Science* **1994**, *29*, 6227.
- (145) Kodama, T.; Kitayama, Y.; Tamaura, M. T. Y. *Energy* **1997**, *22*, 183.
- (146) Hagen, J., *Technische Katalyse*; VCH: 1996.
- (147) Mori, S.; Xu, W. C.; Ishidzuki, T.; Ogasawara, N.; Imai, J.; Kobayashi, K. *App. Catal. A* **1996**, *137*, 255.
- (148) Luna, A. E. C.; Iriarte, M. E. *Appl. Catal. A* **2008**, *343*, 10.
- (149) Zhao, A.; Ying, W.; Zhang, H.; Ma, H.; Fang, D. *J. Nat. Gas Chem.* **2012**, *21*, 170.
- (150) Bakar, W. A. W. A.; Ali, R.; Mohammad, N. S. *Arabian Journ. Chem.* **2013**, -, 1.
- (151) Choi, S. H.; Seok, S.-H.; Lee, J. S. *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 596.
- (152) Seok, S.-H.; Choi, S. H.; Park, E. D.; Han, S. H.; Lee, J. S. *J. Catal.* **2002**, *209*, 6.
- (153) Behrens, M.; Schlögl, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2683.
- (154) Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: 2010; Bd. 90.
- (155) Soled, S. L.; Iglesia, E.; Fiato, R. A.; Baumgartner, J. E.; Vroman, H.; Miseo, S. *Topics Catal.* **2003**, *26*, 101.
- (156) Sewell, G. S.; van Steen, C. T. *E. Appl. Catal.* **1995**, *125*, 99.