

Herstellung eines mesoporösen Ni/Al₂O₃-Katalysatorsystems
mit Hilfe einer templatgestützten Sol-Gel-Synthese

Dissertation

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg,

vorgelegt von

Herrn Dipl.-Chem. Daniel Teichmann

geb. am 13.03.1983 in Lutherstadt Wittenberg

Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn (MLU Halle-Wittenberg)

2. Prof. Dr. Dirk Enke (Universität Leipzig)

Verteidigungstermin: 30.09.2015

Halle (Saale), den 17.02.2015

Danksagung

Die Anfertigung dieser Dissertation war verbunden mit Höhen und Tiefen, welche in ihrer Gesamtheit dazu beigetragen haben, dass ich rückblickend eine schöne und lehrreiche Zeit in der Technischen Chemie erlebt habe.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Hahn, welcher mir durch die Überlassung des interessanten Themas und dessen freier Gestaltung die Anfertigung dieser Dissertation ermöglichte. Mit seinen wissenschaftlichen und technischen Kenntnissen stand er mir jederzeit zur Seite und hat somit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Herrn Prof. Dr. Dirk Enke möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens und das rege Interesse an meinen Forschungen bedanken. Der Austausch mit ihm war stets mit einem Wissenszugewinn und neuen Anregungen verbunden.

Herrn Dipl.-Ing. Marian Schenker möchte ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit und den regen Meinungs austausch danken. Seine „ingenieurlastige“ Sichtweise hat mir einige Male die Augen geöffnet und zur Problemlösung beigetragen.

Frau Jenny Bienias und Herrn Eik Koslowski möchte ich für die Durchführung zahlreicher Messungen danken. Jenny im speziellen, danke ich für die Unterweisungen in die Geräte des Mikrostrukturlabors und ihr entgegengebrachtes Vertrauen diese selbstständig zu benutzen.

Der Arbeitsgruppe um Prof. Hahn danke ich für die positive Grundstimmung und das angenehme Arbeitsklima, welches trotz kommender und gehender Charaktere stets erhalten geblieben ist.

Meiner Frau Henrieke gebührt ein ganz besonderer Dank für die Geduld während der letzten Jahre. Ihre Zuversicht und Fröhlichkeit waren für mich stets wie ein Fels in der Brandung.

Inhaltsverzeichnis

<i>1 Einleitung</i>	<i>1</i>
<i>2 Stand der Forschung</i>	<i>3</i>
2.1 Sol-Gel-Synthese Aluminiumoxid	3
2.2 Sol-Gel-Synthese Aluminiumoxid mit Zusatz Aktivkomponente	9
2.3 Trocknung	9
2.4 Kalzinierung	11
2.5 Reduktion Nickeloxid	12
2.6 Trockenes Reformieren von Methan.....	13
<i>3 Experimenteller Teil</i>	<i>16</i>
3.1 Standardsynthesebedingungen	16
3.1.1 Träger Aluminiumoxid Al_2O_3	17
3.1.2 Al_2O_3 und Aktivkomponente Nickel Ni.....	17
3.1.3 Al_2O_3 und Templat Stearinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	17
3.1.4 Al_2O_3 , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ und Ni	18
3.1.5 Al_2O_3 , Ni und Variation Templatmenge $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	18
3.2 Trocknung	19
3.2.1 Trockenschrank	19
3.2.2 Vakuumtrockenschrank.....	19
3.3 Kalzinierung	20
3.3.1 Variation Kalzinierungsdauer	20
3.3.2 Variation Kalzinierungstemperatur	20
3.4 Reduktion	21
3.4.1 Variation Reduktionsdauer und Aufheizrate.....	21
3.4.2 Variation Volumenstrom Reduktionsgas und Art Reduktionsgas	21
3.4.3 Absenkung Wasserstoffpartialdruck „Doppelreduktion“	21

4 Probencharakterisierung/Untersuchungsmethoden.....	23
4.1 Stickstoff-Tieftemperatur-Sorption.....	23
4.2 Temperaturprogrammierte Reduktion/Adsorption.....	24
4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	25
4.4 Thermogravimetrische Untersuchung.....	25
4.5 Helium Dichtemessung.....	26
4.6 Katalytische Testanlage.....	26
4.7 Bestimmung Metallgehalte.....	28
5 Ergebnisse und Diskussion.....	29
5.1 Katalysatorgerüst Al ₂ O ₃	30
5.2 Al ₂ O ₃ und Aktivkomponente Nickel Ni.....	32
5.3 Al ₂ O ₃ und Templat Stearinsäure C ₁₇ H ₃₅ COOH.....	36
5.4 Al ₂ O ₃ , C ₁₇ H ₃₅ COOH und Ni.....	41
5.4.1 Al ₂ O ₃ , C ₁₇ H ₃₅ COOH und 0,04 mol Ni.....	41
5.4.2 Al ₂ O ₃ , 0,04 mol Ni und Variation Templatmenge C ₁₇ H ₃₅ COOH.....	44
5.4.3 Al ₂ O ₃ , C ₁₇ H ₃₅ COOH und 0,08 mol Ni.....	45
5.4.4 Al ₂ O ₃ , C ₁₇ H ₃₅ COOH und 0,12 mol Ni.....	46
5.5 Trocknung.....	49
5.6 Kalzinierung.....	53
5.6.1 Variation Kalzinierungsdauer.....	53
5.6.2 Variation Kalzinierungstemperatur.....	56
5.7 Reduktion.....	59
5.7.1 Variation Reduktionstemperatur und Haltedauer.....	61
5.7.2 Variation Aufheizrate.....	63
5.7.3 Variation Volumenstrom Reduktionsgas und Art Reduktionsgas.....	64
5.7.4 Absenkung Wasserstoffpartialdruck „Doppelreduktion“.....	66

5.8 Katalytische Testung trockenes Reformieren von Methan	70
5.8.1 Nickelbeladung 0,04 mol	70
5.8.2 Nickelbeladung 0,08 mol	72
5.8.3 Nickelbeladung 0,12 mol	73
5.8.4 Zusammenfassung Nickelbeladung	75
5.8.5 Variation Nickelbeladung „Doppelreduktion“	76
5.8.6 Variation Reaktionstemperatur	79
6 Zusammenfassung.....	86
Literaturverzeichnis.....	88
Abbildungsverzeichnis.....	92
Tabellenverzeichnis.....	96
Abkürzungsverzeichnis	100
Anhang.....	101
Lebenslauf	113
Eigenständigkeitserklärung.....	114

1 Einleitung

In der chemischen Industrie sind Zwischenprodukt-Katalysatoren an 90% aller chemischen Prozesse [1] beteiligt. Dabei macht der Anteil der heterogenen Katalyse ca. 70% aus. An die verwendeten Katalysatoren werden verschiedene Ansprüche hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität gestellt. In letzter Zeit haben sich mesoporöse Aluminiumoxide als Klasse der Katalysatorträger [2] hervorgetan. Ihre Sinterstabilität ermöglicht die Anwendung in Hochtemperaturreaktionen, ohne dass ein vollständiger Verlust an Trägeroberfläche stattfindet. Als Aktivkomponente kommen Metalle wie Platin [3–5], Lanthan [6], Cer [7, 8] und Nickel [9, 10] zum Einsatz. Dabei stellen Nickel-Aluminiumoxid Katalysatoren eine preiswerte Alternative [9] zu Edelmetallkatalysatoren dar. Die Herstellung dieser Katalysatoren kann auf verschiedenen Wegen erfolgen: Imprägnierung, Fällung, Gasphasenabscheidung oder auch Sol-Gel-Synthese. Das Ziel ist immer die Herstellung eines aktiven, langzeitstabilen Katalysators. Durch das Bereitstellen einer großen spezifischen Oberfläche (Träger) ist es möglich, die Aktivkomponente weitläufig auf dieser zu verteilen [11, 12]. Dadurch kann eine große aktive Metallfläche mit einer hohen Dispersität der Aktivkomponente realisiert werden, welche sich positiv auf die katalytische Aktivität und Langzeitstabilität auswirkt.

Im Gegensatz zur Synthesetechnik der Imprägnierung ist es mit Hilfe der Sol-Gel-Synthese möglich, sowohl Träger als auch Aktivkomponente gleichzeitig in einem Syntheseschritt zu generieren. Dieses hat eine bessere Homogenität [13, 14] des Katalysators, im Vergleich zu Imprägnierkatalysatoren, zur Folge und verringert die Anzahl der Herstellungsschritte. Nickelnitrat erwies sich bei der Sol-Gel-Synthese als bester Präkursor [15] und führte zu kleinen Solpartikeln, welche sich positiv auf die zu erhaltenden spezifischen Oberflächen auswirkte [16]. Des Weiteren gelang es durch Zusatz eines ausbrennbaren Templates [16], die spezifischen Oberflächen durch Steigerung der Porosität zu erhöhen. Dadurch ist eine bessere Verteilung der Aktivkomponente mit daraus resultierender Erhöhung der Metalldispersität möglich. Gleichzeitig zeigten Untersuchungen, dass es bei gleichbleibenden Kalzinierungs- und Reduktionsbedingungen [17] bei über Sol-Gel hergestellten Katalysatoren zu einer stärkeren Metall-Trägerwechselwirkung kommt. Diese beeinflusst das Aktivitäts- und Stabilitätsverhalten während der Reaktion des trockenen Reformierens von Methan maßgeblich positiv [18].

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung hochtemperaturstabiler Nickel-Aluminiumoxidkatalysatoren durch eine Sol-Gel-Synthese. Für eine Aufklärung der während der Syntheseprozesse ablaufenden Vorgänge und deren Einflüsse auf den sich ausbildenden Katalysator sollen folgende Parameter untersucht werden: die Wassermenge während der Hydrolyse, der Templatzusatz und die Variation der Menge an Aktivkomponente. Die anschließende Formierungsperiode, welche aus Trocknung, Kalzinierung und Reduktion besteht, soll weitergehend hinsichtlich ihrer Einflüsse auf den Katalysator untersucht werden. Im Vordergrund steht dabei die Erzeugung von Kontakten, welche sich durch eine hohe spezifische Oberfläche, eine hohe aktive Metallfläche und starke Metall-Träger-Wechselwirkungen auszeichnen. Ausgewählte Katalysatoren sollen im Anschluss in der stark endothermen Reaktion des trockenen Reformierens von Methan getestet werden. Diese stellt aufgrund ihrer Endothermie und den dadurch bedingten hohen Reaktionstemperaturen, große Ansprüche bezüglich der Sinterstabilität an das Katalysatorsystem. Neben der Herstellung eines hochtemperaturstabilen Nickel-Aluminiumoxidkatalysators über die Sol-Gel-Synthese soll diese Arbeit dazu beitragen, einen geeigneten Katalysator für das trockene Reformieren von Methan zu finden. In der katalytischen Testung sollen für das hergestellte Katalysatorsystem die optimalen Reaktionsbedingungen hinsichtlich hoher katalytischer Aktivität und bestmöglicher Langzeitstabilität gefunden werden.

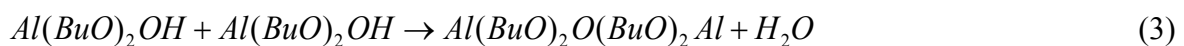
2 Stand der Forschung

2.1 Sol-Gel-Synthese Aluminiumoxid

Zur Herstellung von mesoporösem Aluminiumoxid bietet sich das Sol-Gel-Verfahren [1, 14, 19] an. Ausgehend von einem Aluminiumalkoxid kann unter Wassereinfluss die Hydrolyse des Alkoxides stattfinden (Gleichung 1). Dabei erfolgt durch das Wassermolekül ein nucleophiler Angriff auf das Aluminiumalkoxid unter Abspaltung des koordinierenden Alkohols. Die Abgangsgruppe sowie das vorherrschende Lösungsmittel bestimmen dabei die Hydrolysegeschwindigkeit. In Abhängigkeit von dieser können sich große oder kleine Solpartikel in Form von Monomeren oder Oligomeren bilden.



Im Anschluss an die Hydrolyse kann entweder ein weiterer Hydrolyseschritt (Gleichung 2) oder eine Kondensationsreaktion (Gleichung 3), unter Freisetzung von Wasser stattfinden.



Die so gebildeten Aluminiumhydroxide, ob vollständig oder unvollständig hydrolysiert, beginnen sich miteinander zu vernetzen und bilden eine gelartige Struktur aus. Der Gelpunkt ist gekennzeichnet durch einen sprunghaften Anstieg der Viskosität. An diesem Punkt ist ein Großteil der gebildeten Monomere zu einem Makromolekül/ Gelnetzwerk verknüpft. Die verbliebene nichtgelhaltige Flüssigphase enthält noch Monomere, welche im Schritt der anschließenden Gelalterung weitere Kondensationsreaktionen durchführen können und mit dem bestehenden Gelnetzwerk Verknüpfungen ausbilden. Bedingt dadurch, kommt es zur Gelverfestigung und zur Schrumpfung des Gelnetzwerkes. Die Wände des Netzwerkes nähern sich durch die Verknüpfungen an und treiben dadurch Porenflüssigkeit aus. Dieser Vorgang wird als Synärese bezeichnet und hat als Triebkraft die Reduzierung der fest-flüssig Grenzfläche im Gelnetzwerk. Bei der Netzwerkbildung aus Aluminiumalkoxiden zeigten Untersuchungen [19], dass die Synärese nicht reversibel ist und keine weiteren

Kondensations- bzw. Alterungseffekte auftreten, wodurch dann eine auf Dauer bestehende Stabilität des ausgebildeten Gelnetzwerks gewährleistet ist.

Die theoretischen Ausführungen der Gelalterung decken sich mit den von Yoldas [20] publizierten Ergebnissen. Yoldas untersuchte den Einfluss der Wassermenge auf die Hydrolyse von Aluminiumtrisekbutoxid. Im Wasserüberschuss von 200 mol (zu 1 mol Aluminiumtrisekbutoxid) entstand sowohl amorphes Böhmit (AlOOH) als auch kristallines Bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Durch anschließende Alterung des erhaltenen Gels (Kondensationsreaktionen) wandelte sich das gebildete Böhmit in Bayerit um, welches ab einer Alterungsdauer von 24 h die vorherrschende Phase darstellte. In Anlehnung an die Ergebnisse von Bye und Robinson [21] konnte durch die Zugabe von Alkohol (ca. 80 % alkoholische Lösung) zur Mutterlösung die Umwandlung zu Bayerit vermieden werden.

Eine anschließende Entwässerung der erhaltenen Hydroxide führt zur Ausbildung von Aluminiumoxid. Je nach Kalzinierungstemperatur können sich dabei verschiedenste Modifikationen von Aluminiumoxid bilden, welche in Abbildung 1 schematisch dargestellt sind.

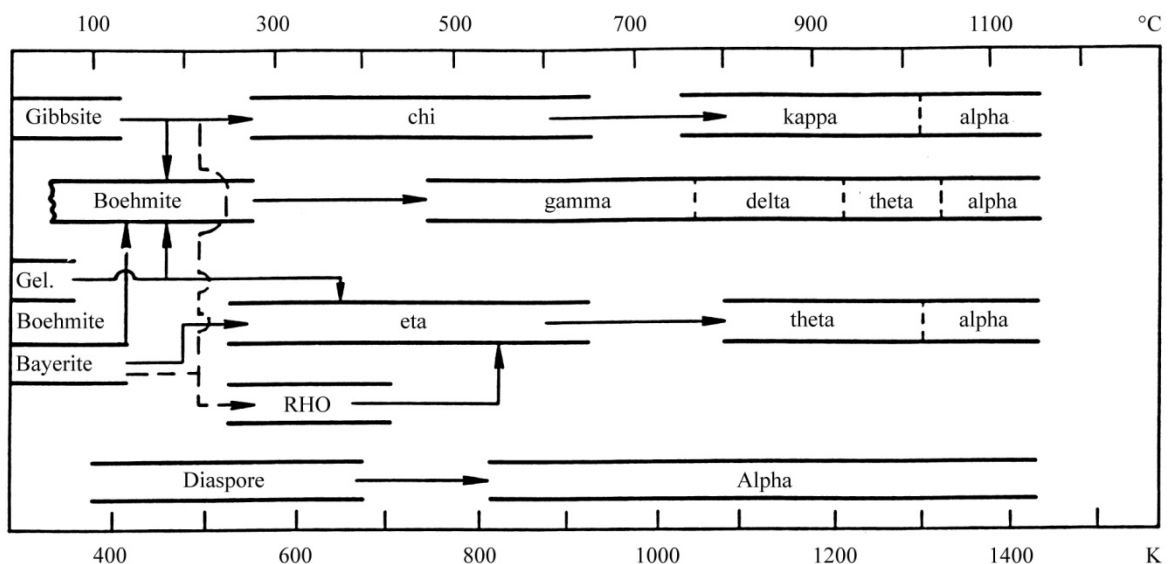


Abbildung 1 Modifikationen Aluminiumoxid in Abhängigkeit der Temperatur [22]

Alle Modifikationsumwandlungen führen durch die hohen Kalzinierungstemperaturen zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche [23–25]. Die hydratisierte Aluminiumhydroxidform spaltet bei der Kalzinierung Wasser ab und sorgt dadurch für ein Schrumpfen bzw.

Vernichten der ausgebildeten Porenstruktur. Gamma-Aluminiumoxid, welches eine kubische Defektspinellstruktur aufweist, bildet sich schon ab 450 °C Kalzinierungstemperatur und weist einen großen Phasenbereich bis fast 800 °C auf, bei welcher die Struktur erhalten bleibt. Durch den Einsatz von Promotoren wie Lanthan [25] ist die Stabilisierung der spezifischen Oberfläche trotz hoher Kalzinierungstemperaturen über 800 °C möglich.

Die während der Gelierung und Alterung ausgebildete Porenstruktur hat einen sehr großen Einfluss auf die nach der Kalzinierung erhaltenen spezifischen Oberflächen. Durch Zusatz von Tensidmolekülen [26] zur Lösung bestehend aus Aluminiumtrisekbutoxid und sek-Butanol, konnte die spezifische Oberfläche, im Vergleich zu den Proben ohne Templatzusatz, vergrößert werden. Vaudry et al. [27] und Ray et al. [28] testeten verschiedenste strukturdirigierende Tenside und erhielten in der Gruppe der anionischen Tenside die besten Ergebnisse hinsichtlich der spezifischen Oberfläche. Die verwendeten Carbonsäuren, welche für die Ausbildung von reinen Aluminiummesophasen sorgen, wechselwirkten sehr stark mit den vorhandenen Aluminiumionen. Begründet wurde dieser Effekt mit der Ausbildung einer Mizellstruktur, wobei die hydrophobe Schwanzgruppe in das Innere der Mizelle gerichtet ist und die Carboxylatgruppe mit den Aluminiumionen wechselwirkt. Durch den Carbonsäurezusatz wurde unabhängig von der zur Hydrolyse verwendeten Wassermenge nur Pseudoböhmit/Böhmit erhalten. Der Zusatz von Carbonsäuren als strukturdirigierendes Templat hat also auch den Vorteil, dass bei der anschließenden Kalzinierung gamma-Aluminiumoxid mit hoher spezifischer Oberfläche gebildet werden kann. Im Jahre 2002 veröffentlichte Van Der Voort [29] Ergebnisse, welche einen Einfluss der Templatmenge auf die zu erhaltenen spezifischen Oberflächen und Porendurchmesser bei der Synthese von SBA-16 zeigten.

Kim et al. [30–34] führten umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich der zur Hydrolyse verwendeten Wassermenge, des pH-Wertes und der dirigierenden Carbonsäure durch. Der Einfluss der Wassermenge resultierte in einem veränderten Porendurchmesser im Bereich von 3,5 bis 7,8 nm, wobei kein einfacher Zusammenhang mit der verwendeten Wassermenge besteht. Die Autoren gingen davon aus, dass sich durch das Templat Mizellen ausbilden, welche in Folge der erhöhten Wassermenge einem Schwelleneffekt unterliegen und dadurch größere Porendurchmesser ausbilden. Ebenfalls konnte ein Einfluss der Wassermenge auf die spezifische Oberfläche beobachtet werden. Nach anfänglicher sehr hoher spezifischer Oberfläche bei niedrigem Wassergehalt, sinkt diese stark ab, um dann im weiteren Verlauf der Wasserzugabe wieder kontinuierlich anzusteigen. Eine pH-Wert Veränderung vom

isoelektrischen Punkt (pH 7) zu höheren pH-Werten führte zu einer schlechter ausgebildeten Mesostruktur, welche mit geringen spezifischen Oberflächen einhergeht. Durch Variation der Carbonsäuren (unterschiedliche Kettenlänge) konnte ein leichter Einfluss auf die sich ausbildenden Porendurchmesser beobachtet werden. Längere Kettenlängen führten zu größeren Porendurchmessern aufgrund der sich ausbildenden Mizellstrukturen.

Während einerseits von zahlreichen Autoren die sich durch Tenside ausbildenden Mizellen für die Porenstruktur verantwortlich gemacht werden, gehen die Untersuchungen von Huang [35] in eine andere Richtung. Die durchgeführten Versuche im Mörser, wobei Aluminiumverbindungen (Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid, Aluminiumisopropoxid, Aluminiumtrisekbutoxid) mit Wasser vermischt wurden, zeigten in Abhängigkeit der Abgangsgruppe einen Einfluss auf die Porendurchmesser. Anschließende Versuche [36] mit Aluminiumisopropoxid, welches mit einer geringen Menge Wasser versetzt wurde und der Verdünnung dieses Ansatzes mit verschiedenen Alkoholen (Ethanol, Isopropanol, sek-Butanol, Hexan), führten zu einer Variation der Porengröße im Bereich von 7 bis 37 nm. Dabei war mit steigender Kettenlänge des Alkohols ein Anstieg der Porendurchmesser zu beobachten. Erklärt wurde dieses Phänomen mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Alkohol und Aluminiumhydroxid. Huang geht davon aus, dass sich Bereiche mit Aluminiumhydroxid ausbilden, welche durch Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Alkohol Zwischenräume bilden. Die schematische Darstellung ist in Abbildung 2 gezeigt.

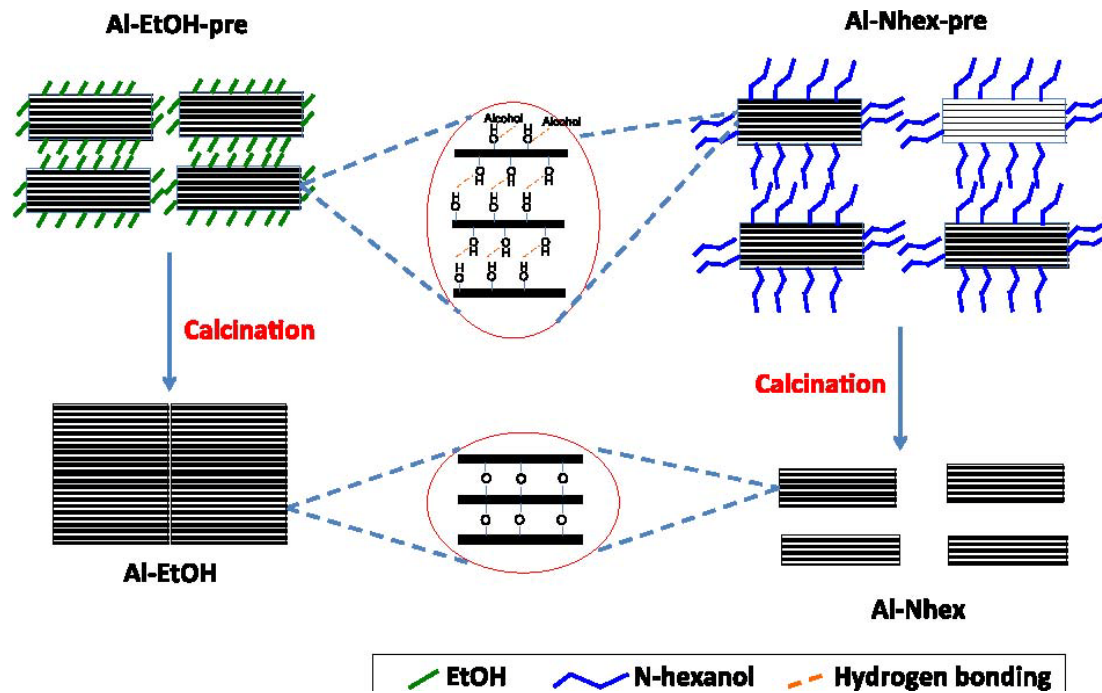


Abbildung 2 Darstellung dirigierende Wirkung Alkohol nach Huang [36]

Bei der anschließenden Kalzinierung bleiben diese Zwischenräume erhalten und formen somit eine uniforme Porenstruktur.

Weitergehende Untersuchungen aus dem Jahr 2014 [37] zeigten ähnliche Ergebnisse wie die von Yoldas [20] publizierten. Durch Variation der Wassermenge, welche zur Hydrolyse eingesetzt wurde, ist eine Ausbildung von Böhmit oder Bayerit möglich. Ab einem Aluminiumalkoxid:Wasser Verhältnis von 1:10 konnten im Röntgenpulverdiffraktogramm erste Reflexe für Bayerit beobachtet werden. Ebenso ließ sich ein Einfluss auf die zu erhaltenen Porengrößen verzeichnen. Bis zu einem Al:H₂O Verhältnis von 1:7 erfolgte ein Anstieg der Porendurchmesser, welcher mit weiter ansteigender Wassermenge wieder kleiner wurde. Ausgehend von geringen Wassermengen Al:H₂O 1:2 findet eine langsame Hydrolyse und langsame Polymerisation der gebildeten Aluminiumhydroxidverbindungen statt. Es kommt zur Ausbildung von kleinen plattenähnlichen Kristallen, welche vom abgespaltenen Alkohol über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert werden. Gleichzeitig wird dadurch eine Vergrößerung der Partikel verhindert und eine kleinporige Struktur ausgebildet. Mit steigender Wassermenge bis Al:H₂O 1:5 kommt es zu einer Verdünnung des abgespaltenen koordinierenden/inhibitierenden Alkohols. Dadurch bilden sich größere Partikel, welche nicht so dicht gepackt sind. Die daraus entstehenden Leerräume bilden die späteren größeren Poren. Bei hohen Al:H₂O 1:10 Verhältnisse konnten die Autoren sowohl Bayerit als auch Böhmit nachweisen. Die zufällige Anordnung beider Hydroxidmodifikationen führt durch die

zahlreich ausgebildeten Wasserstoffbindungen dazu, dass in der frühen Kalzinierungsphase interlayer, surface water und Hydroxylgruppen durch schwächere Koordinierung abgespalten werden können und dadurch kleinere Porendurchmesser entstehen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch hohe Wassergehalte nur kleine Kristallite gebildet werden und diese durch ihre dichte Packung ebenfalls zu kleinen Porendurchmessern beitragen.

Baker [38] schlug in wässriger Lösung den unter Abbildung 3 dargestellten Mechanismus vor. Unter sauren bzw. hydrolyseunterstützenden Bedingungen kommt es zur schnellen Abspaltung der Abgangsgruppe. Daraus resultieren geordnete „kurze“ Aluminiumhydroxidketten in Böhmitstruktur. Bei langsamen (slow) Hydrolysebedingungen kommt es zur Vernetzung der Aluminiumhydroxide in Form der Bayeritstruktur. Gleichzeitig kann es aber durch Alterung einen Strukturwechsel zwischen Böhmit und Bayerit geben.

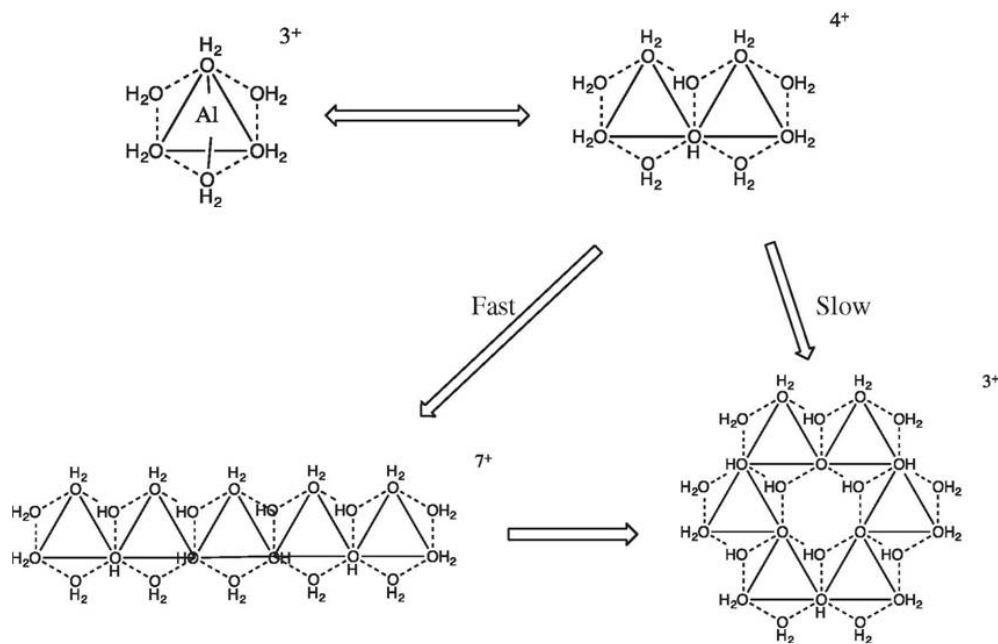


Abbildung 3 Modellvorstellung der Böhmit und Bayeritausbildung nach Baker [38]

2.2 Sol-Gel-Synthese Aluminiumoxid mit Zusatz Aktivkomponente

Erste Untersuchungen zur Einführung von Nickel als Aktivkomponente wurden von Kim im Jahre 2003 [33] durchgeführt. Dabei wurden der Synthesemischung, bestehend aus Aluminiumtrisekbutoxid, Laurinsäure und sek-Butanol, Nickelnitratsexahydrat als Aktivkomponentenvorläufer zugesetzt. Die Autoren gehen von einer Wechselwirkung der Laurinsäure mit den Nickelionen aus, welche dazu führt, dass fein verteilte Nickeloxidspezies nach der Kalzinierung entstehen. Aus Untersuchungen [39–41] von Imprägnier- und Sol-Gel-Katalysatoren ist bekannt, dass es mit steigender Nickelmenge zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche und zu einer Erhöhung der Reduktionstemperatur des ausgebildeten Nickeloxids kommt. Ebenfalls wurde eine Abnahme an aktiver Metallfläche festgestellt. Dazu im Widerspruch stehen die Ergebnisse von Zangouei [42], welcher zwar ebenfalls eine Abnahme der spezifischen Oberfläche beobachtete, aber gleichzeitig mit steigender Nickelmenge auch eine Abnahme der Reduktionstemperatur feststellte. Im Jahre 2005 [34, 43] publizierte Untersuchungen zeigten, dass das Templat für die Ausbildung von hohen spezifischen Oberflächen und Dispersitäten notwendig ist. Weiterhin wurden fouriertransformierte Infrarotmessungen von Lösungen mit Laurinsäure und mit Nickelnitratsexahydrat angefertigt. Die resultierende Bandenaufspaltung, im Vergleich zu reiner Laurinsäure, führten die Autoren auf die Wechselwirkung der anionischen Kopfgruppe mit den kationischen Nickelionen zurück und formulierten dieses als Beweis für die Ausbildung von Mizellen mit starken Wechselwirkungen zu den Nickelionen. In den Veröffentlichungen [33, 34, 44] wird von Mizellen ausgegangen, bei welchen die hydrophoben Schwänze der Carbonsäuren in das Innere der Mizelle zeigen.

2.3 Trocknung

Bei der Trocknung von Gelen [13, 14] wird je nach Trocknungsbedingungen zwischen Xerogelen und Aerogelen unterschieden. Durch superkritische Trocknung mittels Lösungsmittelextraktion ist es möglich, dass das ausgebildete Gelgerüst samt Porenvolumen erhalten bleibt. Die Volumenschrumpfung des Gelkörpers beträgt ca. 10% und man erhält hochporöse Aerogele, welche sehr hohe Oberflächen aufweisen. Xerogele können durch einfache Lösungsmittelverdunstung erhalten werden. Durch die Oberflächenspannung des verdunstenden Lösungsmittels kommt es zum Verlust des Porenvolumens und bei weiter fortschreitender Trocknung zu Frakturen des Gel-Gerüsts. Dabei unterteilt man die Trocknung in 3 Schritte [13, 14]. Im ersten Trocknungsschritt „constant rate period“ ist der

Lösungsmittelverlust gleichzusetzen mit dem Volumenverlust des Gels. Die auftretenden Kapillarkräfte bewirken eine Netzwerkschrumpfung. Bei Porengrößen unter 20 nm erfolgt ein starker Abfall der Trocknungsrate, welcher mit einem veränderten Dampfdruck der Flüssigkeit einhergeht. Mit dem Ende der Netzwerkschrumpfung (kritischer Punkt) beginnt die „first falling rate period“. Das versteifte Netzwerk beinhaltet nun teilgeleerte Poren, welche einen Lösungsmitteltransportfilm zur Phasengrenzfläche flüssig-gasförmig ausbilden. Die maßgebliche Triebkraft stellt hier der Kapillardruck des Lösungsmittels dar. Bedingt durch die fortschreitende Trocknung kommt es zum Abriss des Transportfilmes „second falling rate period“. Das verbliebene Lösungsmittel kann nur noch durch Verdunstung das Netzwerk verlassen und es findet keinerlei Netzwerkschrumpfung mehr statt.

Bei der Trocknung von Imprägnierkatalysatoren [1, 45, 46] lassen sich je nach Trocknungsbedingung vier Metallprofile erhalten: Egg-Yolk, Egg-Shell, Egg-White und Uniform. Dabei ist ähnlich der Trocknung bei Sol-Gel-Materialien zwischen drei Schritten zu unterscheiden: „preheating period“, „constant rate period“ und „falling rate period“. Durch den Flüssigkeitstransport in den ersten beiden Trocknungsschritten ist der Transport von Metallpartikeln durch Kapillarkräfte und Rückdiffusion möglich. Dadurch kann eine Neuordnung und Umverteilung der Metallkomponente erfolgen. Bei Erreichen der „falling rate period“ kommt es zum Abriss des Flüssigkeitsfilms, welcher zwischen Porenflüssigkeit und Oberflächenflüssigkeit ausgebildet wurde und die Konvektion der Metallpartikel in der Flüssigphase ist beendet. Durch Erhöhung der Wechselwirkungen (pH-Wert, chemische Bindung) zwischen Metallspezies und Träger kann eine Metallwanderung verhindert werden. Die dann durch hohe Trocknungstemperaturen realisierbaren hohen Trocknungsraten haben nur einen geringen Einfluss auf das erhaltbare Metallprofil. Gleichzeitig haben die Porosität, Tortuosität und auch die Porengröße einen Einfluss auf die Permeabilität der Metallpartikel und damit auf die beobachtbare Metallverteilung. Bei geringen Trocknungsraten ist es möglich, dass sich die Metallpartikel durch Rückdiffusion von der äußeren Oberfläche wegbewegen und dadurch eine Reorganisation stattfindet, welche die Dispersität der Metalle verbessern kann.

Eine weitere Möglichkeit der Reorganisation von Metallpartikeln auf Trägern stellt die Möglichkeit der Verwendung von niedrigschmelzenden Präkursoren [47] dar. Durch Aufbringen von Nickelnitrat auf einen Träger, Verdunstung des Lösungsmittels und anschließende Erwärmung über die Schmelztemperatur des Präkursors ist es möglich, einen Katalysator mit hoher Dispersität der Aktivkomponente zu generieren. Gleichzeitig konnte

gezeigt werden, dass durch eine geringe Metallbeladung die Viskosität des Lösungsmittels abnimmt und dadurch ein schnellerer Trocknungsvorgang stattfindet.

2.4 Kalzinierung

Die Kalzinierung ist für die Ausbildung von Aluminiumoxid, den Abbrand von Stearinsäure und die Oxidation von Nickelnitrat zu Nickeloxid verantwortlich. Durch geringe Aufheizraten lassen sich höhere spezifische Oberflächen^{*} und kleinere Nickelpartikel [39] realisieren. Die Variation der Kalzinierungstemperatur hat in Abhängigkeit der in Abbildung 1 gezeigten Ausbildung einer bestimmten Aluminiumoxidspezies auch einen Einfluss auf die sich ausbildenden Nickel-Aluminiumoxid-Wechselwirkungen. Dabei führen hohe Kalzinierungstemperaturen auch zu starken Metall-Träger-Wechselwirkungen. Das sich ausbildende gamma-Aluminiumoxid, welches eine Defektspinellstruktur aufweist, lagert Nickelionen in den vorhandenen Tetraederlücken ein und bildet somit ab Temperaturen von 700 °C einen Nickelaluminiumspinell [18, 44, 48–51] aus. In angefertigten Röntgenpulverdiffraktogrammen konnte dieser Spinell aufgrund der Reflexverschiebung zu reinem gamma-Aluminiumoxid eindeutig identifiziert werden [44, 52]. Bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen von ca. 400 °C liegt das Nickeloxid als Oberflächenoxid auf dem Träger vor und weist nur sehr schwache Metall-Träger-Wechselwirkungen auf [44, 52]. Bei sehr hohen Temperaturen hingegen kommt es, vor allem bei über Sol-Gel hergestellten Metalloxiden, zum Einbau der Nickelionen in das Trägernetzwerk. Diese sind dann aufgrund ihrer starken Metall-Träger-Wechselwirkungen nur zum Teil zugänglich für die anschließende Reduktion [44, 52]. Weiterhin führen die hohen Kalzinierungstemperaturen zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche [24, 53–55] und einer Zunahme der Porendurchmesser. Die aktiven Metallflächen nehmen ebenfalls mit steigender Kalzinierungstemperatur ab [39, 54, 56, 57], da sich größere Nickelpartikel ausbilden.

^{*} Diplomarbeit, D. Teichmann, Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung beim trockenen Reformieren von Methan, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010

2.5 Reduktion Nickeloxid

Die katalytisch aktive Metallspezies ist Ni^0 , welche durch Reduktion aus den gebildeten Nickeloxiden erhalten werden kann. In Abhängigkeit der Stärke der Metall-Träger-Wechselwirkungen sind unterschiedliche Reduktionstemperaturen [52, 56–58] erforderlich. Die Reduktion von reinem Nickeloxid im Wasserstoffstrom [58, 59] findet bei 390 °C statt. Bei Katalysatoren deuten solch niedrige Temperaturen auf schwache Metall-Träger-Wechselwirkungen und oberflächlich vorhandenes Nickeloxid hin. Im Bereich von 500 bis 700 °C wird von Nickeloxid ausgegangen, welches teilweise in das vorhandene Aluminiumoxidgerüst eingebaut ist [44, 52]. Bei Reduktionstemperaturen ab 800 °C liegen sehr starke Metall-Träger-Wechselwirkungen [44, 52, 56] vor, welche ebenfalls mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen eines Nickel-Aluminiumoxid-Spinells korrelieren. Gleichzeitig hat die zur Synthese verwendete Nickelmenge einen Einfluss auf die Reduktionstemperatur. Zangouei et al. [42] konnte eine Abnahme der Reduktionstemperatur mit steigender Beladungsmenge an Nickel feststellen. Wahrscheinlich wird dies dadurch ausgelöst, dass in das Trägergerüst eingebaute Nickelionen weitere Nickelionen koordinieren und sich dadurch Nickeloxidcluster auf der Oberfläche ausbilden. Diese führen durch ihre große Grenzfläche zwischen Nickeloxid und Nickel zu schwächeren Wechselwirkungen [60] und sind daher leichter reduzierbar.

Die Reduktion von Nickeloxid mit Wasserstoff stellt eine exotherme Reaktion dar. Diese kann zu Rekristallisation und Sinterungseffekten der Nickelatome beitragen [61] und somit die aktive Metallfläche verringern. Durch einen verbesserten Wärmeabtransport während der Reduktion konnten größere aktive Metallflächen erhalten werden. Realisiert wurde dieser durch eine Erhöhung des Volumenstromes an Reduktionsgas bzw. durch eine Verringerung der Aufheizrate. Weitergehende Untersuchungen [51, 59, 61, 62] zeigten, dass das gebildete Reduktionswasser einen hemmenden Effekt auf die Reduktionsrate hat und somit die Reduktionstemperaturen zu höheren Temperaturen verschiebt. Auch hier konnte eine Erhöhung des Volumenstromes an Reduktionsgas zu einer Erniedrigung der Reduktionstemperatur beitragen. Dies ist insofern wichtig, da durch zahlreiche Autoren belegt werden konnte, dass die sehr hohen Reduktionstemperaturen aufgrund der Migration von Nickelatomen zu einer Verringerung an aktiver Metallfläche führen [56, 61]. Bei schwach gebundenen Nickeloxiden konnte durch einen gesteigerten Wasserstoffpartialdruck (reiner Wasserstoff) [61, 63, 64] die Reduktionsrate erhöht werden. Bedingt dadurch, konnten höhere aktive Metallflächen erzielt werden.

2.6 Trockenes Reformieren von Methan

Zur katalytischen Testung der Katalysatoren kommt die Reaktion des trockenen Reformierens von Methan zum Einsatz. Dabei wird äquimolares Synthesegas, bestehend aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid aus den Eduktgasen Methan und Kohlenstoffdioxid, erzeugt (Gleichung 4). Die Reaktion des trockenen Reformierens ist eine stark endotherme Reaktion, welche hohe Temperaturen benötigt, um nennenswerte Ausbeuten zu erzielen. Unter Berücksichtigung der Reverse Watergas Shift Reaktion (Gleichung 5) ist das Simultangleichgewicht in Abbildung 4 dargestellt.

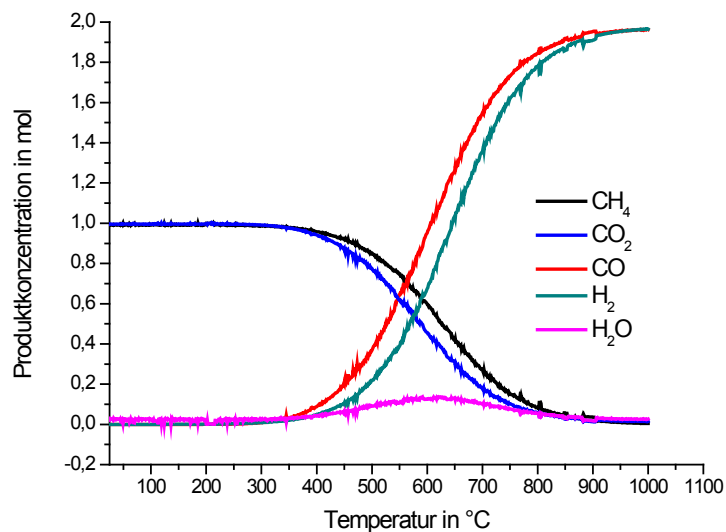


Abbildung 4 Simultangleichgewicht für das trockene Reformieren von Methan unter Berücksichtigung der Reverse Watergas Shift Reaktion, berechnet mit der Software AsTher Process Calculator for MS Excel

Erst ab Temperaturen von mindestens 400 °C erfolgt ein Umsatz der Edukte. Untersuchungen von Kroll 1996 [65] zeigten an einem Ni/SiO₂ Katalysator, dass Temperaturen von unter 700 °C eine verstärkte Koksbildung mit einhergehender Katalysatordeaktivierung zur Folge haben. Bei 700 °C verzeichnete dieser das beste Umsatz-Verkokungsverhalten. Für die

Koksentsstehung kann sowohl die Methanzerersetzung (Gleichung.6) als auch die Boudouardreaktion (Gleichung.7) in Betracht kommen.



Durch Temperaturen über 800 °C ist die Koksabildung über die Boudouardreaktion auszuschließen, da das Gleichgewicht (Abbildung 5) mit 94 % bei Kohlenstoffmonoxid liegt und allein die Methanzerersetzung (Abbildung 5) sorgt für die Ausbildung von Koksablagerungen. Pan et al. [66] stellte eine Korrelation zwischen gebildeten Kohlenstoffmonoxid und Verkokung fest. Der sich ausbildende Filamentkoks ist hauptsächlich auf das gebildete Kohlenstoffmonoxid zurückzuführen. Weitere Koksarten die entstehen können, sind graphitischer Koks und verkapselnder Koks [67–70]. Die Untersuchungen von Gucci [68] zeigten, dass einzig Filamentkoks nicht zu einer Aktivitätsverschlechterung des Katalysators führt.

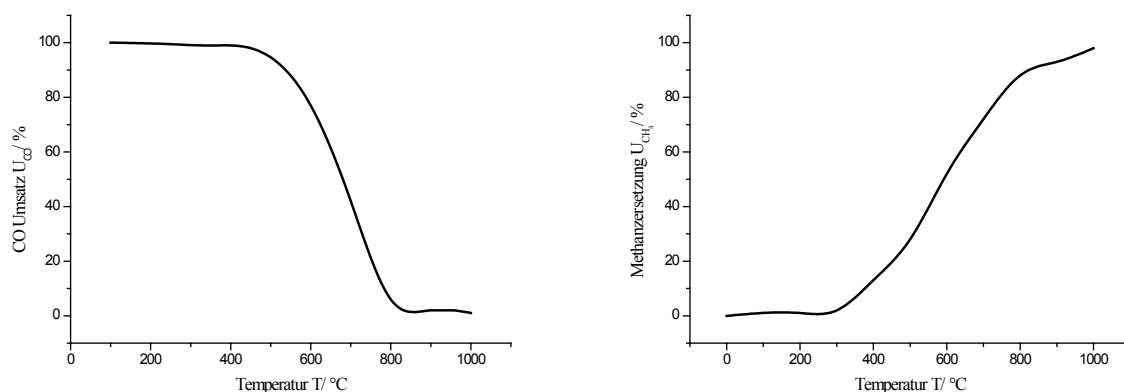


Abbildung 5 Gleichgewichtsumsatz für Kohlenstoffmonoxid nach Gleichung 7 (links) und Methan nach Gleichung 6 (rechts), berechnet mit der Software AsTher Process Calculator for MS Excel

Durch langanhaltende Bildung von Filamentkoks ist dieser aber durchaus in der Lage das Porensystem des Katalysatorträgers [71] zu zerstören und damit die katalytische Aktivität zu vernichten. Um die Verkokungsneigung zu stoppen und damit die Langzeitstabilität des Katalysators zu verbessern, wurden verschiedenste Parameter variiert. Es wurden Gaszusätze wie Wasserstoff [66] und Wasser [66, 72] getestet, welche einen positiven Einfluss auf die Koksabildung hatten. Des Weiteren gelang es durch Zusatz von Wasserstoff [68] die Bildung von graphitischem Koks hin zu Filamentkoks zu verschieben. Ein anderer Weg ohne den

Zusatz von Gasen, welche sich negativ auf die Ausbildung eines äquimolaren Produktgasgemisches auswirken, stellt die Verwendung von Nickelaluminiumspinel als katalytisch wirksame Verbindung dar. Zahlreiche Autoren [18, 44, 50, 73–76] konnten zeigen, dass die Verwendung von Nickelaluminiumspinel zu einer geringeren Koksabscheidung führte. Des Weiteren konnte durch den Spinel die katalytische Aktivität trotz Kohlenstoffabscheidung erhalten bzw. verbessert werden. Bei der nachfolgenden Untersuchung wurde nur Filamentkoks auf dem Katalysator festgestellt. Auch der Einfluss der Größenverteilung der Nickelpartikel, welche während der Synthese und Formierung gebildet wurden, wurde untersucht. Dabei wurde übereinstimmend festgestellt [15, 40, 44, 50, 65, 77–84], dass es durch kleine Nickelpartikel und der damit verbundenen hohen Dispersität zu einer geringeren Verkokungsrate kommt. Ebenfalls hat die Größe der Partikel einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der Koksarten. Unter 15 nm [80] bzw. 7 nm [40] wird die Bildung von Filamentkoks ermöglicht, wohingegen unter 2 nm [79] keine Koksbildung mehr festgestellt werden konnte.

3 Experimenteller Teil

3.1 Standardsynthesebedingungen

Für die Herstellung der Katalysatoren und deren Vorläuferverbindungen wurden folgende Chemikalien (Tabelle 1) verwendet, die Stoffmengenverhältnisse sind in den folgenden Abschnitten angegeben. Zur besseren Verständlichkeit sind die Stoffmengen auf 1 mol \triangleq 246,32 g Aluminiumtrisekbutoxid bezogen, wobei sämtliche Ansätze mit 20 g \triangleq 0,081 mol durchgeführt wurden:

Tabelle 1 Zur Synthese verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Aluminiumtrisekbutoxid	97%	Acros Organics
sek-Butanol	99% extra pure	Acros Organics
Stearinsäure	$\geq 98\%$	Acros Organics
Nickelnitratsexahydrat	99%	Acros Organics
VE-Wasser		Laborversorgung

In einem Zweihalskolben (250 ml) wurden unter ständigem Rühren mittels KPG-Rührer (372 min^{-1}) Aluminiumtrisekbutoxid und sek-Butanol vorgelegt. Gleichzeitig wurden Stearinsäure (Templat), sek-Butanol und Nickelnitratsexahydrat in einem Becherglas (250 ml) mittels Magnetrührer (Ika RCT Basic Stufe 6) vermischt. Nach 2 h 15 min wurde der Inhalt des Becherglases unter fortwährendem Rühren für 15 min auf eine Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, mit anschließender 30 minütiger Abkühlung bei Raumtemperatur. Danach wurden die beiden erhaltenen Lösungen im Zweihalskolben vereint und weitere 3 h gerührt (372 min^{-1}) und anschließend mittels Peristaltikpumpe Wasser (1 ml/min) hinzugefügt. Nach Abschluss der Zugabe alterte das System für 24 h ohne Rühren. Die weiteren Trocknungs-, Kalzinierungs- und Reduktionsschritte werden in den folgenden Unterpunkten näher erläutert.

Der Probenname „Al - x H₂O - x C₁₈ - x Ni“ bezeichnet ein System, bei welchem bezogen auf 1 mol Aluminiumtrisekbutoxid (Al), Wasser (H₂O), Stearinsäure (C₁₈) und Nickelnitratsexahydrat (Ni) zur Synthese verwendet wurden. Die jeweiligen Stoffmengen in mol der Chemikalien werden durch x kenntlich gemacht.

3.1.1 Träger Aluminiumoxid Al_2O_3

Zur Herstellung des Aluminiumoxidgerüsts erfolgte die Hydrolyse von Aluminiumtrisekbutoxid mittels Wasser. Dabei wurde, um den Einfluss auf die Textur des Trägers zu charakterisieren, die Menge des zur Hydrolyse verwendeten Wassers variiert. Zur Synthese wurde 1 mol Aluminiumtrisekbutoxid mit 11 mol sek-Butanol vermischt und nach 6stündiger Rührzeit (371 min^{-1}) die gewünschte Menge an destilliertem Wasser per Peristaltikpumpe zugeführt. Die Wassermenge wurde dabei im Bereich von **2,5 bis 50 mol** (2,5/ 4/ 8/ 12/ 16/ 20/ 24/ 28/ 32/ 50) variiert.

Probenbezeichnung: Al - x H₂O

3.1.2 Al_2O_3 und Aktivkomponente Nickel Ni

Für die Einführung der Aktivkomponente wurde 0,04 mol Nickelnitratsexahydrat verwendet. Da das Nickelnitratsexahydrat teilweise klumpig vorliegt, wurde die Gesamtmenge an sek-Butanol geteilt. Dabei wurden 5 mol sek-Butanol mit 1 mol Aluminiumtrisekbutoxid unter Rühren im Zweihalskolben vorgelegt. Das Nickelnitratsexahydrat wurde im verbliebenen sek-Butanol (6 mol) in einem 250 ml Becherglas für 3 h gerührt, der Lösung im Zweihalskolben langsam zugeführt und anschließend für weitere 3 h gerührt. Die folgende Hydrolyse wurde mit Wassergehalten im Bereich von **2,5 bis 50 mol** durchgeführt.

Probenbezeichnung: Al - x H₂O - 0,04 Ni

3.1.3 Al_2O_3 und Templat Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$

Zur Ausbildung einer gleichmäßigen mesoporösen Porenstruktur im Trägergerüst wurde Stearinsäure als Porenbildner eingesetzt. Da sich Stearinsäure nur sehr langsam in sek-Butanol löst, wurde die Gesamtmenge an sek-Butanol aufgeteilt. Dabei wurden 5 mol sek-Butanol mit 1 mol Aluminiumtrisekbutoxid unter Rühren im Zweihalskolben vorgelegt. Die Stearinsäure (0,2 mol) wurde im verbliebenen sek-Butanol (6 mol) in einem 250 ml Becherglas für 2 h 15min gerührt. Anschließend für 15 min unter Rühren auf 35 °C erwärmt und nach 30 minütiger Abkühlung auf Raumtemperatur der Lösung im Zweihalskolben langsam hinzugefügt. Die so erhaltene Lösung wurde für weitere 3 h gerührt und im

Anschluss daran hydrolysiert. Die Wassermenge wurde dabei im Bereich von **2,5 bis 50 mol** variiert.

Probenbezeichnung: Al - x H₂O - 0,2 C₁₈

3.1.4 Al₂O₃, C₁₇H₃₅COOH und Ni

Unter gleichbleibenden Synthesebedingungen (3.1.3 Al₂O₃ und Templat Stearinsäure C₁₇H₃₅COOH) wurde der Lösung im Becherglas Nickelnitrat-hexahydrat zugesetzt. Die eingesetzte Menge betrug dabei **0,04/ 0,08 und 0,12 mol** Nickelnitrat-hexahydrat. Während der 30 minütigen Abkühlphase auf Raumtemperatur kam es bei den Lösungen mit 0,08 mol Nickelnitrat-hexahydrat zum Ausfallen von Stearinsäure. Um dies zu verhindern, wurde im Folgenden bei allen Proben mit 0,08 und 0,12 mol Nickelnitrat-hexahydrat die Abkühlzeit auf 15 min verkürzt. Somit wurden beide Lösungen (Zweihalskolben und Becherglas) für 2 h 30 min gerührt. Im Anschluss daran wurde der Inhalt des Becherglases unter Rühren für 15 min auf 35 °C erwärmt. Darauf folgend für 15 min unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und dem Inhalt des Zweihalskolbens langsam zugeführt. Bei allen drei Nickelgehalten wurde der Wassergehalt im Bereich von **2,5 bis 50 mol** variiert.

Probenbezeichnung: Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - x Ni

3.1.5 Al₂O₃, Ni und Variation Templatmenge C₁₇H₃₅COOH

Auf Grund der Erkenntnisse aus der Einführung von Stearinsäure (3.1.3 Al₂O₃ und Templat Stearinsäure C₁₇H₃₅COOH) bei der Ausbildung eines mesoporösen Porensystems im Aluminiumoxid sollte der Einfluss der Menge an Stearinsäure charakterisiert werden. Dazu wurde der Lösung im Becherglas, bestehend aus 6 mol sek-Butanol und 0,04 mol Nickelnitrat-hexahydrat, Stearinsäure im Bereich von **0,01 bis 0,2 mol** (0,01/ 0,02/ 0,04/ 0,08/ 0,2) hinzugefügt. Die so erhaltene Lösung wurde für 2 h 15 min gerührt und anschließend für 15 min auf 35 °C erwärmt. Nach der 30 minütigen Abkühlung auf Raumtemperatur, wurde die Lösung langsam dem Gemisch im Zweihalskolben, bestehend aus 1 mol Aluminiumtrisekbutoxid und 5 mol sek-Butanol, zugeführt. Anschließend für 3 h gerührt und danach folgend mit 28 mol Wasser (1 ml/min) hydrolysiert.

Probenbezeichnung: Al - 28 H₂O - x C₁₈ - 0,04 Ni

3.2 Trocknung

Sämtliche Proben wurden, wenn nicht anders erwähnt, im Anschluss an die 24 stündige Alterung einer Trocknung unterzogen. Dazu wurde die erhaltene Sol-Gel-Masse samt überstehendem Lösungsmittel in eine offene Keramischale (Durchmesser 20 cm, Höhe 6 cm) mit eingelegtem Filterpapier (Durchmesser 12,5 cm Filtrak 389 mittel bis weitporig), überführt und bei Raumtemperatur im geschlossenen Abzug getrocknet (Standardtrocknung).

3.2.1 Trockenschrank

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Trocknungsbedingungen bei Tränkkatalysatoren einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Katalysatorstruktur haben. Dahingehend wurde der Einfluss der Trocknungsbedingungen auf die spezifische Oberfläche und aktive Metallfläche untersucht. Zum Einsatz kam ein Trockenschrank der Firma Memmert (ULE 500), der sowohl in der Belüftungsstufe als auch bezüglich der Kammertemperatur variiert werden kann. Die Trocknung wurde in einer offenen Keramischale (Durchmesser 20 cm, Höhe 6 cm) mit eingelegtem Filterpapier (Durchmesser 12,5 cm Filtrak 389 mittel bis weitporig), im Temperaturbereich von 29 bis 65 °C (29/ 35/ 45/ 65) auf Belüftungsstufe 3 durchgeführt. Für jede Trocknungstemperatur wurde eine Probe nach 3.1.4 Al₂O₃, C₁₇H₃₅COOH und Ni mit 0,04 mol Nickelnitrat hexahydrat und 28 mol Wasser synthetisiert.

3.2.2 Vakuumtrockenschrank

Des Weiteren wurde mittels Vakuumtrockenschrank der Firma Memmert (VO200) mit angelegtem Vakuum von 900 bis 50 mbar (900/ 700/ 500/ 300/ 100/ 50) in einer offenen Keramischale (Durchmesser 20 cm, Höhe 6 cm) mit eingelegtem Filterpapier (Durchmesser 12,5 cm Filtrak 389 mittel bis weitporig), getrocknet. Das Standardprogramm belüftete alle 15 min den Trockenraum auf Atmosphärendruck und beheizte den Trockenraum auf 25 °C. Für jede Vakuumstufe wurde eine Probe nach 3.1.4 Al₂O₃, C₁₇H₃₅COOH und Ni mit 0,04 mol Nickelnitrat hexahydrat und 28 mol Wasser synthetisiert.

3.3 Kalzinierung

Sämtliche Proben wurden, wenn nicht anders erwähnt, einer Kalzinierung im Muffelofen der Firma Nabertherm (N11/H) unterzogen. Die getrocknete Katalysatorprobe wurde dazu gleichmäßig auf drei Keramikscheffchen (Höhe 1,5 cm, Länge 12,5 cm, Breite 2,5 cm) verteilt und mit einer Aufheizrate von 1 K/min auf 950 °C mit anschließender Haltedauer von 12 h behandelt (Standardkalzinierung).

3.3.1 Variation Kalzinierungsdauer

Abweichend von der Standardkalzinierung wurden Proben mit einer Aufheizrate von 1 K/min bei 950 °C, mit Haltedauern im Bereich von 0 bis 12 h (0/ 4/ 8/ 12) kalziniert. Dazu wurden drei Proben nach 3.1.4 Al₂O₃, C₁₇H₃₅COOH und Ni mit 0,04, 0,08 und 0,12 mol Nickelnitratsexahydrat präpariert, mit 28 mol Wasser (1 ml/min) hydrolysiert und anschließend getrocknet. Für die Kalzinierungsversuche wurden die erhaltenen Proben in vier gleichmäßige Portionen aufgeteilt. Die Kalzinierung erfolgte im Muffelofen (Nabertherm N11/H) unter Benutzung von vier Keramikscheffchen (Höhe 1,5 cm, Länge 12,5 cm, Breite 2,5 cm).

3.3.2 Variation Kalzinierungstemperatur

Um den Einfluss der Kalzinierungstemperaturen auf die Proben zu charakterisieren, wurden vier Proben nach 3.1.4 Al₂O₃, C₁₇H₃₅COOH und Ni mit 0, 0,04, 0,08 und 0,12 mol Nickelnitratsexahydrat präpariert, mit 28 mol Wasser (1 ml/min) hydrolysiert und getrocknet. Die so erhaltenen Proben wurden in vier gleichmäßige Portionen aufgeteilt. Anschließend im Muffelofen (Nabertherm N11/H) unter Benutzung von vier Keramikscheffchen (Höhe 1,4 cm, Länge 8 cm, Breite 1,3 cm) kalziniert. Die Aufheizrate betrug 1 K/min und die verwendeten Temperaturen waren 700, 950, 1100 und 1200 °C. Bei 700 und 950 °C wurden Haltedauern von 12 h verwendet. Mit steigender Kalzinierungstemperatur auf 1100 und 1200 °C wurden diese auf 6 h verringert.

3.4 Reduktion

Sämtliche Proben wurden, wenn nicht anders erwähnt, einer Reduktion im Gerät AutoChem 2910 der Firma Micromeritics unterzogen. Dazu wurden Probenmengen zwischen 200 und 400 mg eingewogen. Diese mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis 950 °C und einer Haltedauer von 60 min behandelt. Als Reduktionsgas wurde ein Gemisch, bestehend aus 5 Vol.-% Wasserstoff in Argon, verwendet (Standardreduktion).

3.4.1 Variation Reduktionsdauer und Aufheizrate

Der Einfluss der Reduktionsdauer wurde an ausgewählten Proben mit Nickelgehalten von 0,04, 0,08 und 0,12 mol untersucht. Die Proben wurden den Versuchsreihen unter 3.1.4 Al_2O_3 , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ und Ni entnommen. Getrocknet und kalziniert wurden diese unter Standardbedingungen. Reduziert mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis 950 °C und mit Haltedauern von 0 bis 180 min (0/ 30/ 60/ 120/ 180). Das Reduktionsgas 5 Vol.-% Wasserstoff in Argon wurde mit 50 ml/min zu dosiert. Ebenfalls wurde der Einfluss der Aufheizrate während der Reduktion auf diese Proben charakterisiert. Bei gleichbleibender Reduktionstemperatur und Haltedauer von 60 min wurden die Aufheizraten im Bereich von 2 bis 10 K/min (2/ 4/ 6/ 8/ 10) variiert.

3.4.2 Variation Volumenstrom Reduktionsgas und Art Reduktionsgas

Der Effekt der Veränderung des Volumenstromes an Reduktionsgas wurde im Bereich von 25 bis 75 ml/min (25/ 50/ 75) für das Reduktionsgas 5 Vol.-% Wasserstoff in Argon getestet. Dazu wurde eine Probe mit 0,04 mol Nickelbeladung und 28 mol Wasser verwendet, welche mit den unter 3.1.4 Al_2O_3 , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ und Ni beschriebenen Synthesebedingungen präpariert wurde. Im Anschluss daran wurde die Probe einer Vakuumtrocknung bei 900 mbar (Belüftung auf Atmosphärendruck alle 15 min) und einer Standardkalzinierung unterzogen.

3.4.3 Absenkung Wasserstoffpartialdruck „Doppelreduktion“

Wie unter 2.5 Reduktion Nickeloxid erwähnt, kann durch die Variation des Wasserstoffpartialdruckes, die aktive Metallfläche bei imprägnierten Katalysatoren beeinflusst werden. Im Folgenden wurde daher die gleiche Probe wie unter 3.4.2 Variation

Volumenstrom Reduktionsgas und Art Reduktionsgas verwendet. Für die erste Reduktion wurde reiner Wasserstoff mit einem Volumenstrom von 75 ml/min verwendet und für die zweite Reduktion ein Gemisch bestehend aus 5 Vol.-% Wasserstoff in Argon (50 ml/min). Die Ergebnisse dieser Doppelreduktion sind in Tabelle 23 und Tabelle 24 dargestellt. Alle anderen verwendeten Proben unter 5.7.4 Absenkung Wasserstoffpartialdruck „Doppelreduktion“ wurden den Probenreihen aus 3.1.2 Al₂O₃ und Aktivkomponente Nickel und 3.1.4 Al₂O₃, C₁₇H₃₅COOH und Ni entnommen. Bei diesen Proben wurde die erste Reduktion mit 100 ml/min reinem Wasserstoff und die zweite mit 50 ml/min 5 Vol.-% Wasserstoff in Argon durchgeführt. Zwischen den beiden Reduktionsschritten wurde eine Spülphase mit 50 ml/min Argon eingeführt. Dazu wurde eine Temperaturrampe auf 400 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min benutzt und im Anschluss die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt.

4 Probencharakterisierung/Untersuchungsmethoden

Sämtliche Betriebsgase wurden von der Firma Air Liquide in folgenden Reinheiten bezogen.

Methan 4.5, Kohlenstoffdioxid 4.5, Propan 3.5, Wasserstoff 5.0, Helium 5.0, Stickstoff 5.0, synthetische Luft (Wasser unter 3ppm-mol, KW unter 0,1ppm-mol, CO unter 1ppm-mol und CO₂ unter 1 ppm-mol Gemisch)

Argon (Wasser unter 3 ppm-mol, Sauerstoff unter 2 ppm-mol und KW unter 0,5 ppm-mol)

Argon W für Spektrometrie, 5 % Wasserstoff

4.1 Stickstoff-Tieftemperatur-Sorption

Die Charakterisierung der Proben erfolgte mit dem Gerät Sorptomatic 1990 der Firma ThermoFinnigan. Zur Probenvorbereitung wurden alle Proben vor Messbeginn für 24 Stunden bei 120 °C im Hochvakuum (10^{-5} mbar) ausgeheizt. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden über den gesamten p/p_0 Bereich der Relativdrücke von 0,0 bis 1,0 bestimmt. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgt auf Grundlage einer Stickstoff-Monoschicht, wobei die Fläche für ein adsorbiertes Stickstoffmolekül mit $0,162 \text{ nm}^2$ angenommen wird. Im Bereich der Relativdrücke der Adsorptionsisotherme p/p_0 von 0,05 bis 0,15 wurde durch die Gleichung nach Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) die spezifische Oberfläche ($F_{\text{spez.}}$) bestimmt [85]. Das Gesamtporenvolumen wird unter der Annahme, dass bei einem Relativdruck p/p_0 von 0,99 sämtliche zugängliche Poren mit kondensiertem Stickstoff gefüllt sind, bestimmt. Unter der Annahme des Modells paralleler zylindrischer Poren, ist die Ermittlung der Porenverteilung aus dem Desorptionsast der Isothermen mittels der Methode nach Barrett-Joyner-Halenda [86] für mesoporöse Materialien möglich. Für die Berechnung der mittleren Porendurchmesser $d_{p, \text{mitt.}}$ wurde der Bereich von 0,3 bis 0,95 p/p_0 verwendet. Das Porenintervall $d_{p, [\text{min}, \text{max}]}$ nm, welches den Bereich zwischen kleinstem und größtem Porendurchmesser charakterisiert, wurde ab einem d_v/d_\emptyset von 0,01 ermittelt. Zur Auswertung der Messungen wurde die Software Advanced Data Processing Version 5.1 Release 5.17 von Thermo Electron verwendet. Die Feststoffdichte für sämtliche Proben wurde mit $3,5 \text{ g/cm}^3$ angenommen. Eine Korrektur mit den durch Heliumverdrängung bestimmten Feststoffdichten der Proben (4.5 Helium Dichtemessung)

wurde nicht vorgenommen, da die diesbezügliche Abweichung der spezifischen Oberfläche unter $0,5 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Probe}}$ liegt und somit keinen Mehrwert für die Auswertung darstellt.

4.2 Temperaturprogrammierte Reduktion/Adsorption

Mittels der temperaturprogrammierten Reduktion und Adsorption (Abbildung 6) sind Aussagen bezüglich der Metall-Trägerwechselwirkung, der aktiven Metallfläche, der Dispersität und der Partikeldurchmesser der Aktivkomponente möglich.

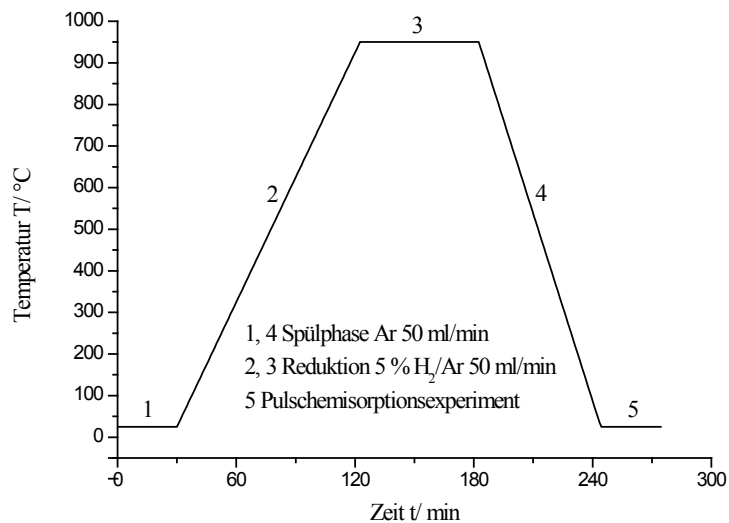


Abbildung 6 Temperaturverlauf der temperaturprogrammierten Reduktion

Verwendet wurde das Gerät AutoChem 2910 der Firma Micromeritics. Für die temperaturprogrammierte Reduktion/Adsorption wurden Probenmengen zwischen 200 und 400 mg eingewogen und dann im u-förmigen Quarzglasrohr mit Quarzwolle über und unter der Probenschüttung fixiert. Nach einer 30 minütigen Spülphase (Argon 50 ml/min) wurde das Reduktionsgas mit 50 ml/min (5 Vol.-% Wasserstoff in Argon) durch die Probe geleitet. Anschließend wurde mittels Temperaturrampe (10 K/min) auf 950 °C erwärmt und diese Temperatur für 60 min gehalten. Vor der folgenden Abkühlung auf Raumtemperatur wurde auf 50 ml/min Argon umgeschaltet und die Probe durchspült. Nach Erreichen von Raumtemperatur und einer stabilen Basislinie des Wärmeleitfähigkeitsdetektors wurde das Pulschemisorptionsexperiment gestartet. Dazu wurden als Trägergas Argon 50 ml/min und als Adsorptiv Wasserstoff 50 ml/min verwendet. Die Pulsanzahl des Dosierschleifeninhalts (0,5 ml) wurde auf zehn eingestellt, wobei die Wartezeit zwischen den Pulsen auf 10 min

festgelegt wurde. Die anschließende Auswertung wurde unter Zuhilfenahme der Software AutoChem 2910 (Version 4.02) durchgeführt. Die verwendeten Stoffdaten für Nickel sind: Atommasse 58,710 u, Platzbedarf Atom 0,0649 nm², Dichte 8,9 g/cm³, stöchiometrischer Faktor Bindung Wasserstoff an Nickel 2, Formfaktor 6 für die Berechnung der Nickelpartikeldurchmesser.

Bei der Verwendung von Wasserstoff 5.0 als Reduktionsgas wurde im Anschluss an die Abkühlung eine Spülphase eingefügt. Dazu wurde bei gleichbleibendem Volumenstrom an Argon (50 ml/min) eine Temperaturrampe auf 400 °C (10 K/min) eingefügt, in Folge dessen wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend das Pulschemisorptionsexperiment unter gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt.

4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit dem Gerät D8 Advance X-Ray Diffractometer der Firma Bruker vermessen. Die Messungen erfolgten mit Cu-K-alpha-Strahlung der Wellenlänge 0,15418 nm, sie wurden mit einer Haltezeit von 0,5 s und einer Schrittweite von 0,013 ° 2 Theta durchgeführt (Standardprozedur). Bei sämtlichen dargestellten Röntgendiffraktogrammen wurde eine Basislinienkorrektur und anschließende Glättung mit der Software Bruker Diffrac Plus Eva Version 2010/2 durchgeführt.

Weiterhin wurden die in Abbildung 8 dargestellten Röntgendiffraktogramme der reinen Aluminiumoxide benutzt, um die erhaltenen Diffraktogramme auszuwerten. Diese sind der Datenbank PDF-2 des International Centre for Diffraction Data (ICDD) entnommen.

4.4 Thermogravimetrische Untersuchung

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mittels des Gerätes SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA der Firma TA Instruments durchgeführt. Dabei wurde im Bereich von 25 bis 950 °C, bei einer Aufheizrate von 10 K/min, der Abbrand des bei der katalytischen Testung abgeschiedenen Kohlenstoffs, im kohlenwasserstofffreien Druckluftstrom (110 ml/min) als Gewichtsverlust, verfolgt. Für die Auswertung der Messungen mit Hilfe der Software Universal Analysis Program Version 1.10B der Firma TA Instrument, wurde das Temperaturintervall von 200 bis 900 °C gewählt, um eventuell physisorbiertes Wasser als Einflussgröße auszuschließen.

4.5 Helium Dichtemessung

Die Messungen zur Ermittlung der Gerüstdichte wurden mit dem Gerät PYCNOMATIC ATC der Firma Thermo Finnigan angefertigt. Als Messgas wurde Helium verwendet. Zur Entfernung von physisorbiertem Wasser wurden die Proben bei 120 °C für 24 h im Trockenschrank ausgeheizt und im Anschluss in das Messgerät überführt. Vor der Messung wurden 15 Spülzyklen durchgeführt und die Messbedingungen auf maximal 15 Messungen eingestellt. Nach Erhalt von drei Messwerten, welche eine Standardabweichung von 0,05 % aufweisen, wird die Messung beendet und der Wert für die Gerüstdichte inklusive Standardabweichung ausgegeben. Die ermittelten Gerüstdichten sind in Tabelle A 1 dargestellt.

4.6 Katalytische Testanlage

Zur katalytischen Testung wurden 100 mg Katalysator (100 bis 200 µm) und 1,5 g alpha-Aluminiumoxid (1500 °C gegläht, 100 bis 200 µm) eingewogen. Den Reaktionsraum stellt ein Quarzglasrohr (Innendurchmesser 12 mm, Länge 60 cm) dar, in dessen Mitte sich eine Quarzglasfritte (G1) als Probenträger befindet. Das alpha-Aluminiumoxid dient als Frittenschutz und befindet sich unter der Katalysatorschüttung. Der Reaktor wird mittels einer Mantelheizung (Watlow VS1 02A12S 550 W) auf die im PID Regler (Eurotherm 2408) eingestellte Temperatur geheizt, wobei das Thermoelement Typ K direkt über der Katalysatorschüttung angebracht ist. Mittels Massenflussregler (MKS 1259) wurden die Volumenströme von Methan (20 ml/min) und Kohlenstoffdioxid (20 ml/min) dem Reaktor zugeführt. Sämtliche Massenflussregler wurden mit Hilfe des Gerätes Agilent Flow Meter ADM 2000 kalibriert. Mittels des Massenflussreglers für Methan, konnte unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors auch Wasserstoff zu dosiert werden. Der Massenflussregler für Kohlenstoffdioxid wurde auch für die Dosierung des Reduktionsgases 5 Vol.-%Wasserstoff in Argon verwendet. Als Inertgas für Spül-, Abkühl- und Aufheizphasen wurde Stickstoff mit einem eigenen Massenflussregler MKS 1259 verwendet. Als Referenzgas, um die Volumenzunahme der katalytischen Testreaktion zu berücksichtigen, wurde Propan verwendet. Dieses wurde mittels Massenflussregler (Brooks 4800) mit einem Volumenstrom von 5 ml/min hinter dem Reaktor dem Analysengemisch hinzugefügt.

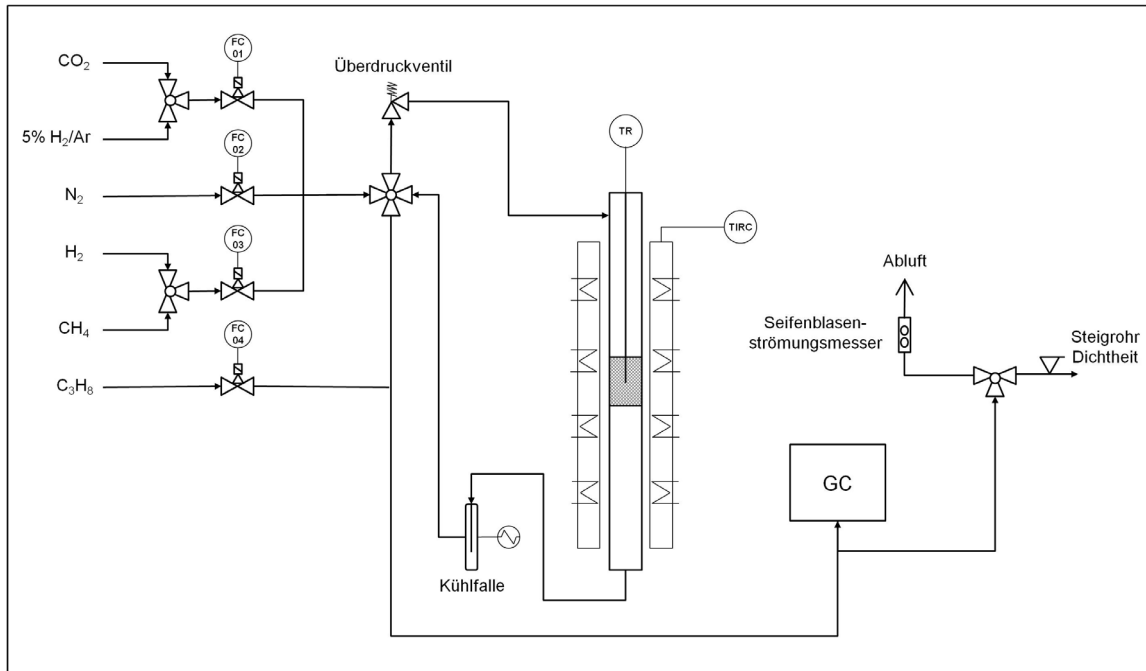


Abbildung 7 Anlagenschema katalytische Testanlage für das trockene Reformieren von Methan

Zur qualitativen und quantitativen Auswertung wurde ein Gaschromatograph der Firma Shimadzu (GC-14B PTF), welcher einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einen Flammenionisationsdetektor besitzt, eingesetzt. Mittels Dosierschleife (250 μ l, Split 1:20) wurde die zu analysierende Probe auf die Trennsäule aufgebracht (Carboxen 1006 Plot 30 m, Innendurchmesser 0,53 mm). Als Trägergas diente Helium mit einem Vordruck von 10 kPa. Die stoffliche Auftrennung wurde mit einem Temperaturprogramm mit 10 minütiger Haltedauer bei 45 $^{\circ}$ C, anschließender Heizrampe (24 K/min) auf 240 $^{\circ}$ C (Haltedauer 10 min) und Kühlrampe auf 45 $^{\circ}$ C (22 min) durchgeführt. Somit wurde alle 50 min eine Probe des Reaktionsgases analysiert. Zur Auswertung der Peakflächen kam die Software Shimadzu Class-VP 4 zur Anwendung. Die katalytische Aktivität wurde anhand der Umsätze von Methan bestimmt. Um den Einfluss der Volumenzunahme der Reaktion auf den Dosierschleifeninhalt zu berücksichtigen, wurden im Betrieb ohne Katalysator (Methan und Kohlenstoffdioxid je 20 ml/min, Propan 5 ml/min) die Peakflächen A_{Ein} der Stoffe bestimmt. Die während der Reaktion ermittelten Peakflächen A_{Aus} konnten dadurch ins Verhältnis gesetzt werden und somit die Volumenzunahme korrigiert werden. Zuerst wurde der Korrekturfaktor für Propan (Gleichung 8) ermittelt, dieser dann mit der erhaltenen Peakfläche für Methan multipliziert (Gleichung 9) und anschließend der Umsatz für Methan nach Gleichung 10 errechnet.

Korrekturfaktor Propan $x = A_{Ein,Propan} / A_{Aus,Propan}$ (8)

korrigierte Fläche Methan $A_{Aus,Methan} * x = A_{Aus,Methan,korrigiert}$ (9)

Umsatz Methan $U_{Methan} = \frac{(A_{Ein,Methan} - A_{Aus,Methan,korrigiert})}{A_{Ein,Methan}}$ (10)

4.7 Bestimmung Metallgehalte

Der Metallgehalt einer Probe wurde durch eine Analyse bei der Firma Agilent Technologies bestimmt. Die Probenvorbereitung fand bei der Firma CEM statt, dazu wurde 50 mg Probe mit je 5 ml Schwefel- und Phosphorsäure aufgeschlossen und anschließend mit 25 ml Wasser aufgefüllt. Anschließend wurde die Probe mit dem Gerät Agilent 240FS-Flammen-Atomabsorptionsspektrometer (Lachgas/Acetylen) vermessen. Die erhaltenen Massenanteile dieser Probe, Aluminium 50,5 Ma.-% und Nickel 4,13 Ma.-%, weichen nur geringfügig von den errechneten Werten (Aluminium 50 Ma.-%, Nickel 4,35 Ma.-%) ab. Auf weitere Metallgehaltsuntersuchungen wurde verzichtet, da aufgrund der Synthesebedingungen nicht davon auszugehen ist, dass ein Verlust an Metallspezies stattfindet.

5 Ergebnisse und Diskussion

Sämtliche Ergebnisse stammen, soweit nicht anders erwähnt, von Katalysatorsystemen, welche die Standardtrocknung und Standardkalzinierung durchlaufen haben. Zur Ermittlung der aktiven Metallfläche kam, wenn nicht anders erwähnt, die Standardreduktion zum Einsatz. Die Reflexe für die Röntgenpulverdiffraktogramme der Reinsubstanzen von Alpha- (ICDD 43-1484, 42-1468, 10-0173), Theta- (ICDD 35-0121, 11-0517, 23-1009), Delta- (ICDD 16-0394, 04-0877), Gamma-Aluminiumoxid (ICDD 29-1486, 29-0063, 10-0425) und Nickelaluminiumoxidspinell (JCPDS 10-0339), sowie für Nickel (JCPDS 03-065-2865) und Nickeloxid (JCPDS 04-0835) sind in Abbildung 8 dargestellt.

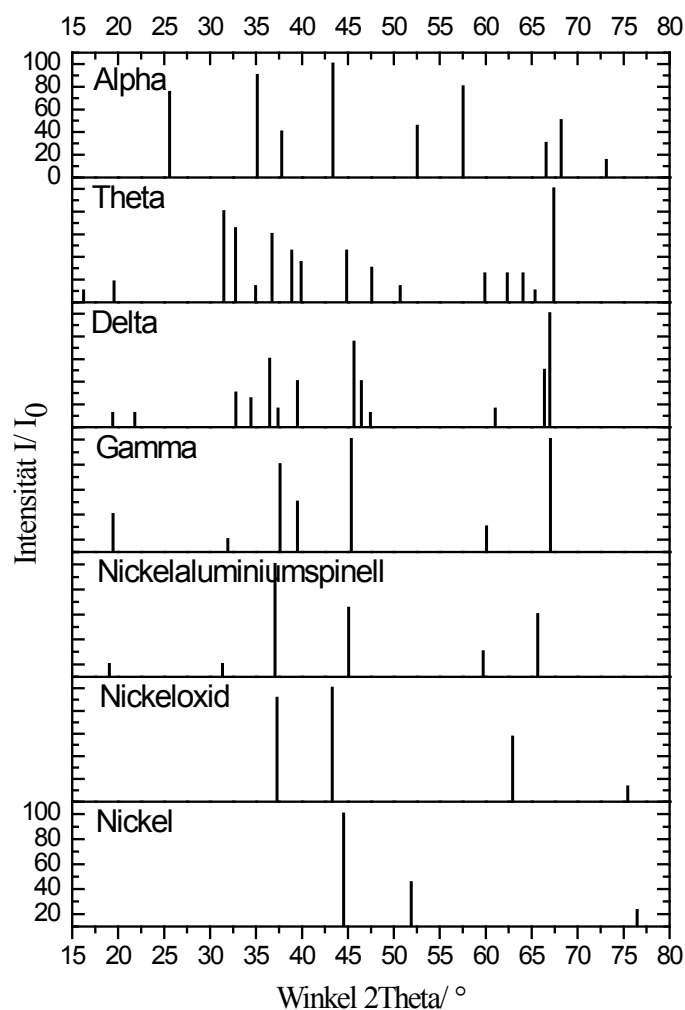


Abbildung 8 Röntgenreflexe der verschiedenen Aluminiumoxidmodifikationen und Nickelverbindungen, entnommen der Datenbank PDF-2 des International Centre for Diffraction Data (ICDD)

5.1 Katalysatorgerüst Al_2O_3

Probenbezeichnung: Al - x H_2O

Das Katalysatorgerüst, bestehend aus mesoporösem Aluminiumoxid, wird über die Hydrolyse von Aluminiumtrisekbutoxid hergestellt. Durch Variation der zur Hydrolyse eingesetzten Wassermenge ist eine Einflussnahme auf die sich ausbildenden spezifischen Oberflächen möglich. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, liegen die durch die Variation der Wassermenge erhaltenen spezifischen Oberflächen im Bereich von 73 bis $138 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$ und weisen somit eine Differenz von $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$ auf, welche einen erheblichen Einfluss auf die spätere Dispersität der Aktivkomponente ausüben könnten.

Tabelle 2 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H_2O in Abhängigkeit der Wassermenge

Probenbezeichnung ¹	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$d_{\text{P, [min, max]}} / \text{nm}$	$d_{\text{P, mitt.}} / \text{nm}$
Al - 2,5 H_2O	138	5 - 26	15,72
Al - 4 H_2O	134	5 - 31	17,96
Al - 8 H_2O	137	6 - 37	24,07
Al - 12 H_2O	129	7 - 40	25,26
Al - 16 H_2O	112	5 - 30	19,16
Al - 20 H_2O	78	7 - 25	15,10
Al - 24 H_2O	80	7 - 26	14,39
Al - 28 H_2O	84	5 - 22	15,38
Al - 32 H_2O	75	6 - 23	16,20
Al - 50 H_2O	73	6 - 23	13,48

¹Standardkalkzinierung 0-950 °C 1 K/min, 12 h im Muffelofen

Mit steigender Wassermenge ist eine Zunahme der mittleren Porendurchmesser bis zu 12 mol H_2O zu verzeichnen. Mit steigender Wassermenge, über 12 mol hinaus, nehmen diese wieder ab. Die Ergebnisse stimmen mit den von Huang [35] gemachten Beobachtungen überein. Huang beobachtete den maximalen mittleren Porendurchmesser bei einem Al: H_2O Verhältnis von 1:7, wohingegen hier das Maximum bei 1:12 vorliegt. Während Huang die Reaktion von Aluminiumtrisekbutoxid ohne Lösungsmittel mit Wasser im Mörser durchführte, fand hier eine Synthese in sek-Butanol statt. Auch die spezifischen Oberflächen zeigen eine Verschiebung im Vergleich zu den von Huang publizierten Werten, aufgrund des

verwendeten Lösungsmittels. Weiterhin zeigt die spezifische Oberfläche eine starke Abhängigkeit von der zur Hydrolyse verwendeten Wassermenge. Die angefertigten Röntgenpulverdiffraktogramme, dargestellt in Abbildung 9, geben Aufschluss über den Grund der starken Abnahme der spezifischen Oberfläche mit steigendem Wassergehalt. Ab einem Wassergehalt von 16 mol sind deutliche Reflexunterschiede in den Diffraktogrammen zu erkennen.

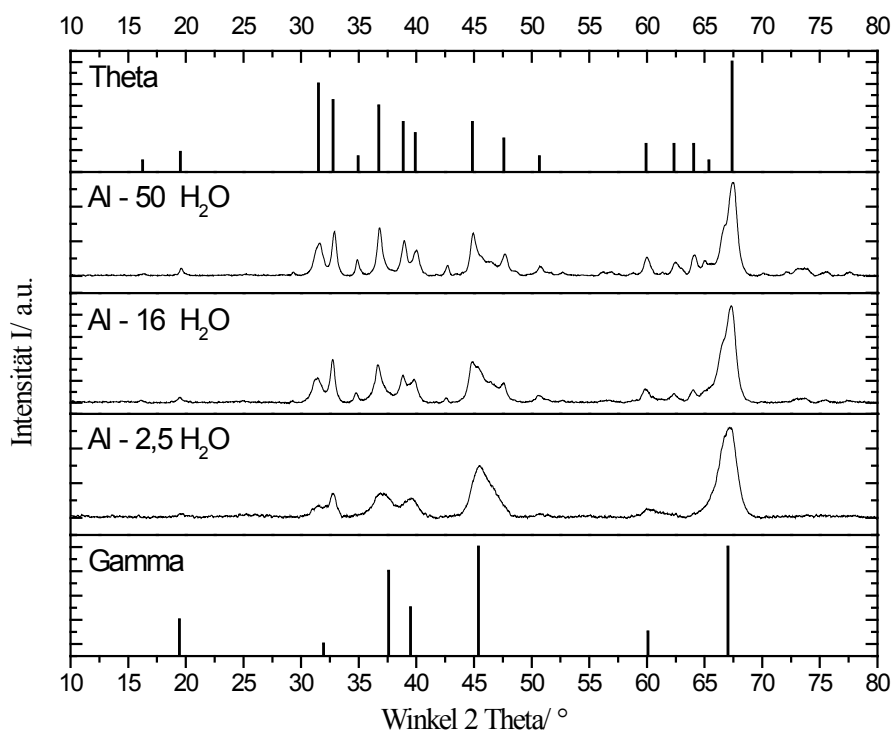


Abbildung 9 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H₂O in Abhängigkeit des Wassergehaltes

Diese lassen sich auf die Ausbildung von verschiedenen Aluminiumoxidformen (Abbildung 1 und Abbildung 8) zurückführen. Während bei niedrigen Wassergehalten im Bereich unter 16 mol Wasser die ausgebildete Aluminiumoxidform hauptsächlich aus gamma- und delta-Aluminiumoxid besteht, ist bei höheren Wassergehalten ab 16 mol noch theta-Aluminiumoxid entstanden. Dies steht mit den von Yoldas [20] und Huang [35] gemachten Beobachtungen im Einklang. Yoldas konnte zeigen, dass durch Zugabe von Alkohol, bei der ansonsten in wässriger Lösung stattfindenden Hydrolyse von Aluminiumtrisekbutoxid, eine Umwandlung von Pseudoböhmit zu Bayerit verhindert wird. Umgekehrt ist hier nun die gesteigerte Menge von Wasser dafür verantwortlich, dass sich bei der Hydrolyse Bayerit ausbilden kann. Durch die anschließende Kalzinierung bei 950 °C der gebildeten Aluminiumhydroxidformen kommt es zur Ausbildung von unterschiedlichen Aluminiumoxidphasen.

5.2 Al₂O₃ und Aktivkomponente Nickel Ni

Probenbezeichnung: Al - x H₂O - 0,04 Ni

Durch die Einführung von Nickel als Aktivkomponente findet im Vergleich zu reinem Aluminiumoxid eine Stabilisierung der spezifischen Oberfläche bei Wassergehalten bis 32 mol statt. Einzig bei einem sehr hohen Wassergehalt von 50 mol scheint der Nickelzusatz keinen Einfluss auf die spezifische Oberfläche auszuüben. In Tabelle 3 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 3 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge

Probenbezeichnung ¹	F _{spez./ m²*g_{Probe}⁻¹}	d _{p, [min, max]/ nm}	d _{p, mitt./ nm}
Al - 2,5 H ₂ O - 0,04 Ni	121	4 - 34	13,57
Al - 4 H ₂ O - 0,04 Ni	138	4 - 34	14,95
Al - 8 H ₂ O - 0,04 Ni	118	4 - 25	16,50
Al - 12 H ₂ O - 0,04 Ni	112	3 - 35	17,88
Al - 16 H ₂ O - 0,04 Ni	94	4 - 37	15,90
Al - 20 H ₂ O - 0,04 Ni	90	3 - 27	17,01
Al - 24 H ₂ O - 0,04 Ni	94	13 - 40	31,50
Al - 28 H ₂ O - 0,04 Ni	97	13 - 40	27,46
Al - 32 H ₂ O - 0,04 Ni	95	11 - 40	28,62
Al - 50 H ₂ O - 0,04 Ni	77	6 - 21	13,87

¹Standardkalkinierung 0-950 °C 1 K/min, 12 h im Muffelofen

Die angefertigten Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 10) zeigen, dass es bei allen Proben zur Ausbildung von gamma-Aluminiumoxid kommt. Bei vergleichender Betrachtung mit dem Diffraktogramm der Probe mit 50 mol H₂O und allen anderen, lässt sich eine Verschiebung des Reflexes von 66,79 zu 66,99 ° erkennen. Da sämtliche Reflexe dieser Probe zu höheren Werten verschoben sind wird dies auf eine Messungenauigkeit bzw. Messfehler zurückzuführen sein. Reines gamma-Aluminiumoxid hat an dieser Stelle einen Wert von 67,03 °.

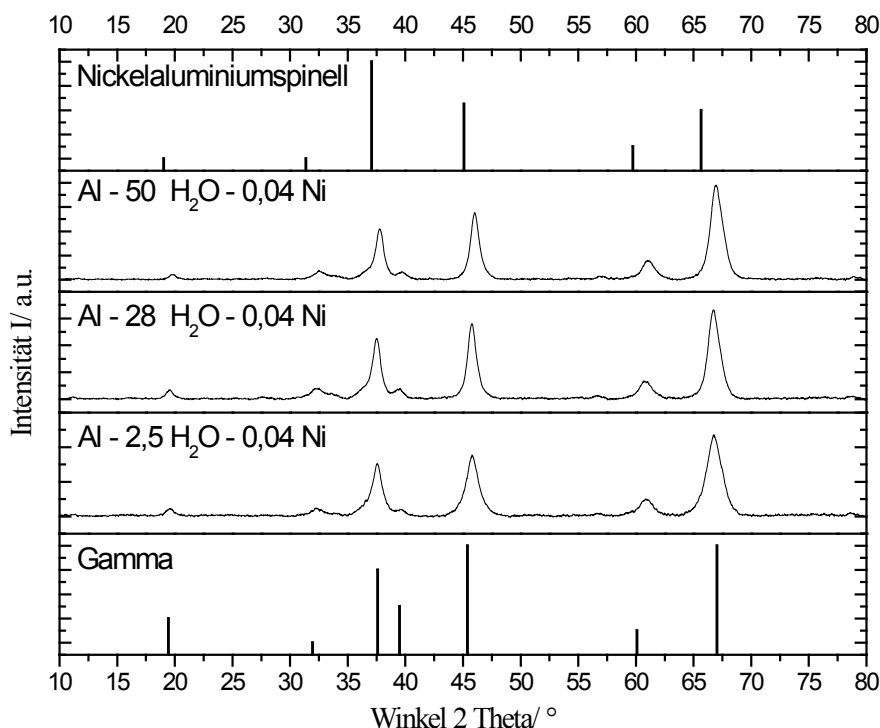


Abbildung 10 Röntgendiffraktogramme der Proben mit 0,04 mol Nickelbeladung in Abhängigkeit der Wassermenge

Die Verschiebung zu niedrigeren 2θ Werten lässt sich auf den Einbau von Nickel in die sich ausbildende Defektspinellstruktur erklären [44, 52], welche einhergeht mit sehr starken Metall-Träger-Wechselwirkungen. In den Röntgenanalysen sind nur Reflexe von gamma-Aluminiumoxid bzw. dem ausgebildeten Nickelaluminiumspinell zu erkennen. Demzufolge muss als Ausgangsverbindung nach der Hydrolyse Böhmit bzw. Pseudoböhmit vorgelegt haben. Nickelnitratsexahydrat hat in wässriger Lösung einen sauren Charakter und könnte, zu einer gesteigerten Hydrolysegeschwindigkeit [14] führen, welche zu der Ausbildung von Pseudoböhmit beiträgt [38]. Weiterhin könnte das Nickelnitrat eine sowohl dirigierende als auch inhibierende Wirkung ähnlich der abgespaltenen Alkoholmoleküle [35] haben und dadurch zu einer Stabilisierung der Pseudoböhmitstruktur beitragen. Mit steigendem Wassergehalt ist eine Abnahme der spezifischen Oberfläche zu verzeichnen. Das Wasser wird demzufolge mit dem Nickelnitrat die ausgebildeten Pseudoböhmitketten über Wasserstoffbrückenbindungen koordinieren (Abbildung 11).

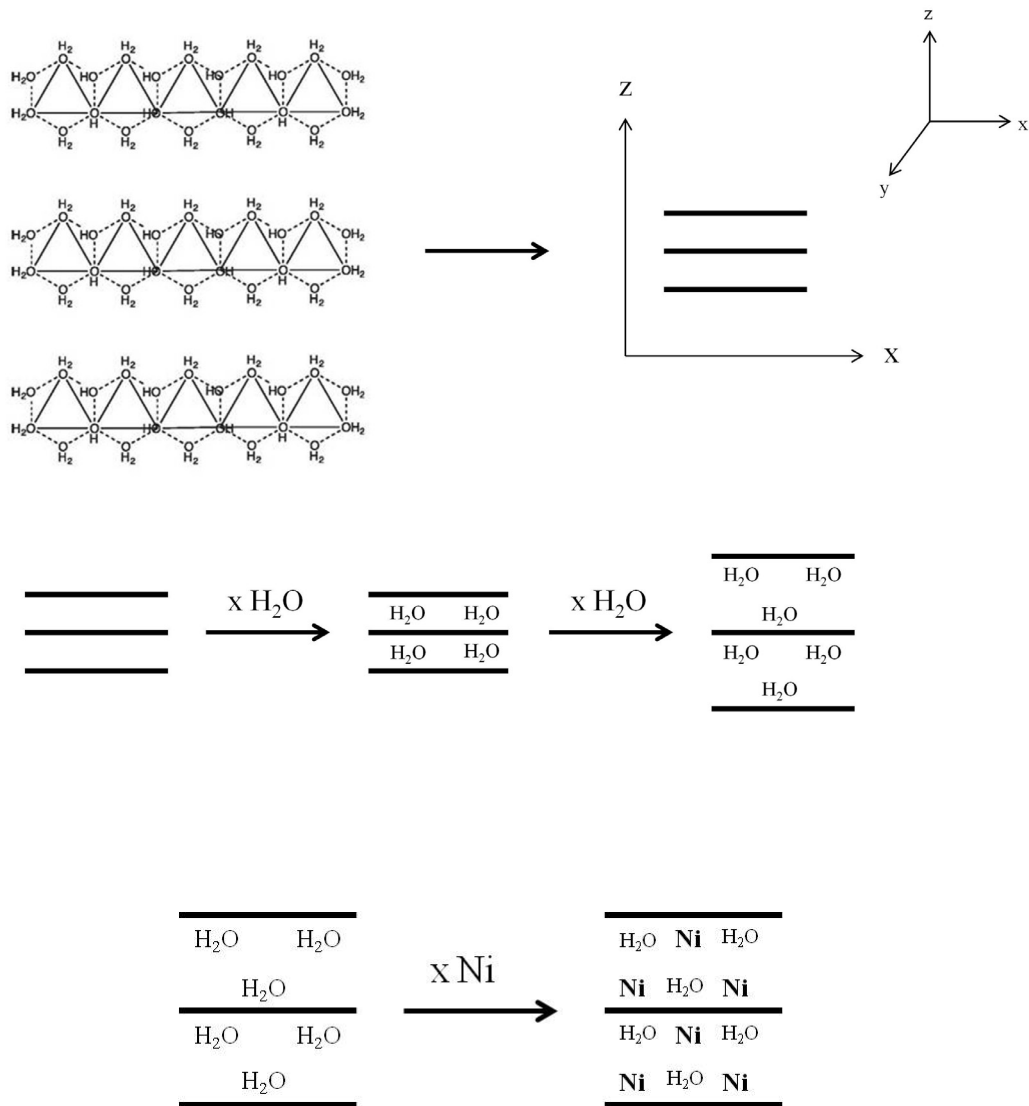


Abbildung 11 Durch Wasser koordinierte Pseudoböhmstruktur, welche Nickel beinhaltet

Durch Erhöhung der Wassermenge werden diese Zwischenschichten an Volumen zunehmen und dadurch nach der Kalzinierung größere Poren ausbilden. Die ermittelten mittleren Porendurchmesser bestätigen diese Vermutung nur bedingt. Die Porenverteilungen (Abbildung 12) zeigen jedoch deutlich die Verschiebung zu größeren Porendurchmessern. Bei der anschließenden Kalzinierung führt das in den Zwischenräumen fixierte Nickel zur Ausbildung eines Nickelaluminiumspinells, welcher die spezifischen Oberflächen bei höheren Wassergehalten, gegenüber denen ohne Nickelzusatz präparierten Proben, stabilisiert. Einzig bei sehr hohen Wassergehalten von 50 mol sind sowohl spezifische Oberfläche als auch Porendurchmesser mit den Ergebnissen ohne Nickelzusatz vergleichbar.

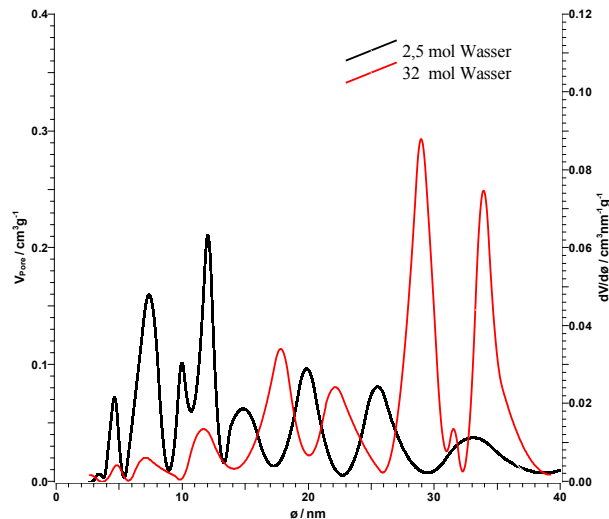


Abbildung 12 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H der Proben Al - 2,5 H₂O - 0,04 Ni und
Al - 32 H₂O - 0,04 Ni

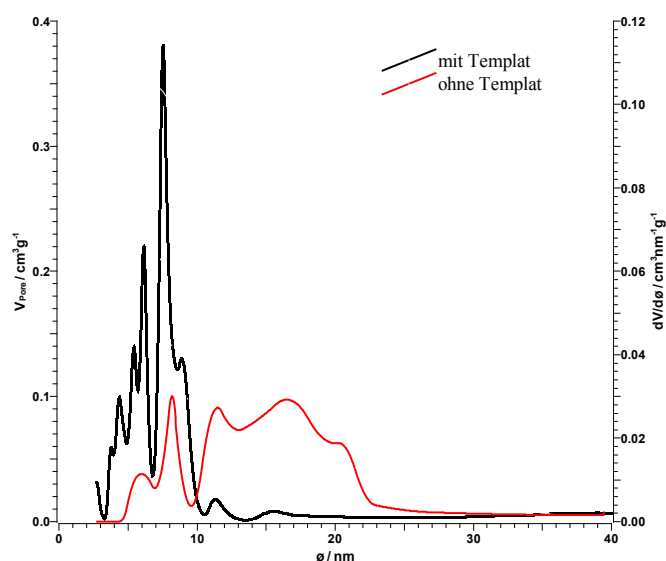
Das Röntgendiffraktogramm der Probe mit 50 mol Wasser weist Reflexe für reines gamma-Aluminiumoxid bzw. den Nickelaluminiumspinell auf. Demzufolge kann vor der Kalzinierung nur Pseudoböhmit vorgelegen haben. Aber die Verschiebung zu kleineren 2 Theta Werten ist deutlich geringer als bei den Proben mit geringerer Wassermenge, Der hohe Wassergehalt muss also dazu führen, dass die Pseudoböhmitketten zwar ein Gelnetzwerk ausbilden (Gel nach Alterung vorhanden, Sichtprobe), aber gleichzeitig müssen sich große Wasserbereiche ausbilden, welche das gelöste Nickelnitrat hexahydrat beinhalten. Bei der nun folgenden Trocknung und anschließenden Kalzinierung kann das Nickel nur schwach mit dem Aluminiumoxid wechselwirken. Die ermittelten Dispersitäten (Tabelle 4) stützen diese Vermutungen. Mit steigendem Wassergehalt ist eine Zunahme der Partikeldurchmesser von Nickel zu verzeichnen, welcher bei einem Wassergehalt von 50 mol am größten ist. Es ist also davon auszugehen, dass durch die hohen Wassergehalte die Wechselwirkungen mit der sich ausbildenden Pseudoböhmitnetzwerkstruktur stark nachlassen und es somit zu Ansammlungen der Nickelspezies kommt, welche letztlich zu geringen spezifischen Oberflächen und aktiven Metallflächen führt.

Tabelle 4 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge

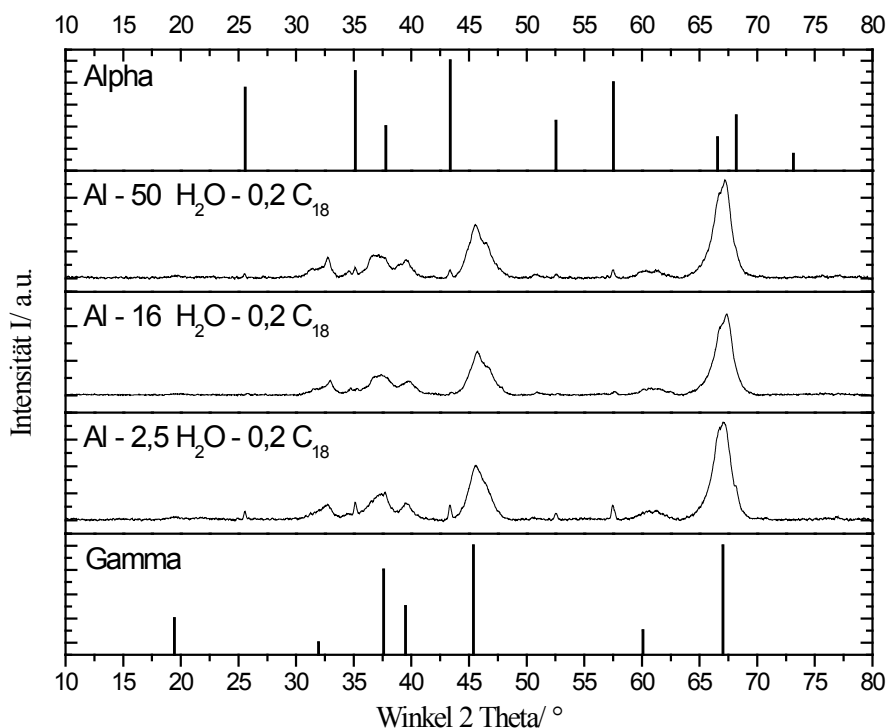
Probenbezeichnung	$F_{\text{akt.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	D/ %	$D_{\text{p,Ni}} / \text{nm}$
Al - 2,5 H ₂ O - 0,04 Ni	1,0	3,3	30
Al - 4 H ₂ O - 0,04 Ni	1,0	3,4	30
Al - 8 H ₂ O - 0,04 Ni	0,6	2,2	45
Al - 12 H ₂ O - 0,04 Ni	0,2	0,8	120
Al - 16 H ₂ O - 0,04 Ni	0,2	0,6	165
Al - 20 H ₂ O - 0,04 Ni	0,1	0,4	262
Al - 24 H ₂ O - 0,04 Ni	0,2	0,8	125
Al - 28 H ₂ O - 0,04 Ni	0,3	0,9	115
Al - 32 H ₂ O - 0,04 Ni	0,4	1,2	82
Al - 50 H ₂ O - 0,04 Ni	0,1	0,4	280

5.3 Al₂O₃ und Templat Stearinsäure C₁₇H₃₅COOH

Durch die Verwendung von Tensidmolekülen als strukturdirigierendes Templat konnte Bagshaw [26] eine Verbesserung der spezifischen Oberfläche erzielen. Im Folgenden wurde daher 0,2 mol Stearinsäure der Synthesemischung hinzugefügt. Die Ergebnisse zeigen eine enge Porenverteilung im Vergleich zu Proben ohne Templatzusatz (Abbildung 13).

Abbildung 13 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H. der Proben Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ und Al - 28 H₂O

Durch den Zusatz von Stearinsäure konnte eine enge Porenverteilung im Bereich von 3 bis 15 nm realisiert werden. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Proben ohne Zusatz von Stearinsäure, ist eine gegenläufige Tendenz der spezifischen Oberflächen in Abhängigkeit der Wassermenge zu erkennen. Mit steigender Wassermenge kommt es, wie in Tabelle 5 dargestellt, zu einer Zunahme der spezifischen Oberflächen, welche aber nicht die Maximalflächen der Proben ohne Stearinsäure erreichen. Laut Vaudry [27] und Kim [34] wechselwirkt das Carbonsäureanion mit dem Aluminiumhydroxid und sorgt so für die Ausbildung einer Mizellstruktur. Weiterhin sorgt diese Struktur für die Ausbildung von Pseudoböhmit, wie aus den erhaltenen Röntgenspektren der kalzinierten Proben Abbildung 14 ersichtlich ist. Zum Großteil handelt es sich um gamma-Aluminiumoxid mit teilweise vorhandenen alpha-Aluminiumoxidstrukturen. Für die Ausbildung von Pseudoböhmit kann sowohl die dirigierende bzw. inhibierende Wirkung der Stearinsäure als auch deren leicht saurer Charakter (Protonierung der Abgangsgruppe Aluminiumtrisekbutoxid) verantwortlich sein. Beide Eigenschaften führen zu kettenähnlichen Pseudoböhmitstrukturen [37, 38]. Bei der anschließenden Kalzinierung wird das Templat ausgebrannt und dadurch eine Porenstruktur gebildet. Die sehr kleinen Poren scheinen sich während der weiteren Kalzinierung negativ auf die spezifische Oberfläche auszuwirken. Durch die geringen Wandabstände der ausgebildeten Trägerstruktur kommt es zu Sinterungserscheinungen, welche für den Verlust an spezifischer Oberfläche verantwortlich sind. Weiterhin fehlt eine auf das Trägergerüst stabilisierend wirkende Spezies. Daher kommt es, wie aus den auftretenden alpha-Aluminiumoxidreflexen ersichtlich, zu einer Phasenumwandlung des Aluminiumoxides mit weiter einhergehendem Verlust an spezifischer Oberfläche.

Abbildung 14 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ in Abhängigkeit der WassermengeTabelle 5 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ in Abhängigkeit der Wassermenge

Probenbezeichnung	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$d_{\text{p, [min, max]}} / \text{nm}$	$d_{\text{p, mitt.}} / \text{nm}$
Al - 2,5 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	71	3 - 5	5,02
Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	63	3 - 5	5,62
Al - 8 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	73	3 - 5	5,75
Al - 12 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	92	3 - 7	5,91
Al - 16 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	104	3 - 8	7,60
Al - 20 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	106	3 - 10	6,65
Al - 24 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	92	3 - 9	7,14
Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	113	3 - 10	7,53
Al - 32 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	113	3 - 10	7,18
Al - 50 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	117	4 - 13	8,58

Durch die Variation der Wassermenge kommt es, wie in Abbildung 16 dargestellt, zu einer Veränderung der Porendurchmesser. Dabei korreliert eine steigende Wassermenge mit steigenden Porendurchmessern. Bei sämtlichen Proben sind die kleinsten Poren im Bereich

von 3 bis 5 nm anzutreffen und die Porendurchmesser steigen dann mit zunehmendem Wassergehalt an. Am wahrscheinlichsten für dieses Verhalten ist die Ausbildung von sowohl hydrophilen als auch hydrophoben Bereichen (Abbildung 15) durch die Verwendung von Stearinsäure. Die hydrophoben Bereiche beherbergen die Stearinsäure und koordinieren somit die ausgebildeten Pseudoböhmitstrukturen zueinander.

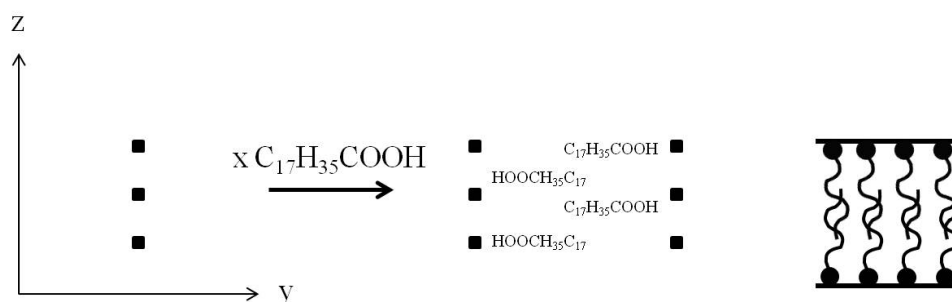


Abbildung 15 Durch Stearinsäure koordinierte Pseudoböhmitstruktur

Diese hydrophobe Schicht weist eine Porengröße, ausgehend von der Länge des Stearinsäuremoleküls von 2,45 nm, im Bereich von 3 bis 5 nm auf. Gleichzeitig wird nun in der hydrophilen Schicht das Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert. Bei sehr geringen Wassergehalten sind die hydrophilen Zwischenräume sehr klein und es kommt bei der späteren Kalzinierung zum Zusammensintern der Porenwände der Pseudoböhmitketten, einhergehend mit Verlust an spezifischer Oberfläche. Mit steigender Wassermenge nimmt das Volumen dieser Schicht zu und es werden auch größere Porendurchmesser ausgebildet. Die Zunahme an Porenvolumen hat einen Anstieg der spezifischen Oberfläche zur Folge, welche bei Wassergehalten von 50 mol ihren Höchstwert erreicht. Gleichzeitig wird die Porenverteilung der Proben breiter. Die Gründe dafür können die veränderten Bedingungen während der Alterung im vorherrschenden Lösungsmittel sein, mehr Wasser führt zu anderen Bedingungen für die Kondensations- und Hydrolysereaktion. Dadurch zu kürzeren Pseudoböhmitketten, welche in Wechselwirkung mit Stearinsäure bzw. Wasser verschiedene Porendurchmesser ausbilden. Da die Synthese im gerührten Zweihalskolben durchgeführt wurde ist es durchaus denkbar, dass in der Syntheselösung lokale Konzentrationsgradienten vorlagen, welche für die unterschiedlichen Kettenlängen der Aluminiumhydroxide verantwortlich sind. Gestützt wird diese Vermutung durch die Ergebnisse, welche bei vergleichbarer Synthese in einem Mikroreaktor* erzielt werden konnten. Durch die

* Masterarbeit, S. Scholz, Präparation eines Ni/Al₂O₃-Katalysatorsystems in einem Mikroreaktor, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014

verbesserte Mikromischung ist bei gleichen Synthesebedingungen eine uniformere Porenverteilung zu beobachten.

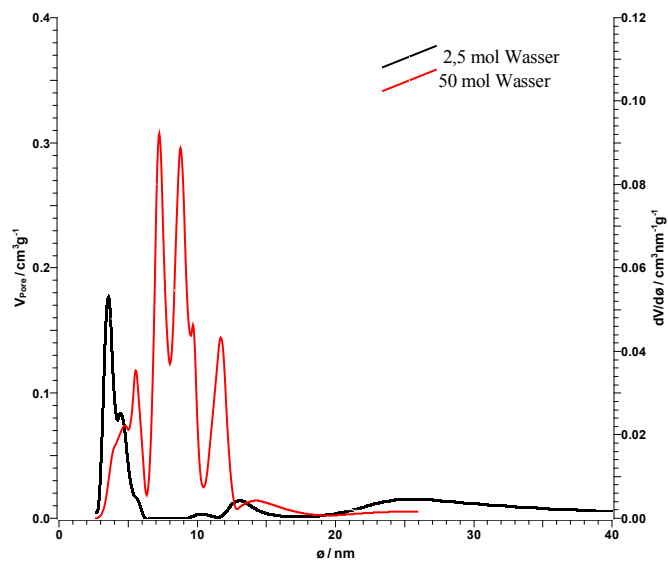


Abbildung 16 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H. der Proben Al - 2,5 H₂O - 0,2 C₁₈ und Al - 50 H₂O - 0,2 C₁₈

5.4 Al_2O_3 , $C_{17}H_{35}COOH$ und Ni

Durch die Verwendung von Stearinsäure konnte eine, im Vergleich zu den Proben ohne Templatzusatz, sehr enge Porenverteilung realisiert werden. Aufgrund der kleinen Porendurchmesser kam es vermutlich durch Sinterungserscheinungen zum Verlust an spezifischer Oberfläche. Im Folgenden soll daher der stabilisierende Einfluss von Nickel näher charakterisiert werden. Voruntersuchungen zeigten, dass es bei höheren Nickelgehalten als 0,12 mol zu deutlichen Deaktivierungserscheinungen in der Reaktion des trockenen Reformierens kommt. Daher wurde die Präparation nur mit Nickelgehalten von 0,04, 0,08 und 0,12 mol durchgeführt.

5.4.1 Al_2O_3 , $C_{17}H_{35}COOH$ und 0,04 mol Ni

Der Zusatz von 0,04 mol Nickelnitratsexahydrat zur Synthesemischung generiert Katalysatoren mit einem theoretischen Nickelgehalt von 4,35 Ma.-%. Durch sauren Aufschluss und anschließende Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie konnte dieser Wert verifiziert werden. Das Analyseergebnis wies einen Wert von 4,13 Ma.-% Nickel auf und stimmt somit sehr gut mit dem theoretisch errechneten Wert überein. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Proben mit Templat aber ohne Nickelzusatz (5.3 Al_2O_3 und Templat Stearinsäure), weisen die spezifischen Oberflächen ein Maximum bei einem Al:H₂O Verhältnis von 1:28 auf.

Tabelle 6 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge

Probenbezeichnung	F _{spez./} m ² *g _{Probe} ⁻¹	d _{p, [min, max]/} nm	F _{akt./} m ² *g _{Probe} ⁻¹	D/ %	D _{P, Ni/} nm
Al - 2,5 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	88	3 - 7	1,2	4,0	26
Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	94	3 - 13	1,0	3,5	29
Al - 8 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	94	3 - 31	1,3	4,4	23
Al - 12 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	98	3 - 8	1,2	4,0	25
Al - 16 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	117	4 - 9	1,3	4,6	22
Al - 20 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	129	4 - 10	0,9	3,0	34
Al - 24 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	125	4 - 11	1,2	4,0	25
Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	135	4 - 11	1,3	4,5	22
Al - 32 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	122	4 - 12	1,3	4,6	22
Al - 50 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	121	5 - 20	1,3	4,4	23

Bedingt durch den Nickelzusatz findet also eine Stabilisierung der spezifischen Oberflächen statt. Ausgehend davon, dass Nickel hauptsächlich in den hydrophilen Zwischenschichten koordiniert ist, findet mit steigendem Wassergehalt eine Aufweitung dieser Schichten statt. Bedingt dadurch, kann es bei hohen Wassergehalten (50 mol), wie auch unter 5.2 Al₂O₃ und Aktivkomponente Nickel beschrieben, zur Abschwächung der Wechselwirkung von Nickel mit der ausgebildeten Pseudoböhmitstruktur kommen. Die angefertigten Röntgenpulverdiffraktogramme Abbildung 17 bestätigen diese Annahme. Bei der Probe Al - 50 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni ist eine Verschiebung zu höheren Werten des Reflexes bei ca. 67 ° zu beobachten. Dies deutet darauf, dass hier verstärkt gamma-Aluminiumoxid vorliegt und wenig Nickelaluminiumspinell ausgebildet wurde. Die Nickelionen in der hydrophilen Zwischenschicht sind zu weitläufig verteilt und können während der Kalzinierung keine nennenswerten Verknüpfungen mit dem sich ausbildenden gamma-Aluminiumoxid herstellen und so nicht zur Stabilisierung der spezifischen Oberfläche beitragen.

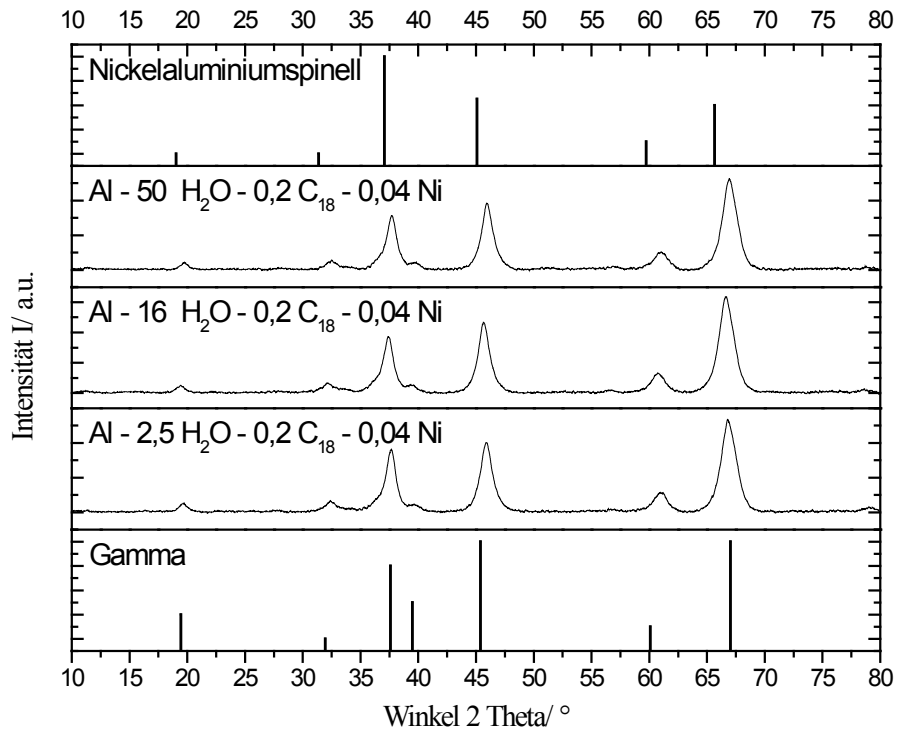


Abbildung 17 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge

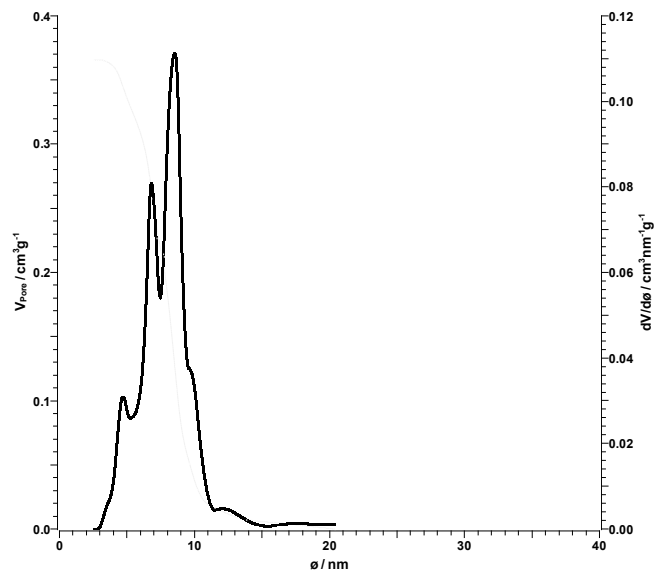


Abbildung 18 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H. der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni

Die Porenverteilung ist sehr schmal und hat bei Wassergehalten von 12 bis 32 mol den engsten Bereich (Abbildung 18 für 28 mol Wasser). Sowohl mit niedrigeren als auch höheren Wassergehalten wird die Porenverteilung breiter und geht einher mit der Abnahme an

spezifischer Oberfläche. Die ermittelten Metalldispersitäten liegen im Bereich von 3,0 bis 4,6 %. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Einfluss auf die Metalldispersitäten unter 5.5 Trocknung und 5.7 Reduktion weiter charakterisiert.

5.4.2 Al_2O_3 , 0,04 mol Ni und Variation Templatmenge $C_{17}H_{35}COOH$

Untersuchungen bei der Synthese von SBA-16 [29] zeigten, dass es ein optimales Templat-Präkursorverhältnis für die Ausbildung einer größtmöglichen spezifischen Oberfläche gibt. Die Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni weist die höchsten spezifischen Oberflächen auf. Im Folgenden wurde der Einfluss der Templatmenge von Stearinsäure auf diese Probe näher charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - 28 H₂O - x C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge

Probenbezeichnung	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$d_p, [\text{min, max}] / \text{nm}$
Al - 28 H ₂ O - 0,01 C ₁₈ - 0,04 Ni	80	7 - 19
Al - 28 H ₂ O - 0,02 C ₁₈ - 0,04 Ni	89	7 - 20
Al - 28 H ₂ O - 0,04 C ₁₈ - 0,04 Ni	104	7 - 19
Al - 28 H ₂ O - 0,08 C ₁₈ - 0,04 Ni	131	5 - 14
Al - 28 H ₂ O - 0,20 C ₁₈ - 0,04 Ni	136	5 - 14

Mit steigender Stearinsäuremenge ist ein Anstieg der spezifischen Oberfläche zu verzeichnen. Gleichzeitig wird eine engere Porenverteilung erzielt. Für die Ausbildung der hydrophoben Zwischenschichten ist es also von Vorteil, dass eine ausreichende Menge von Stearinsäure zur Verfügung steht. Des Weiteren bestätigen diese Ergebnisse, dass es eine Interaktion zwischen Templat und der Aluminiumoxidvorläuferverbindung gibt. Mit steigender Stearinsäuremenge wurde die Porenverteilung enger und die mittleren Porendurchmesser kleiner. Demzufolge muss die Stearinsäure einen dirigierenden Einfluss auf die ausgebildete Pseudoböhmitstruktur im Lösungsmittel haben und zur Ausbildung des Trägergerüsts beitragen. Die angefertigten Röntgendiffraktogramme zeigen alle die Ausbildung einer gamma-Aluminiumoxidstruktur mit der bekannten Verschiebung für den Nickelaluminiumspinel. Eine weitere Steigerung der Stearinsäuremenge war nicht möglich, da während der Abkühlphase bereits wieder eine Ausfällung stattfand. Der Versuch, die Porendurchmesser über die Variation der Kettenlänge

des Templates [30–32] zu beeinflussen, brachte keinerlei belastbaren Ergebnisse und stimmt mit den Ergebnissen nach Vaudry [27] überein.

5.4.3 Al_2O_3 , $C_{17}H_{35}COOH$ und 0,08 mol Ni

Bei der Steigerung der Nickelmenge auf 0,08 Mol ist eine Abnahme der spezifischen Oberflächen gegenüber den Proben mit 0,04 Mol Nickel zu beobachten (Tabelle 8). Die Dispersitäten liegen im Bereich von 3,5 bis 5,0 % und konnten somit leicht gesteigert werden.

Tabelle 8 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge

Probenbezeichnung	$F_{\text{spez.}} / m^{2*}g_{\text{Probe}}^{-1}$	$d_P, [\text{min, max}] / \text{nm}$	$F_{\text{akt.}} / m^{2*}g_{\text{Probe}}^{-1}$	D / %	$D_{P, Ni} / \text{nm}$
Al - 2,5 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	81	4 - 8	2,2	4,0	25
Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	79	4 - 15	1,9	3,5	29
Al - 8 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	81	4 - 17	2,5	4,5	22
Al - 12 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	95	4 - 8	2,5	4,5	23
Al - 16 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	109	4 - 9	2,8	5,0	20
Al - 20 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	125	4 - 11	2,0	3,7	27
Al - 24 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	121	4 - 10	2,7	4,9	21
Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	117	5 - 12	2,2	4,0	25
Al - 32 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	117	5 - 14	1,9	3,5	29
Al - 50 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	112	6 - 27	2,5	4,5	22

Aufgrund der erhöhten Nickelmenge kommt es bei der Kalzinierung zur vermehrten Interaktion der gebildeten Nickeloxide mit dem sich ausbildenden Aluminiumoxidträger. Dadurch könnte Porenvolumen vernichtet werden und es kommt zum Absinken der spezifischen Oberfläche. Die abgebildeten Röntgendiffraktogramme (Abbildung 19) bestätigen diese Vermutungen.

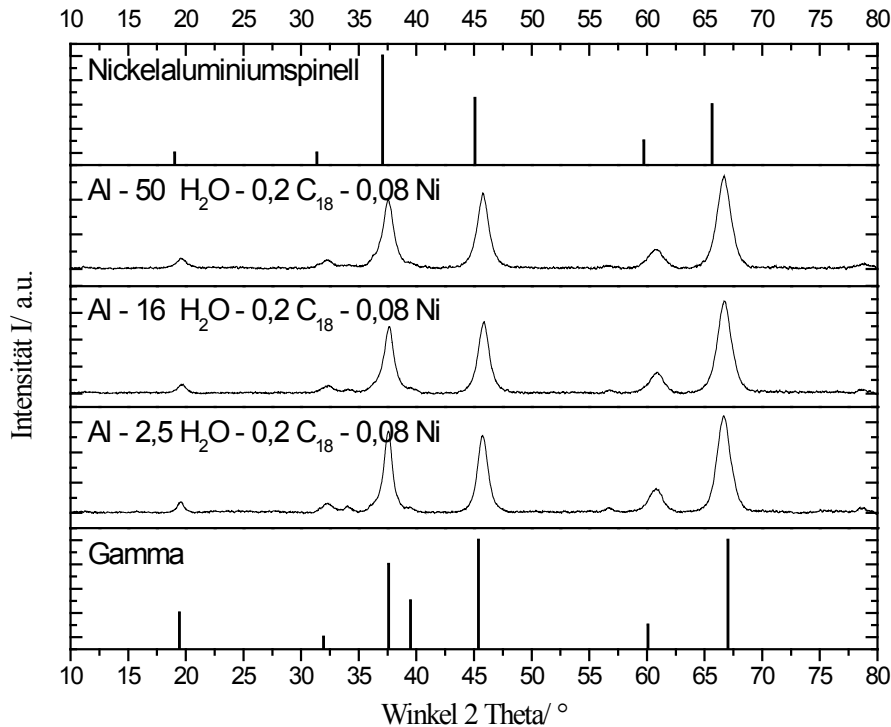


Abbildung 19 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge

Bei der Probe mit einem Wassergehalt von 50 mol ist die Verschiebung zu niedrigen 2 Theta Werten, gegenüber dem reinen gamma-Aluminiumoxid, zu erkennen. Es erfolgte die Ausbildung eines Nickelaluminiumspinnells, welcher in der Reihe mit 0,04 mol nicht so stark ausgebildet wurde. Demzufolge führt ein höherer Nickelgehalt auch zur verstärkten Interaktion mit dem Aluminiumoxidgerüst, welches sich sowohl in der Ausbildung eines Nickelaluminiumspinnells als auch in verringerter spezifischer Oberfläche bemerkbar macht.

5.4.4 Al₂O₃, C₁₇H₃₅COOH und 0,12 mol Ni

Eine weitere Steigerung der Nickelmenge verstärkt den Effekt der Abnahme an spezifischer Oberfläche (Tabelle 9), hat aber eine engere Porenverteilung im mittleren Wasserbereich von 12 bis 32 mol zur Folge. Mit steigender Nickelmenge nimmt der saure Charakter der Lösung zu, das wiederum führt zu einer schnelleren Hydrolyse, welche einhergeht mit einheitlicheren Pseudoböhmitmonomeren. Diese werden durch Stearinsäure koordiniert und bilden im Zusammenwirken mit Wasser und den daraus entstehenden hydrophilen Schichten ein sehr einheitliches Porensystem. Ab einem Wassergehalt von 16 mol steigt die spezifische Oberfläche sprunghaft an, die gleichen Tendenzen sind auch bei den Proben mit 0, 0,04 und

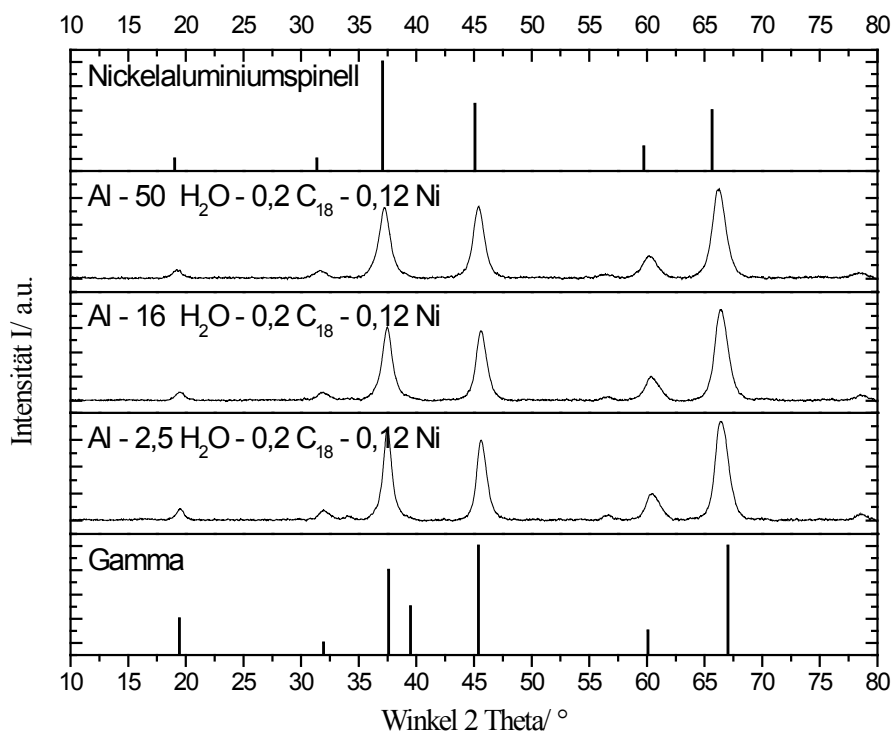
0,08 mol Nickel zu beobachten ($\text{Al} - 16 \text{ H}_2\text{O} - 0,2 \text{ C}_{18} - x \text{ Ni}$). Ebenfalls stellt diese Wassermenge bei der Probenreihe ohne Templat und Nickelzusatz (Tabelle 2) den Punkt der beginnenden Abnahme an spezifischer Oberfläche dar. An diesem Punkt beginnt die Ausbildung von Bayeritmodifikationen ($\text{Al}(\text{OH})_3$), welche bei der Kalzinierung einen stärkeren Oberflächenverlust erleiden bzw. eine dichter gepackte Struktur aufweisen und daher weniger Porenvolumen bzw. spezifische Oberfläche haben. Da bei sämtlichen mit Stearinsäure durchgeführten Synthesen nach der Kalzinierung gamma-Aluminiumoxidreflexe bzw. die für den Nickelaluminiumspinell detektiert wurden, muss davon ausgegangen werden, dass nur Pseudoböhmit als Ausgangsmaterial vorlag. Dieses kann in den hydrophilen Bereichen zwischen den Oktaederschichten in xz-Richtung Wasser beherbergen [87]. Kommt Stearinsäure als Dirigent dazu, bildet sich eine dreidimensionale Struktur in y-Richtung aus. Mit zunehmendem Wassergehalt kommt es zu einem Anstieg des Volumens zwischen den Oktaederschichten und bedingt dadurch, nach der Kalzinierung, ein größeres Porenvolumen. Nach Huang [36] vermag Alkohol ebenso eine dirigierende Wirkung zwischen den Schichten auszulösen und dadurch zur Ausbildung von spezifischer Oberfläche beitragen. Bei einem Wassergehalt von 16mol scheint die Rolle des Alkohols (sek-Butanol) bei der Koordinierung der Oktaederschichten sehr stark abgeschwächt zu werden. Ohne Templat bilden sich Bayeritphasen und mit Templatzusatz findet ein sprunghafter Anstieg der spezifischen Oberflächen statt. Je nach Nickelzusatz ergeben sich dann Maxima bei bestimmten Wassergehalten. Wahrscheinlich führen die in den hydrophilen Schichten angeordneten Nickelionen zu einer Interaktion der benachbarten Schichten und tragen damit zum Verlust an spezifischer Oberfläche bei.

Die errechneten Dispersitäten liegen im Bereich von 3,9 bis 5,9 % und werden gesondert in den Kapiteln 5.5 Trocknung und 5.7 Reduktion weiter betrachtet.

Anhand der Röntgendiffraktogramme (Abbildung 20) lässt sich erkennen, dass ein Nickelaluminiumspinell ausgebildet worden ist. Die Erhöhung der Intensität der Reflexe bei ca. 37° , im Vergleich zu den Proben mit 0,04 und 0,08 mol Nickel, ist auf einen größeren Anteil des Nickelaluminiumspinell zurückzuführen.

Tabelle 9 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge

Probenbezeichnung	F _{spez} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	d _P , [min, max]/ nm	F _{akt} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	D/ %	D _{P, Ni} / nm
Al - 2,5 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	63	3 - 6	3,1	3,9	26
Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	71	3 - 8	3,0	3,9	26
Al - 8 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	81	4 - 7	3,0	3,9	26
Al - 12 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	80	4 - 7	3,5	4,4	23
Al - 16 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	111	4 - 7	3,2	4,1	25
Al - 20 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	106	4 - 7	3,5	4,5	23
Al - 24 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	111	4 - 7	4,7	5,9	17
Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	114	4 - 9	4,3	5,5	18
Al - 32 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	114	4 - 8	3,4	4,4	23
Al - 50 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	106	4 - 16	3,6	4,6	22

Abbildung 20 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge

5.5 Trocknung

Die Ergebnisse zu den aktiven Metallflächen aus den vorherigen Kapiteln lassen keine Abhängigkeit bezüglich der Wasser- und Stearinsäuremenge erkennen. Ausgehend von der geäußerten These der hydrophoben und hydrophilen Bereiche, wobei Nickel in den hydrophilen Bereichen koordiniert ist, könnte es wie bei imprägnierten Katalysatoren [1] zu Trocknungseffekten kommen, welche die aktive Metallfläche beeinflussen. Im Folgenden wurden daher Trocknungsversuche mit dem Katalysatorsystem Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni durchgeführt, jeder Versuch mit einem neuen Syntheseansatz. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse für die Trocknung im Trockenschrank bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

Tabelle 10 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur

Temperatur in °C ¹	F _{spez./ m²*g_{Probe}⁻¹}	F _{akt./ m²*g_{Probe}⁻¹}	D _{p, Ni/ nm}
29	133	0,6	48
35	130	0,4	72
45	136	0,5	60
65	132	0,2	145
210 für 22 min	133	0,4	83

¹ Trocknung bei Lüftungsstufe 3

Die spezifischen Oberflächen bewegen sich im Bereich von 130 bis 136 m²/g_{Probe} und weisen somit nur einen geringen Trocknungseinfluss auf. Bei den aktiven Metallflächen ist zu erkennen, dass mit steigender Trocknungstemperatur und somit schnellerer Trocknung eine Abnahme der aktiven Metallfläche stattfindet. Sie sinkt von 0,6 m²/g_{Probe} bei 29 °C bis auf 0,2 m²/g_{Probe} bei 65 °C Trocknungstemperatur. Es ist also tatsächlich, wie vermutet, davon auszugehen, dass die Nickelionen nur sehr schwache Wechselwirkungen im vorhandenen Gelnetzwerk ausbilden. Die hydrophile Schicht, welche aus Wassermolekülen und Nickelspezies besteht, bildet hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche bei der Trocknung aufgespalten werden und deshalb das Wasser sowie das sek-Butanol freigeben.

Dies führt zu einer Wanderung der Nickelionen durch Kapillar- und Diffusionskräfte, die einhergeht mit der Abnahme der Dispersität bzw. der aktiven Metallfläche. Der sehr starke Rückgang der aktiven Metallfläche bei 65 °C kann ebenfalls auf den Umstand zurückzuführen sein, dass das bei der Präparation verwendete Nickelnitrathexahydrat bei 57 °C schmilzt und deshalb auch im bereits trockenen Xerogelgerüst zu größeren Nickelnitratbereichen führt. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung konnte, ähnlich den Ergebnissen von Liu [47], eine Steigerung der Dispersität erzielt werden. Durch Schmelzen von Nickelnitrathexahydrat konnte dieses feiner verteilt werden. Bedingt durch die sehr schnelle Trocknung, bleibt der Aktivkomponente keine Zeit für Reorganisationsprozesse. Um die Annahme der trocknungsinduzierten Verteilung der Aktivkomponente weiter zu festigen, wurde mit dem gleichen Katalysatorsystem (Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni) die Trocknung bei gleichbleibender Temperatur von 25 °C im Vakuumtrockenschrank durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 und Abbildung 21 dargestellt.

Tabelle 11 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit des angelegten Vakuums

Vakuum in mbar ¹	F _{spez.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	D _{P, Ni} / nm
900	134	0,6	45
700	143	0,6	48
500	132	0,4	82
300	131	0,4	69
100	131	0,6	50
50	132	0,8	35

¹ Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei 25 °C mit Belüftung auf Atmosphärendruck aller 15 min

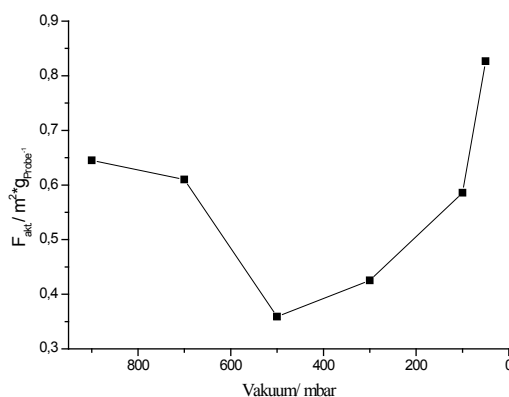


Abbildung 21 Aktive Metallflächen der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Trocknungsbedingungen

Die Ergebnisse zeigen, dass eine schnelle Trocknung (50 mbar) genau wie eine langsame Trocknung (900 mbar) zu hohen aktiven Metallflächen führen. Bei einer weiteren Erhöhung der Trocknungszeit durch Variation der Belüftungsbedingungen ist es gelungen, einen Katalysator mit $1,3 \text{ m}^2/\text{g}_{Probe}$ aktiver Metallfläche zu erzeugen, was deutlich für den vorgeschlagenen Mechanismus der diffusionsgesteuerten Verteilung der Aktivkomponente spricht. Ähnlich der Trocknung von Imprägnierkatalysatoren [1] bewirkt eine schnelle Trocknung, dass der Nickelkomponente keine Zeit bleibt, Reorganisationsprozesse zu durchlaufen. Es ist also davon auszugehen, dass nach der Synthese die Nickelspezies fein verteilt in der ausgebildeten Struktur vorliegt. Bei sehr geringen Trocknungsgeschwindigkeiten kann es durch Diffusionsvorgänge, bei weniger stark gebundenen Nickelionen, zu einer Steigerung der Dispersität kommen (Tabelle 12). Die Wechselwirkungen der Nickelspezies im Gernetzwerk sind also schwacher Natur. Bei schnellen Trocknungsraten reichen diese Kräfte aber aus, das Nickel fein verteilt im Gerüst zu halten.

Tabelle 12 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Belüftungszeit

Vakuum in mbar ¹	$F_{spez.}/m^2 \cdot g_{Probe}^{-1}$	$F_{akt.}/m^2 \cdot g_{Probe}^{-1}$	$D_{P, Ni}/nm$
900	142	1,3	19

¹ Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei 25 °C mit Belüftung auf Atmosphärendruck aller 2 h

Die ermittelten spezifischen Oberflächen liegen bei allen Trocknungsversuchen im Bereich von 130 bis 143 m²/g_{Probe} und lassen keinen Schluss zu, ob ein Einfluss durch geeignete Trocknungsbedingungen erfolgen kann. Viel eher ist davon auszugehen, dass das Gelnetzwerk, bestehend aus koordinierten Aluminiumhydroxiden und dirigierender Stearinsäure, so stabil ausgebildet ist, dass die Trocknungsbedingungen auf dieses keinen Einfluss haben. Selbst eine Trocknung bei 210 °C ergibt eine gleichbleibende spezifische Oberfläche. Der Schmelzpunkt von Stearinsäure liegt bei 69 °C und ist damit deutlich überschritten. Das ausgebildete Gelnetzwerk ist durch die Alterung anscheinend ausreichend verfestigt, so dass die Trocknungsbedingungen keinen Einfluss auf die durch Kalzinierung zu erzielenden spezifischen Oberflächen haben. Des Weiteren können auch die hohen Kalzinierungstemperaturen von 950 °C einen maßgeblichen Anteil dazu beigetragen haben, dass keine Unterschiede in den spezifischen Oberflächen zu erkennen sind. Im Folgenden soll daher unter 5.6 Kalzinierung auf die Kalzinierungstemperatur näher eingegangen werden.

5.6 Kalzinierung

Wie aus eigenen Voruntersuchungen * bezüglich dieses Katalysatorsystems bekannt ist, hat die Kalzinierung einen erheblichen Einfluss auf die sich ausbildenden spezifischen Oberflächen. Eine Aufheizrate von 1 K/min stellte sich dabei als optimal heraus. In Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur kommt es zur Ausbildung von Metall-Träger-Wechselwirkungen, wobei eine Kalzinierungstemperatur von mindestens 700 °C [18, 44, 48–51] notwendig ist, um die vorhandenen Nickelionen in das Aluminiumoxidgerüst einzubinden. Die im Folgenden erzielten Ergebnisse, hinsichtlich spezifischer Oberfläche und aktiver Metallfläche, weichen von den bisher gezeigten ab. Die veränderten Kalzinierungsbedingungen (Probenmenge im Muffelofen) müssen dafür verantwortlich gemacht werden. Für jeden Nickelgehalt wurde ein Syntheseansatz hergestellt und dieser nach der Standardtrocknung in vier Portionen aufgeteilt. Danach wurde jeweils eine Portion mit unterschiedlicher Nickelbeladung bei der gewünschten Temperatur kalziniert. Dem im Muffelofen zur Verfügung stehenden Luftvolumen stand somit nur 75 % der Katalysatormasse gegenüber. Gleichzeitig war die Schüttmenge in den einzelnen Schiffchen um 25 % reduziert. Wahrscheinlich sind die Unterschiede in den spezifischen Oberflächen und den aktiven Metallflächen darauf zurückzuführen.

5.6.1 Variation Kalzinierungsdauer

Es ist bekannt, dass es durch langanhaltende Temperaturbehandlung zum Verlust an spezifischer Oberfläche bei Katalysatoren kommen kann. Die Umwandlung der Kristallstruktur von gamma- zu alpha-Aluminiumoxid geht mit dem Verlust an spezifischer Oberfläche einher. Unter 5.3 Al₂O₃ und Templat Stearinsäure sind Reflexe von alpha-Aluminiumoxid in den Röntgendiffraktogrammen zu erkennen. Die Kalzinierungsbedingungen sind, hier also ohne die stabilisierende Wirkung von Nickel, in der Lage, einen Modifikationswechsel des Aluminiumoxides einzuleiten. Im Folgenden wurden daher Versuche hinsichtlich der Haltedauer bei der Kalzinierungstemperatur von 950 °C durchgeführt. Der Nickelgehalt der Proben wurde im Bereich von 0,04 bis 0,12 mol Nickel variiert. Die Ergebnisse sind in den Tabelle 13, Tabelle 14 und Tabelle 15 dargestellt. Bei allen Proben ist mit zunehmender Haltezeit bei 950 °C eine Abnahme der spezifischen

* Diplomarbeit, D. Teichmann, Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung beim trockenen Reformieren von Methan, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010

Oberflächen zu erkennen (Abbildung 22). Wie schon bei den Ergebnissen unter 5.4 Al_2O_3 , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ und Ni kommt es auch hier zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche durch die Steigerung der zur Synthese eingesetzten Menge an Nickel. Die aufgestellte These, dass Nickel als Vermittler zwischen den ausgebildeten Pseudoböhmitschichten, innerhalb der hydrophilen Schicht, wirkt und dadurch während der Kalzinierung der Einbau in das Aluminiumoxidgitter mit gleichzeitigem Verlust an spezifischer Oberfläche stattfindet, ist durch diese Ergebnisse bestätigt.

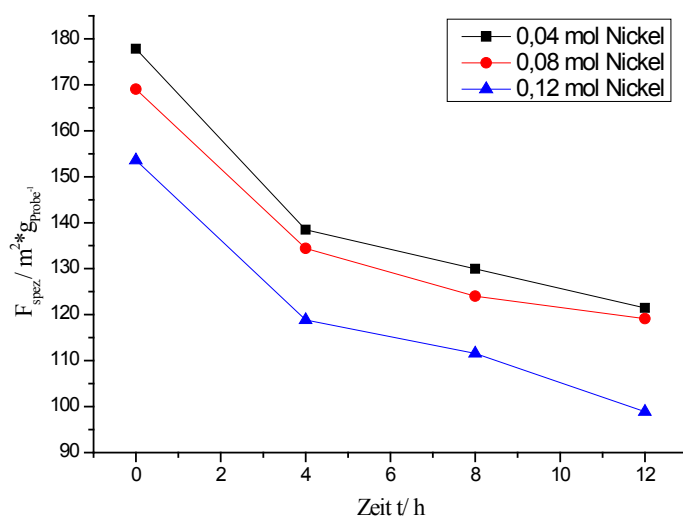


Abbildung 22 Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Nickelmenge und Kalzinierungsdauer

Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung A 1, Abbildung A 2 und Abbildung A 3) dieser Proben weisen Reflexe für gamma-Aluminiumoxid inklusive der Reflexverschiebung für den Nickelaluminiumspinell auf.

Tabelle 13 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H_2O - 0,02 C_{18} - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer

Temperatur und Haltedauer ¹	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$d_{\text{p, mitt.}} / \text{nm}$	$F_{\text{akt.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$D_{\text{p, Ni}} / \text{nm}$
950 °C 0 h	178	6,1	0,38	77
950 °C 4 h	139	6,9	0,21	138
950 °C 8 h	130	7,3	0,43	69
950 °C 12 h	122	7,1	0,35	84

¹ Aufheizrate 1 K/min

Die Porenverteilung der einzelnen Proben ist im Anhang (Abbildung A 8, Abbildung A 9 und Abbildung A 10) dargestellt. Wie aus Tabelle 13, Tabelle 14 und Tabelle 15 ersichtlich, ist eine Steigerung der mittleren Porendurchmesser mit zunehmender Haltedauer zu verzeichnen. Dabei nimmt der Porendurchmesser bei den Proben mit 0,04 und 0,12 mol Nickel bis zu einer Haltedauer von 8 h zu, um dann wieder leicht abzufallen. Bei der Probe mit 0,08 mol Nickel ist eine Steigerung des Porendurchmessers mit zunehmender Haltedauer zu verzeichnen. Die Ergebnisse scheinen der Annahme zu widersprechen, dass anhaltende Kalzinierungstemperaturen zu Sinterungserscheinungen führen und damit zu einer Porenverkleinerung. Tatsächlich lässt sich aber feststellen, dass das Porenvolumen der kleinen Poren abnimmt und das der größeren Poren erhalten bleibt. Es kommt also zur Sinterung der kleinen Poren und dadurch zum Verlust an Porenvolumen, welcher einhergeht mit dem Verlust an spezifischer Oberfläche.

Tabelle 14 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit Kalzinierungsdauer

Temperatur und Haltedauer ¹	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$d_{\text{P, mitt.}} / \text{nm}$	$F_{\text{akt.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$D_{\text{P, Ni}} / \text{nm}$
950 °C 0 h	170	6,7	1,46	38
950 °C 4 h	134	7,8	1,26	44
950 °C 8 h	124	8,0	1,58	35
950 °C 12 h	119	8,2	1,83	30

¹ Aufheizrate 1 K/min

Tabelle 15 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit Kalzinierungsdauer

Temperatur und Haltedauer ¹	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$d_{\text{P, mitt.}} / \text{nm}$	$F_{\text{akt.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$D_{\text{P, Ni}} / \text{nm}$
950 °C 0 h	154	5,4	1,96	40
950 °C 4 h	119	6,2	2,03	39
950 °C 8 h	112	6,6	2,35	34
950 °C 12 h	99	6,4	2,16	37

¹ Aufheizrate 1 K/min

Für bestmögliche Ergebnisse hinsichtlich der spezifischen Oberfläche ist eine Kalzinierung bei 950 °C mit einer Aufheizrate von 1 K/min und ohne Haltezeit zu wählen. Durch diese Temperaturbehandlung bleiben die kleinen Porendurchmesser erhalten und können so zu einer Steigerung der spezifischen Oberflächen, gegenüber der Standardkalzinierung von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Probe}}$, beitragen. Die ermittelten aktiven Metallflächen bewegen sich in den jeweiligen Probenreihen in der gleichen Größenordnung und zeigen keinerlei Tendenz bezüglich der Abhängigkeit von der Temperatur.

5.6.2 Variation Kalzinierungstemperatur

Auch hier sind wieder Unterschiede in den ausgebildeten spezifischen Oberflächen zu den vorher gezeigten Ergebnissen zu verzeichnen. Besonders auffällig ist dies bei der Probe ohne Nickelzusatz; unter 5.3 Al_2O_3 und Templat Stearinsäure konnte bei einem Al:H₂O Verhältnis von 1:28 nur eine spezifische Oberfläche von $113 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Probe}}$ erzielt werden. Hier ist jedoch eine Fläche von $142 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Probe}}$ zu verzeichnen. Wie schon unter 5.6 Kalzinierung vermutet, wird auch hier ein Einfluss der Kalzinierungsbedingungen vorliegen, welche in zukünftigen Arbeiten näher charakterisiert werden sollten. Die Proben wurden von Frau Lenuweit* im Rahmen ihrer Masterarbeit angefertigt. Die restlichen spezifischen Oberflächen der Proben bei 950 °C, 0,04 mol Nickel 135 zu 136, 0,08 Nickel 117 zu 113 und 0,12 mol Nickel 114 zu $121 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Probe}}$ passen relativ gut zusammen.

Tabelle 16 Stickstofftieftemperatursorptionsdaten der Proben Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - x Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

	0,00 mol Ni	0,04 mol Ni	0,08 mol Ni	0,12 mol Ni
Temperatur und Haltedauer ¹	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$F_{\text{spez.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$
700 °C 12 h	243	244	224	193
950 °C 12 h	142	136	113	121
1100 °C 6 h	3	9	24	30
1200 °C 6 h	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

¹ Aufheizrate 1 K/min

* Masterarbeit, E. Lenuweit, Optimierte Katalysatorherstellung für das trockene Reformieren von Methan, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Nickelmenge und der Kalzinierungstemperatur dargestellt. Wie erwartet, kommt es bei höheren Kalzinierungstemperaturen zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche. Die angefertigten Röntgendiffraktogramme (Anhang: Abbildung A 4, Abbildung A 5, Abbildung A 6 und Abbildung A 7) der Proben ohne Nickelbeladung zeigen die Ausbildung von gamma-Aluminiumoxid bei 700 °C und dessen beginnende Umwandlung in alpha- und delta-Modifikation bei 950 °C. Ab 1100 °C Kalzinierungstemperatur ist nur noch alpha-Aluminiumoxid nachweisbar. Die zugehörigen spezifischen Oberflächen korrelieren mit den Modifikationsumwandlungen und zeigen eine deutliche Abnahme von 243 hin zu 3 m²/g_{Probe} bei 1100 °C Kalzinierungstemperatur. Ab 1200 °C Kalzinierungstemperatur sind bei allen Proben mittels Stickstofftieftemperatursorption keine spezifischen Oberflächen mehr detektierbar. Die mittleren Porendurchmesser steigen bei allen charakterisierbaren Proben mit der Kalzinierungstemperatur an (Tabelle 17). Es findet also bedingt durch die hohen Temperaturen eine Sinterung der kleinen Poren statt. Diese hat den Verlust an Porenvolumen zur Folge (Anhang: Abbildung A 11, Abbildung A 12, Abbildung A 13 und Abbildung A 14) und bedingt dadurch die Abnahme an spezifischer Oberfläche.

Tabelle 17 Stickstofftieftemperatursorptionsdaten der Proben Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - x Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

	0,00 mol Ni	0,04 mol Ni	0,08 mol Ni	0,12 mol Ni
Temperatur und Haltedauer ¹	d _{P, mitt./ nm}	d _{P, mitt./ nm}	d _{P, mitt./ nm}	d _{P, mitt./ nm}
700 °C 12 h	7,3	7,7	7,8	8,9
950 °C 12 h	9,5	9,9	10,8	12,4
1100 °C 6 h	16,3	16,4	13,3	15,4
1200 °C 6 h	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

¹ Aufheizrate 1 K/min

Weiterhin ist aus den Ergebnissen (Tabelle 16) die schon erwähnte Stabilisierung der spezifischen Oberflächen durch Nickel abzuleiten, wenn auch hier bedingt durch die aus dem Rahmen fallende spezifische Oberfläche von der Probe ohne Nickelbeladung, dieser Effekt erst bei Temperaturen von 1100 °C deutlich wird. Bei dieser Temperatur hat die Probe mit 0,12 mol Nickelbeladung eine spezifische Oberfläche von 30 m²/g_{Probe} und besitzt damit

gegenüber der undotierten Probe eine 10 fach höhere spezifische Oberfläche. Nickel wirkt hier, wie von Lanthan [25] bekannt, als Stabilisator für die sich ausbildende Aluminiumoxidmodifikation. Bei der Betrachtung der zugehörigen Röntgenspektren (Anhang: Abbildung A 4, Abbildung A 5, Abbildung A 6 und Abbildung A 7) ist bei allen dotierten Proben die Ausbildung des Nickelaluminiumspinells zu beobachten. Erst ab Temperaturen von 1100 °C sind Reflexe von alpha-Aluminiumoxid zu erkennen. In Abhängigkeit der Nickelmenge sind diese unterschiedlich stark ausgebildet. Bei hohen Nickelgehalten 0,08 und 0,12 mol sind die Reflexe kleiner und die vorherrschende Phase ist gamma-Aluminiumoxid bzw. der ausgebildete Nickelaluminiumspinell. Hohe Nickelmengen verhindern die Umwandlung zur Alphasmodifikation und stabilisieren so die spezifischen Oberflächen. Auch untermauern diese Ergebnisse die These, dass sich Nickel in den hydrophilen Bereichen zwischen den Aluminiumhydroxidschichten anreichert. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 950 °C führt der Zusatz von Nickel zur Abnahme der spezifischen Oberfläche aufgrund der möglichen Interaktion der Aluminiumhydroxidschichten und der daraus resultierenden Abnahme des Porenvolumens. Die bei „niedrigen“ Kalzinierungstemperaturen störende Interaktion der Nickelionen mit den Aluminiumhydroxidschichten führt ab einer Kalzinierungstemperatur von 1100 °C zur Stabilisierung des vorhandenen Porengerüsts und ermöglicht somit die Aufrechterhaltung der spezifischen Oberfläche.

5.7 Reduktion

Um einen katalytisch aktiven Katalysator für die Reaktion des trockenen Reformierens von Methan zu erhalten, bedarf es der Reduktion der ausgebildeten Nickeloxidspezies. In Abbildung 23 sind die Röntgendiffraktogramme einer Probe im reduzierten und nicht reduzierten Zustand dargestellt. Bei der reduzierten Probe ist eine deutliche Abnahme der Intensität der Reflexe zu beobachten, es ist also davon auszugehen, dass das ausgebildete Kristallgitter an Ordnung verliert. Die Reduktion der Nickeloxide hat also Fehlstellen im Kristallgitter produziert, welche sich in einer geringer werdenden Intensität widerspiegeln. Weiterhin ist die Verschiebung des reinen gamma-Aluminiumoxidreflexes bei 67° zu erkennen und das Auftauchen von Reflexen für reines metallisches Nickel.

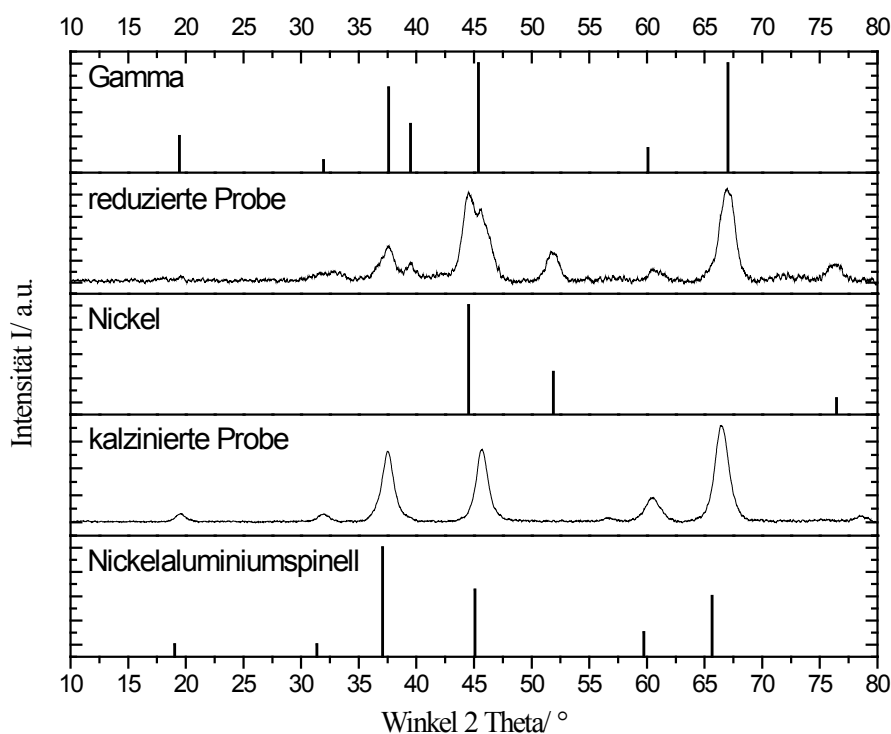


Abbildung 23 Röntgendiffraktogramme der kalzinierten und reduzierten Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni

Bei der Reduktion sind in Abhängigkeit der Stärke der gebildeten Metall-Träger-Wechselwirkung unterschiedliche Temperaturen notwendig. Die vorliegenden Nickel-Aluminium-Spinellverbindungen benötigen Reduktionstemperaturen ab 800°C [44, 52, 56]. Sämtliche in dieser Arbeit erhaltenen Reduktionsprofile sind durch Reduktionstemperaturen über 800°C gekennzeichnet. Mit zunehmendem Nickelgehalt sinkt das Maximum der Reduktionstemperatur zu kleineren Werten (Abbildung 24). In Folge der hohen

Nickelbeladung kommt es zur Ausbildung von oberflächigen Nickelaluminaten [42]. Diese interagieren mit den ins Gerüst eingebauten Nickelionen und weisen schwächere Wechselwirkungen auf. Dadurch ergeben sich abgesenkte Reduktionstemperaturen. Der Reduktionsgrad, welcher darüber Aufschluss gibt, wie viel der eingesetzten Nickelkomponente reduziert werden kann, ist aufgrund der starken Metall-Träger-Wechselwirkungen nicht korrekt ermittelbar.

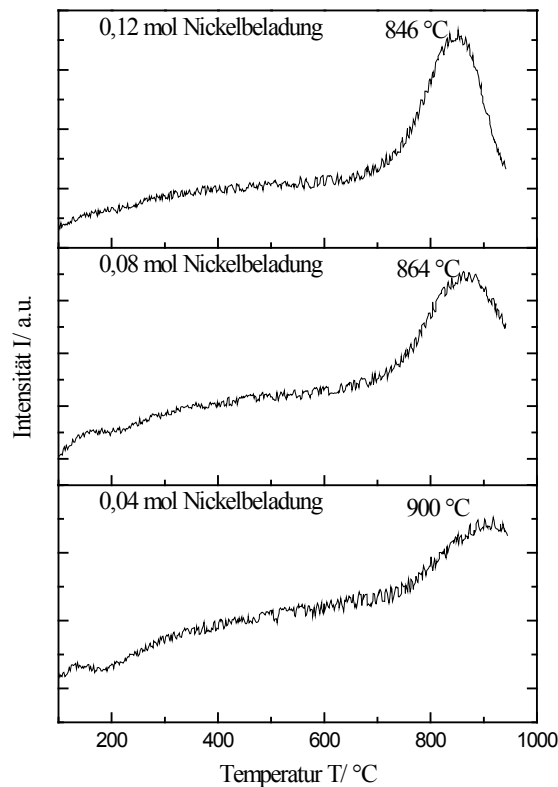


Abbildung 24 Reduktionsprofile der Proben $\text{Al} - 28 \text{H}_2\text{O} - 0,2 \text{C}_{18} - x \text{Ni}$ in Abhängigkeit der Nickelbeladung

Theoretisch ist ein Reduktionsgrad von maximal 1 erreichbar. Die aus dem Wasserstoffverbrauch ermittelten Werte für die Standardreduktion liegen für das verwendete Katalysatorsystem über 1. Da durch verbesserte Reduktionsbedingungen eine weitere Steigerung der aktiven Metallfläche möglich ist und diese mit Wasserstoffverbrauch einhergeht, ist davon auszugehen, dass durch den Spinell diese Werte stark verfälscht werden. Weiterhin wurde in allen Reduktionsversuchen die Reduktionstemperatur nicht über 950 °C erhöht, da aus den bekannten Ergebnissen der Kalzinierung über dieser Temperatur ein starker Abfall der spezifischen Oberfläche einsetzt und dieser zur Vernichtung von Porenvolumen und, damit einhergehend, auch der Zugang zur aktiven Spezies unterbunden wird. Aus

Voruntersuchungen ist bekannt, dass die verwendete Standardreduktionsbehandlung keinen Einfluss auf die spezifische Oberfläche ausübt.

5.7.1 Variation Reduktionstemperatur und Haltedauer

Der Einfluss der Reduktionstemperatur auf die aktive Metallfläche wurde im Temperaturintervall von 650 bis 950 °C an einer Probe mit 0,04 mol Nickel charakterisiert. Aus Tabelle 18 ist ersichtlich, dass mit steigender Reduktionstemperatur eine Zunahme an aktiver Metallfläche erfolgt. Die Proben verhalten sich also entgegengesetzt zu den Ergebnissen, welche von Imprägnierkatalysatoren bekannt sind [56, 61]. Dort führte eine gesteigerte Reduktionstemperatur zum Verlust an aktiver Metallfläche aufgrund von Sinterungserscheinungen. Das vorliegende Katalysatorsystem benötigt die sehr hohen Reduktionstemperaturen, um die ins Aluminiumoxidgerüst eingebauten Nickelionen freizulegen. Die folgenden Reduktionsversuche wurden daher alle bei 950 °C Reduktionstemperatur durchgeführt.

Tabelle 18 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 16 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur

Temperatur ¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	D/ %	D _{P, Ni} / nm
650 °C	0,3	0,9	108
750 °C	0,6	1,9	52
850 °C	1,2	4,3	24
950 °C	1,3	4,6	22

¹Aufheizrate 10 K/min und 60 min Haltedauer, 50 ml/min 5 Vol.-% H₂/Ar Reduktionsgas

Neben der Reduktionstemperatur hat auch die Reduktionsdauer einen erheblichen Einfluss auf die zu erzielenden aktiven Metallflächen. Von Imprägnierkatalysatoren ist ebenfalls bekannt, dass mit zunehmender Reduktionszeit eine Erhöhung des Reduktionsgrades [56] erreicht werden kann und dadurch bedingt die Dispersität gesteigert wird. Im Folgenden wurde daher an ausgewählten Proben mit unterschiedlichen Nickelbeladungen der Einfluss der Reduktionsdauer bei 950 °C untersucht. Tabelle 19 gibt einen Überblick über die Ergebnisse dieser Variation.

Tabelle 19 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Proben Al - 4 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni, Al - 4 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni und Al - 4 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Reduktionsdauer

	Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni
Haltedauer ¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹
0 min	1,2	1,9	2,6
30 min	1,2	2,0	3,0
60 min	1,1	2,0	3,0
120 min	1,1	2,0	3,1
180 min	1,0	2,1	3,1

¹Aufheizrate 10 K/min auf 950 °C und 50 ml/min 5 Vol.-% H₂/Ar Reduktionsgas

Ab einer Haltedauer von 30 min bei einer Reduktionstemperatur von 950 °C ist bei der Probe mit 0,04 mol Nickel die maximale aktive Metallfläche erreicht. Die Proben mit 0,08 und 0,12 mol Nickel weisen bei dieser Zeit ebenfalls Flächen auf, die auch mit zunehmender Haltedauer nur noch geringfügig um 0,1 m²/g_{Probe} gesteigert werden konnten. Eine Haltedauer von 60 min wurde somit für alle weiteren Versuche als angemessen erachtet, um optimale Bedingungen für die Reduktion des gebildeten Spinells zu schaffen. Die stagnierenden Ergebnisse bezüglich der aktiven Metallfläche können auf Sinterungseffekte oder auf starke Metall-Träger-Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Die gewählten Reduktionsbedingungen vermögen auch durch langanhaltende Reduktionsdauer kein weiteres Nickeloxid aus dem Gerüst zu reduzieren. Möglich ist auch eine Reduktion mit anschließender Sinterung der Nickelatome, welches sich ebenfalls in der Ausbildung gleichbleibender bzw. sinkender aktiver Metallflächen widerspiegelt. Da die Reduktion ein exothermer Vorgang ist, kann es zu Rekristallisations- bzw. Sinterungseffekten der Nickelatome [61] bei Imprägnierkatalysatoren kommen. Durch einen verbesserten Wärmeabtransport gelang es, die Nickelatome feiner dispergiert auf dem Trägergerüst zu halten. Realisiert werden kann dies durch eine Steigerung des Volumenstromes an Reduktionsgas oder durch eine veränderte Aufheizrate, welche dem System aus freigesetzter Reaktionswärme und Abtransport dieser mehr Zeit verschafft. Im Folgenden wurde daher unter 5.7.2 Variation Aufheizrate der Einfluss dieser näher beleuchtet.

5.7.2 Variation Aufheizrate

Die Haltedauer wurde bei 60 min belassen und die Aufheizrate auf 950 °C Reduktionstemperatur im Intervall von 2 bis 10 K/min variiert. Aus den Ergebnissen Tabelle 20 wird deutlich, dass durch einen verbesserten Wärmeabtransport eine Steigerung der aktiven Metallfläche realisiert werden kann. Bei geringen Nickelgehalten ist diese Steigerung nur marginal, jedoch bei 0,08 und 0,12 mol Beladung erheblich.

Tabelle 20 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Proben Al - 4 H₂O - 0,2 C₁₈ - x Ni, in Abhängigkeit der Aufheizrate und Nickelbeladung

	Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni
Aufheizrate ¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹
2 K/min	1,2	2,5	4,0
4 K/min	1,2	2,4	3,3
6 K/min	1,2	2,4	3,2
8 K/min	1,1	2,2	3,3
10 K/min	1,1	2,0	3,0

¹Reduktionsdauer 60 min, 950 °C und 50 ml/min 5 Vol.-% H₂/Ar Reduktionsgas

Eine verringerte Aufheizrate führt also, wie vermutet, auch bei starken Metall-Träger-Wechselwirkungen zu einem besseren Wärmeabtransport und einer höheren aktiven Metallfläche. Weitere Erklärungen für den Effekt der verbesserten Dispersität in Abhängigkeit der Aufheizrate sind in dem sich bildenden Reduktionswasser zu finden. Bei zahlreichen Untersuchungen [51, 59, 61, 62] stellte sich heraus, dass das Reduktionswasser einen hemmenden Effekt auf die Reduktionsrate bei Imprägnierkatalysatoren ausübt und somit die Reduktionstemperaturen zu höheren Temperaturen verschiebt. Durch Erhöhung des Volumenstromes an Reduktionsgas konnte sowohl der Wärme- als auch der Wasserabtransport verbessert werden und dadurch höhere Dispersitäten generiert werden. Im Folgenden wurde daher unter 5.7.3 Variation Volumenstrom Reduktionsgas und Art Reduktionsgas der Einfluss des Volumenstromes charakterisiert.

5.7.3 Variation Volumenstrom Reduktionsgas und Art Reduktionsgas

Mit einem Volumenstrom von 75 ml/min 5 Vol.-% Wasserstoff in Argon konnten die besten Ergebnisse hinsichtlich der aktiven Metallfläche eines mit 0,04 mol Nickel beladenen Katalysators erzielt werden (Tabelle 21). Eine weitere Steigerung des Volumenstromes war bedingt durch apparatetechnische Limitierung mit diesem Reduktionsgas nicht möglich.

Tabelle 21 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit des Volumenstromes des Reduktionsgases 5 Vol.-% H₂/Ar

Volumenstrom 5 Vol.-% H ₂ /Ar	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	D/ %	D _{P, Ni} / nm
25 ml/min	0,4	1,4	72
50 ml/min	0,7	2,5	41
75 ml/min	1,0	3,5	29

¹Reduktionsdauer 60 min und Reduktionstemperatur 950 °C

Da ebenfalls von imprägnierten Katalysatoren bekannt ist [61, 63, 64], dass durch eine Steigerung des Wasserstoffpartialdruckes eine höhere Dispersität generiert werden konnte, sollte dies hier auch ausprobiert werden. Diese Ergebnisse mit reinem Wasserstoff als Reduktionsgas sind in der Tabelle 22 dargestellt. Bei gleichem Volumenstrom von 75 ml/min ist eine geringe Verbesserung gegenüber dem Reduktionsgasgemisch festzustellen. Bei weiterer Erhöhung des Volumenstromes auf 100 ml/min konnte die aktive Metallfläche auf 1,4 m²/g_{Probe} deutlich gesteigert werden. Für reinen Wasserstoff ist die apparatetechnische Limitierung bei 100 ml/min erreicht. Eine Verringerung der Einwaage führt zu keiner weiteren Verbesserung. Die Mikrokinetik der Reduktion kann dadurch also nicht beeinflusst werden. Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse muss davon ausgegangen werden, dass ein gesteigerter Wasserstoffpartialdruck einen geringeren bzw. keinen Einfluss auf die zu erzielenden aktiven Metallflächen ausübt. Wohingegen ein erhöhter Volumenstrom, welcher zu besseren Wärme- und Wasserabtransport führt eine deutliche Steigerung bewirkt.

Tabelle 22 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit des Volumenstromes des Reduktionsgases Wasserstoff

Volumenstrom Wasserstoff	F_{akt.}/ m²*g_{Probe}⁻¹	D/ %	D_{P, Ni}/ nm
75 ml/min	1,0	3,6	29
100 ml/min	1,4	5,0	20

¹Reduktionsdauer 60 min und Reduktionstemperatur 950 °C

Bei der Einführung von reinem Wasserstoff als Reduktionsgas wurden anfangs zu kleine aktive Metallflächen ermittelt. Nach dem Ende der Reduktion wurde das Reduktionsgas abgestellt und unter Argon (50 ml/min) auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei den Proben mit reinem Wasserstoff als Reduktionsgas wurde zusätzlich noch eine Temperaturrampe auf 400 °C (10 K/min) mit anschließender Abkühlung auf RT eingeführt. Durch den Wärmeleitfähigkeitsdetektor konnten so Peaks bei ca. 100 und 200 °C detektiert werden. Abbildung 25 zeigt solch ein Diagramm. Wahrscheinlich bilden sich durch den hohen Wasserstoffpartialdruck Nickelhydridverbindungen, welche eine weitere Reduktion der Nickeloxide verhindern. Bei der nun folgenden erneuten Temperaturrampe auf 400 °C unter Argon reagieren diese Hydride mit Sauerstoffionen aus Nickeloxid und spalten sich in Form von Wasser ab. Bedingt dadurch, kann es zur Maskierung der tatsächlich vorliegenden aktiven Metallfläche kommen. In der Annahme, dass diese Hydride bei hohem Wasserstoffpartialdruck eine weitere Reduktion der vorliegenden Nickeloxidverbindung behindern, sollte eine Absenkung des Wasserstoffpartialdruckes eine Möglichkeit zur weiteren Steigerung der aktiven Metallfläche darstellen. Im Folgenden wurde daher unter 5.7.4 Absenkung Wasserstoffpartialdruck „Doppelreduktion“ dieser Einfluss charakterisiert.

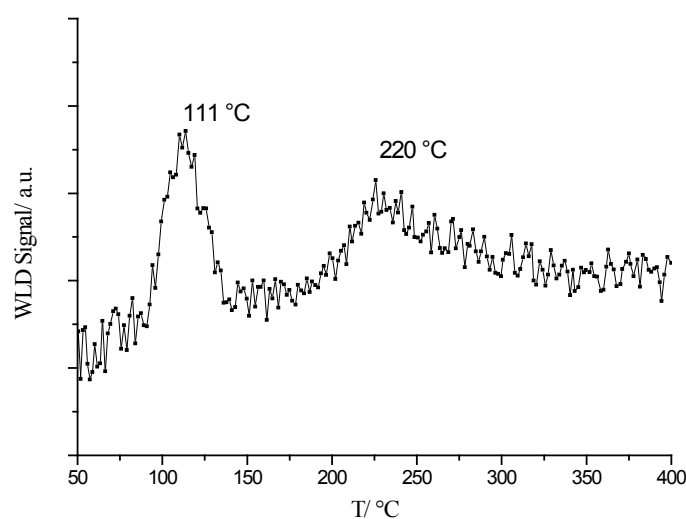


Abbildung 25 Desorptionsprofil während Temperaturrampe auf 400 °C mit Argon als Spülgas

5.7.4 Absenkung Wasserstoffpartialdruck „Doppelreduktion“

Die Annahme, dass sich aufgrund des hohen Wasserstoffpartialdruckes eine hemmende Nickelhydridschicht ausbildet, welche eine weitere Reduktion behindert, wurde untersucht, indem eine Probe dreimal bei einem Volumenstrom von 75 ml/min reinem Wasserstoff auf 950 °C (10 K/min 60 min) temperiert wurde (Tabelle 23). Bei dieser Probe ließ sich kein signifikanter Zugewinn an aktiver Metallfläche feststellen. Die gleichbleibenden aktiven Metallflächen zeigen aber auch, dass keine Sinterungseffekte der Nickelspezies aufgrund der hohen Temperaturen stattfinden. Demzufolge muss das Nickel in seiner freien Beweglichkeit entweder durch starke Metall-Träger Wechselwirkungen oder durch die ausgebildete Hydridschicht gehindert werden.

Tabelle 23 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit des Volumenstromes des Reduktionsgases Wasserstoff

Volumenstrom Wasserstoff	$F_{\text{akt.}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	D/ %	$D_{\text{P, Ni}} / \text{nm}$
75 ml/min	1,03	3,55	28,5
3 x 75 ml/min	1,07	3,70	27,3

¹Reduktionsdauer 60 min und Reduktionstemperatur 950 °C

Durch eine erneute Reduktion mit einem Gemisch bestehend aus 5 Vol.-% Wasserstoff in Argon (50 ml/min) und der daraus resultierenden Absenkung des vorherrschenden Wasserstoffpartialdruckes gelang es, die aktive Metallfläche deutlich zu steigern. In Tabelle 24 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Durch diese „**Doppelreduktion**“ war es möglich, die aktive Metallfläche der Probe mit 0,04 mol Nickelbeladung auf $1,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$ zu erhöhen. Ausgehend von den erhaltenen Ergebnissen, ist es wahrscheinlich, dass sich eine Nickelhydridschicht gebildet hat, welche in der nachfolgenden Reduktion mit geringerem Partialdruck an Wasserstoff wieder desorbiert werden kann bzw. mit Sauerstoffionen in Form von Wasser abspaltet. Dadurch, werden neue Nickeloxidbereiche für eine anschließende Reduktion zugänglich und die aktive Metallfläche kann gesteigert werden.

Tabelle 24 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni bei Doppelreduktion

Reduktionsgas ¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	D/ %	D _{P, Ni} / nm
H ₂ 75 ml/min	1,03	3,55	28,5
5% H ₂ /Ar 50 ml/min	1,47	5,08	19,9

¹Reduktionsdauer 60 min und Reduktionstemperatur 950 °C

Im Folgenden wurden verschiedene Proben mit der Doppelreduktion vermessen. Dazu wurde bei der Erstreduktion ein Volumenstrom von 100 ml/min reinem Wasserstoff, eine Abkühlphase unter Argon 50 ml/min und anschließend 50 ml/min 5 Vol.-%Wasserstoff in Argon als Reduktionsgas verwendet. Bei allen so reduzierten Proben war eine Steigerung der aktiven Metallfläche gegenüber der Standardreduktion möglich. Auffällig war, dass Proben, welche schon über die Standardreduktion sehr gute Dispersitäten erreichten, einen geringen Einfluss bezüglich der Doppelreduktion zeigten (Tabelle 25 und Tabelle 26).

Tabelle 25 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni bei Doppelreduktion

Reduktionsmethode ¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	D/ %	D _{P, Ni} / nm
Standard	1,31	4,5	22,3
Doppelt	1,54	5,3	19,1

¹Reduktionsdauer 60 min und Reduktionstemperatur 950 °C

Tabelle 26 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni bei Doppelreduktion

Reduktionsmethode ¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	D/ %	D _{P, Ni} / nm
Standard	4,30	5,5	18,4
Doppelt	4,40	5,6	18,0

¹Reduktionsdauer 60 min und Reduktionstemperatur 950 °C

Wohingegen Proben mit geringerer Dispersität der Aktivkomponente bei der Standardreduktion eine deutliche Steigerung erfahren konnten (Tabelle 27 und Tabelle 28).

Tabelle 27 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni bei Doppelreduktion

Reduktionsmethode ¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	D/ %	D _{P, Ni} / nm
Standard	2,54	4,6	21,9
Doppelt	3,33	6,1	16,7

¹Reduktionsdauer 60 min und Reduktionstemperatur 950 °C

Tabelle 28 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 50 H₂O - 0,04 Ni bei Doppelreduktion

Reduktionsmethode ¹	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	D/ %	D _{P, Ni} / nm
Standard	0,11	0,36	280
Doppelt	1,39	4,79	21,1

¹Reduktionsdauer 60 min und Reduktionstemperatur 950 °C

Wahrscheinlich sind die Trocknungsbedingungen ausschlaggebend für dieses Phänomen. Bei „guten“ Trocknungsbedingungen und der daraus resultierenden feinen Verteilung der Nickeloxidspezies über das gesamte Trägergerüst reicht ein niedriger Wasserstoffpartialdruck aus, um die vorhandenen Nickeloxide zu Nickel zu reduzieren. Bei schlechten Trocknungsbedingungen, welche eine Anhäufung der Nickeloxidspezies in den hydrophilen Zwischenschichten bewirkt, ist ein niedriger Wasserstoffpartialdruck mit den gegebenen Reduktionsbedingungen nicht in der Lage, die Reduktion ausreichend zu realisieren. Hier vermag reiner Wasserstoff, ähnlich wie von Imprägnierkatalysatoren bekannt, zu einer Dispersitätssteigerung beitragen. Durch den hohen Partialdruck ist eine Durchwanderung der

gebildeten Nickeloxidcluster [88] in den Tetraederlücken der ausgebildeten Nickelkristallite (kubisch flächenzentriertes Kristallgitter) möglich. Die sich ausbildenden Hydride können bei der folgenden Temperaturbehandlung und dem gesenkten Wasserstoffpartialdruck in Form von Wasser abgespalten werden und reißen damit Lücken in die bestehenden Nickelcluster. Bedingt dadurch sind dann wieder Nickeloxide zugänglich, welche reduziert werden können. Weiterhin könnten die ausgebildeten Nickelhydride am Rand des Nickelclusters mit Sauerstoffionen des Aluminiumoxidgitters in Wechselwirkung treten. Bei der nun folgenden Abspaltung von Wasser vermag das Nickelatom sich aus dem Nickelcluster zu lösen und sich dem Aluminiumoxidträger anzunähern. Diese Wanderung der Nickelatome sorgt für eine bessere Dispersität der Aktivkomponente.

Eine nochmalige Reduktion mit reinem Wasserstoff oder auch Reduktionsgasgemisch erbrachte keine signifikante Verbesserung der Dispersität bzw. aktiven Metallflächen. Auch der Versuch einer Oxidation der Nickelatome mit anschließender erneuter Reduktion, vermochte keinerlei Steigerung der aktiven Metallfläche zu bewirken.

5.8 Katalytische Testung trockenes Reformieren von Methan

In der Reaktion des trockenen Reformierens von Methan wurde, laut Kroll [65], das beste Umsatz zu Koksverhältnis bei Temperaturen von 700 °C erreicht. Im Folgenden wurden daher die Reaktionsversuche bei dieser Temperatur durchgeführt. Getestet wurden Katalysatoren mit 0,04, 0,08 und 0,12 mol Nickelbeladung, welche mittels unterschiedlichen Wassermengen (2,5/ 28/ 50 mol) präpariert wurden. Die katalytische Aktivität der Proben wurde in Bezug auf das Umsatzverhalten von Methan ermittelt. Im Anschluss an die 48 h dauernde katalytische Testung wurde bei sämtlichen Proben die gebildete Kohlenstoffmenge mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt. Sämtliche Proben wurden, wenn nicht anders erwähnt, mittels Standardreduktion auf die Testung vorbereitet. Die Methanumsätze wurden über einen Zeitraum von 48 h gaschromatographisch ermittelt und dabei Zwischenergebnisse bei 0 und 5 h ausgewählt. Bei allen Proben ist eine starke Anfangsdeaktivierung zu verzeichnen. Im weiteren Umsatzverlauf ist nach 5 h davon auszugehen, dass die Einfahrphase beendet ist und ab hier stabile Umsetzungsergebnisse erhalten werden.

5.8.1 Nickelbeladung 0,04 mol

Die Ergebnisse der Proben mit 0,04 mol Nickelbeladung sind in Tabelle 29 und Abbildung 26 dargestellt. Die Umsatzverläufe der Proben mit 2,5 und 28 mol Wassergehalt sind recht stabil und büßen im Verlauf der Messung ab 5 h wenig Aktivität ein. Dieses Verhalten wird auch von den ermittelten Kohlenstoffmengen bestätigt, welche sich im Bereich von ca. 10 Ma.-% bewegen. Die Probe mit 50 mol Wassergehalt hingegen weist einen stärker abfallenden Umsatzverlauf auf, welcher mit der erhaltenen Koks menge von 27 Ma.-% korreliert. Wie unter 5.4.1 Al_2O_3 , $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ und 0,04 mol Ni beschrieben, wies die Probe Al - 50 H_2O - 0,2 C_{18} - 0,04 Ni eine nicht so stark ausgeprägte Reflexverschiebung des Nickelaluminiumspinells auf.

Tabelle 29 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Wassermenge für das Katalysatorsystem Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni, Standardreduktion, Reaktionstemperatur 700 °C

x H ₂ O/ mol	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{spez.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	U _{0h} CH ₄ / %	U _{5h} CH ₄ / %	U _{48h} CH ₄ / %	Koks/ Ma.-%
2,5	1,2	88	72	68	68	9,9
28	1,3	135	74	72	71	9,5
50	1,3	121	74	71	69	27

Es ist also davon auszugehen, dass das Nickel nicht über sehr starke Metall-Träger-Wechselwirkungen gebunden ist, und es deshalb zu einer starken Verkokung kommt. Ähnliche Erfahrungen wurden von zahlreichen Autoren [18, 50, 73–75, 82] gemacht, welche ebenfalls mit Hilfe des ausgebildeten Nickelaluminiumspinells in der Reaktion des trockenen Reformierens geringere Verkokungsneigung feststellten. Gleichzeitig sorgt der Nickelaluminiumspinell für die Ausbildung von Filamentkoks [76], welcher als einziger Koks die katalytische Aktivität nicht senkt. Die trotz der Koksmengen relativ stabilen Umsatzverläufe der Proben sind auf diesen Umstand zurückzuführen.

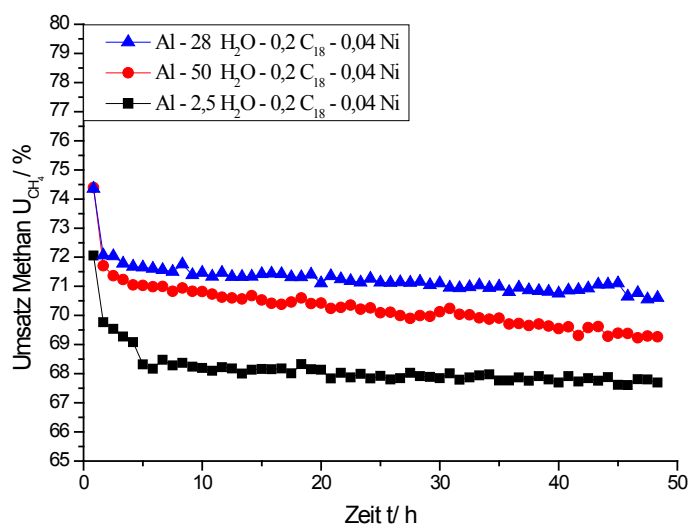


Abbildung 26 Umsatzverläufe Methan für ausgewählte Katalysatoren mit 0,04 mol Nickelbeladung bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C

5.8.2 Nickelbeladung 0,08 mol

In Tabelle 30 und Abbildung 27 sind die Ergebnisse der Proben mit 0,08 mol Nickelbeladung dargestellt.

Tabelle 30 Katalysator Kenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Wassermenge für das Katalysatorsystem Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni, Standardreduktion, Reaktionstemperatur 700 °C

x H ₂ O/ mol	F _{akt.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{spez.} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	U _{0h} CH ₄ / %	U _{5h} CH ₄ / %	U _{48h} CH ₄ / %	Koks/ Ma.-%
2,5	2,2	81	74	73	72	15
28	2,2	117	74	73	72	7,4
50	2,5	112	77	76	76	8,6

Bis auf die Probe mit 2,5 mol Wassergehalt liegen die Koksmengen deutlich unter 10 Ma.-% und sind somit geringer als bei den Proben mit 0,04 mol Nickelbeladung. Des Weiteren sind die Methanumsätze geringfügig höher als bei den Proben mit 0,04 mol Nickel. Die Proben mit 2,5 und 28 mol Wassergehalt weisen die gleichen aktiven Metallflächen und den gleichen Umsatzverlauf auf, haben aber völlig verschiedene Koksmengen gebildet. Wahrscheinlich ist die vorherrschende Form wieder Filamentkoks, da im Umsatzverlauf keine starke Deaktivierung festzustellen ist. Die doppelte Menge an gebildetem Kohlenstoff bei der Probe mit 2,5 mol Wasser, im Vergleich zu der Probe mit 28 mol, muss auf die Unterschied der spezifischen Oberflächen zurückzuführen sein. Von Aluminiumoxid ist bekannt, dass sowohl saure als auch basische Zentren vorliegen können. Die sauren Zentren [89–91] können die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen katalysieren. Im vorliegenden Fall könnte also durch die Methanzersetzung elementarer Kohlenstoff abgeschieden werden. Weiterhin ist aus der Literatur [15, 75] bekannt, dass durch die Spinellbildung die Acidität des Trägers verringert wird. Bedingt dadurch, wurde weniger Koks bei der katalytischen Testung gebildet. Im vorliegenden Fall scheint also die Probe mit 2,5 mol Wassergehalt eine schlechter ausgebildete Spinellstruktur aufzuweisen, dadurch über mehr Acidität zu verfügen und demzufolge mehr Koks auf der Oberfläche abzuscheiden. Die Unterschiede zwischen 28 und 50 mol Wasser in der Kohlenstoffmenge lassen dahingehend keine Schlussfolgerung zu, da sowohl die aktiven Metallflächen, die spezifischen Oberflächen als auch die Umsatzverläufe verschieden sind.

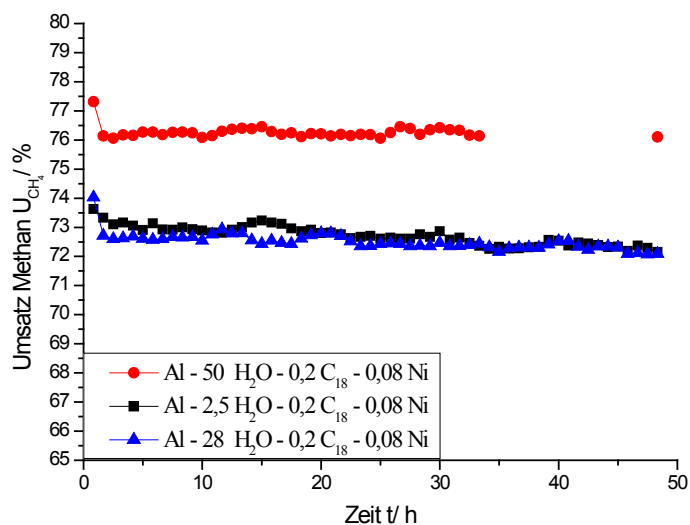


Abbildung 27 Umsatzverläufe Methan für ausgewählte Katalysatoren mit 0,08 mol Nickelbeladung bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C

5.8.3 Nickelbeladung 0,12 mol

In Tabelle 31 und Abbildung 28 sind die Ergebnisse der katalytischen Testung für die Proben mit 0,12 mol Nickelbeladung dargestellt. Die gebildeten Koksmengen korrelieren mit den starken Umsatzrückgängen und zeigen, dass das System mit 0,12 mol Nickelbeladung in der vorliegenden Form nicht für das trockene Reformieren von Methan geeignet ist.

Tabelle 31 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Wassermenge für das Katalysatorsystem Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni, Standardreduktion, Reaktionstemperatur 700 °C

x H ₂ O/ mol	F _{akt} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{spez} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	U _{0h} CH ₄ / %	U _{5h} CH ₄ / %	U _{48h} CH ₄ / %	Koks/ Ma.-%
2,5	3,1	63	76	75	75	45
28	4,3	114	75	74	72	36
50	3,6	106	78	78	73	41

Im Gegensatz zu den vorherigen Proben lässt sich hier keine Korrelation der aktiven Metallflächen mit den Umsatzverläufen feststellen. Einzig die Probe mit der geringsten spezifischen Oberfläche weist auch hier die höchste Koksmenge auf. Da diese lediglich um

4 Ma.-% Koks von der Probe mit $43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$ größerer spezifischer Oberfläche abweicht, muss noch ein anderer Faktor als die Acidität des Trägers eine Rolle bei der Kohlenstoffabscheidung spielen. Im Gegensatz zu den Proben mit 0,04 und 0,08 mol Nickelbeladung, steigen die Umsätze der Proben mit 0,12 mol Nickel im Verlauf der katalytischen Testung kurzzeitig an, um dann stark abzufallen. Während dieser Phase können verstärkt Nebenreaktionen, wie die Methanersetzung oder Boudouardreaktion ablaufen, welche die Kohlenstoffabscheidung begünstigen. Wahrscheinlich werden dabei Kohlenstoffarten gebildet, die nicht katalytisch aktiv sind und deshalb einen starken Aktivitätsrückgang verursachen. Der zwischenzeitliche Zugewinn an Aktivität muss auf einer unter Reaktionsbedingungen stattfindenden Reduzierung des Spinells beruhen. Unter 5.7.4 Absenkung Wasserstoffpartialdruck „Doppelreduktion“ konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe einer verbesserten Reduktion eine Steigerung der aktiven Metallfläche erzielt werden konnte. Sämtliche aktive Zentren sind also durch die gewählte Standardreduktion nicht zugänglich.

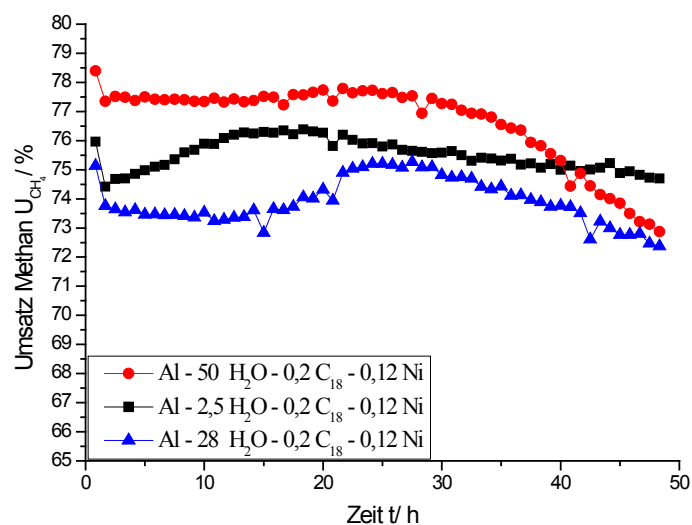


Abbildung 28 Umsatzverläufe Methan für ausgewählte Katalysatoren mit 0,12 mol Nickelbeladung bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C

Während der Reaktion des trockenen Reformierens von Methan muss es, bedingt durch den Reaktionsmechanismus, zur Adsorption der Edukte und Zwischenprodukte an den aktiven Zentren kommen. Im Folgenden finden dann Reaktionsteilschritte statt, welche zur Produktentstehung beitragen. Einer dieser Schritte muss nun dafür sorgen, dass mehr aktive Zentren zugänglich werden und so die katalytische Aktivität erhöht wird, was in einer verstärkten Koksbildung resultiert und damit zu einem Umsatzrückgang führt. Da die Proben

mit 0,12 mol Nickelbeladung mit 846 °C die geringsten Reduktionstemperaturen aufweisen, muss davon ausgegangen werden, dass Nickeloxidcluster vorliegen. Während der Reduktion kann nur oberflächlich gebundenes Nickeloxid reduziert werden; dieses weist durch seine schwächeren Metall-Träger-Wechselwirkungen eine geringere Reduktionstemperatur auf. Von Untersuchungen [92] ist bekannt, dass die vorliegende Kristallstruktur einen Einfluss auf die Koksbildung hat. Bei flachen Nickelkristallen, welche mit dem Träger verbunden sind, bildet sich bevorzugt Filamentkoks, während bei hohen Nickelkristallen verstärkt verkapselnder bzw. Oberflächenkoks gebildet wird. Wahrscheinlich liegen also Cluster mit Kanten/Terrassen vor, welche zur verstärkten Koksabscheidung beitragen.

5.8.4 Zusammenfassung Nickelbeladung

Ausgehend von den Ergebnissen, ist es durch den Nickelaluminiumspinell möglich, die pro Zeit abgeschiedene Kohlenstoffmenge zu reduzieren. Mit steigender Nickelbeladung ist eine Zunahme der Methanumsätze zu beobachten. Dabei ist auffällig, dass die Proben mit 0,12 mol Nickel sehr stark verkoken und somit ein starker Umsatzrückgang zu verzeichnen ist. In den jeweiligen Nickelreihen (0,04, 0,08 und 0,12 mol Nickel) wiesen die Proben mit der höchsten spezifischen Oberfläche die geringsten Kohlenstoffmengen auf. Es ist also davon auszugehen, dass das Zusammenspiel zwischen Träger und Aktivkomponente auch bei der Reaktion des trockenen Reformierens von Methan von großer Bedeutung ist und nicht nur die Anzahl der aktiven Zentren die Reaktion beeinflusst. Bezogen auf den Umsatz zur abgeschiedenen Kohlenstoffmenge erwiesen sich die Proben mit 0,08 mol Nickelbeladung am effektivsten für das trockene Reformieren von Methan. Ähnlich wie von anderen Autoren [66, 72] beschrieben, weisen also auch diese Systeme ein Optimum hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und der dabei abgeschiedenen Kohlenstoffmenge auf. Bei Betrachtung der Umsatzverläufe liefern nur Proben aus den Reihen mit 0,04 und 0,08 mol Nickelbeladung ein überzeugendes Resultat und zeigen über 48 h einen annähernd stabilen Umsatzverlauf. Die Proben mit 0,12 mol Nickelbeladung scheinen bei den ausgewählten Reaktionsbedingungen und 700 °C aufgrund ihrer starken Deaktivierung als gänzlich ungeeignet. Anhand der ermittelten Koksmengen und den zugehörigen Umsatzverläufen ist bei allen Proben davon auszugehen, dass Filamentkoks gebildet wurde. Dieser bildet sich bei bestimmten Partikeldurchmessern [77, 81] der Aktivkomponente. Des Weiteren ist bekannt, dass beim Unterschreiten von 2 nm Durchmesser [79] keine Kohlenstoffabscheidung mehr detektiert

werden konnte. Im Folgenden soll daher unter 5.8.5 Variation Nickelbeladung „Doppelreduktion“ der Einfluss der Doppelreduktion näher charakterisiert werden.

5.8.5 Variation Nickelbeladung „Doppelreduktion“

Durch Einführung der Doppelreduktion gelang es, die aktive Metallfläche zu steigern. Ebenfalls ließ sich dadurch die Dispersität erhöhen und der Partikeldurchmesser der Nickelatome verringern. Auf die gebildete Koksart und Menge sollte dieser einen erheblichen Einfluss aufweisen. Im Folgenden wurden daher die Proben, welche mit der Standardreduktion hinsichtlich Verkokungsneigung die besten Ergebnisse erzielten, als doppelt reduzierte Proben katalytisch getestet. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 32 dargestellt und zeigen deutlich, dass eine Steigerung der Umsätze und eine Abnahme der Kohlenstoffmengen möglich war.

Tabelle 32 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koks menge in Abhängigkeit der Nickelmenge Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - x Ni

x Ni/ mol	F _{akt} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{spez} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	U _{0h} CH ₄ / %	U _{5h} CH ₄ / %	U _{48h} CH ₄ / %	Koks/ Ma.-%
0,04	1,5	135	76	73	72	2,7
0,08	3,3	117	78	77	77	4,1
0,12	4,4	114	79	78	78	12

Die Umsatzverläufe sind in Abbildung 29 dargestellt und zeigen über 48 h ein sehr geringes Deaktivierungsverhalten. Das Katalysatorsystem mit 0,12 mol Nickel vermag zwar hohe stabile Methanumsätze zu generieren, fällt aber in der gebildeten Kohlenstoffmenge im Vergleich zu denen mit niedrigerer Nickelmenge ab. Ähnliche Ergebnisse beobachteten auch andere Autoren [40, 93].

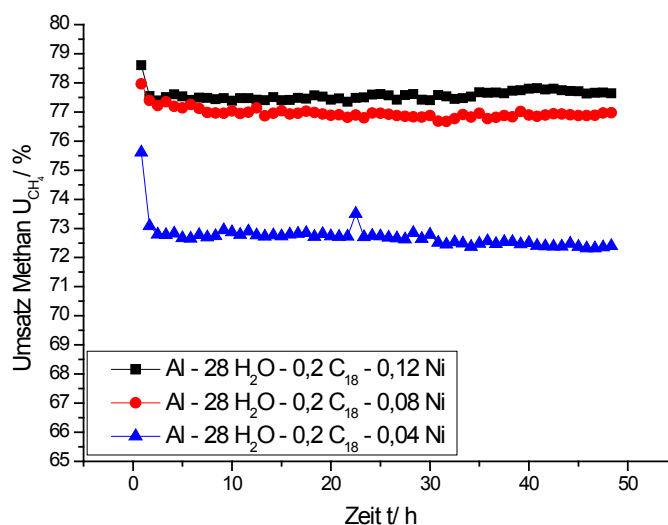


Abbildung 29 Umsatzverläufe Methan für ausgewählte Katalysatoren nach der Doppelreduktion bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C

Das System mit 0,08 mol generiert vergleichbar hohe Methanumsätze, produziert aber nur ein Drittel der Koksmenge. Als geeignetes System scheint auch hier wieder das mit 0,08 mol Nickel, durch eine geringe Koksmenge und einen sehr stabilen Umsatzverlauf über 48 h hervorstechen. Auch die Probe mit 0,04 mol Nickelbeladung weist eine sehr geringe Koksmenge auf, fällt aber in ihrem Umsatzverlauf etwas stärker ab als die Probe mit 0,08 mol Nickel. Auch hier ist eine Steigerung der Methanumsätze in Abhängigkeit der Nickelbeladung zu beobachten. Die Katalysatoren mit hoher Nickelbeladung scheinen also katalytisch aktiver zu sein. Bei sämtlichen Proben konnten die Partikeldurchmesser der Nickelspezies durch Doppelreduktion auf unter 20 nm verringert werden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 33 Durch Doppelreduktion erhaltene Wasserstoffchemi-, Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - 28 - H₂O - 0,2 C₁₈ - x Ni mit unterschiedlicher Nickelbeladung

x Ni/ mol	$F_{akt.} / m^{2*}g_{Probe}^{-1}$	$F_{spez.} / m^{2*}g_{Probe}^{-1}$	D/ %	$D_{p, Ni} / nm$
0,04	1,5	135	5,3	19
0,08	3,3	117	6,1	17
0,12	4,4	114	5,6	18

Ausgehend von dem Partikeldurchmesser und dem dargestellten Umsatzverlauf, senkt die gebildete Koksart nicht die katalytische Aktivität und muss dem filamentösen Koks zugeordnet werden. Unter Punkt 5.7.3 Variation Volumenstrom Reduktionsgas und Art Reduktionsgas wurde die Vermutung geäußert, dass in Folge des gesteigerten Partialdruckes von Wasserstoff eine Reduktion von Nickelclustern möglich ist. Weiterhin wurde vermutet, dass die Reduktionsbedingungen in der Lage sind, eine Reorganisation der Nickelatome an den Kanten dieser Cluster zu bewirken und dadurch die Dispersität zu steigern. In Folge der gesteigerten Nickelmenge sinken die Temperaturen der Reduktionsmaxima, es muss also davon ausgegangen werden, dass Nickelcluster vorliegen. Diese werden durch die verbesserte Reduktion teilweise abgebaut und liegen als Nickelatome fein verteilt auf der Trägeroberfläche vor. Bedingt dadurch, scheint es zu einer Verringerung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge zu kommen. Die geringere Kohlenstoffabscheidung kann daher auf die geringere Partikelgröße der Aktivkomponente zurückzuführen sein, wie von zahlreichen Autoren [15, 40, 44, 50, 65, 77, 79–84, 93] auch beschrieben oder auf die Verringerung der Menge an Nickelclustern. Sowohl die über temperaturprogrammierte Adsorption als auch die über Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelten Partikeldurchmesser, bewegen sich für alle drei Proben (Tabelle 33) in derselben Größenordnung. Wenn die abgeschiedene Kohlenstoffmenge abhängig von der Partikelgröße ist, müsste bei allen Proben die gleiche Menge an Koks ermittelt werden. Dies ist jedoch nicht der Fall und die Koksmenge steigt mit zunehmender Nickelmenge an. Auch der Umsatzverlauf zwischen den Proben mit 0,08 und 0,12 mol Nickelbeladung ist sehr ähnlich und kann nicht als Grund für die um 8 Ma.-% höhere Koksbeladung bei der Probe mit 0,12 mol Nickel herangezogen werden. Ausgehend von gleichen Partikelgrößen, muss die Anzahl der zur Verfügung stehenden aktiven Zentren einen erheblichen Einfluss auf die Kohlenstoffbildung ausüben. Bei der Probe mit 0,04 mol Nickelbeladung ist, bei annähernd gleichem Partikeldurchmesser wie bei der Probe mit 0,12 mol Nickelbeladung, eine um den Faktor 3 geringere aktive Metallfläche zu verzeichnen. Ausgehend von einer homogenen Verteilung der aktiven Partikel auf einer ähnlich großen spezifischen Oberfläche, ist somit eine größere Distanz zwischen den aktiven Partikeln gegeben. Dieser Freiraum muss also zu einer Inhibitierung der Verkokungsreaktion beitragen. Ausgehend davon, dass der gebildete Nickelaluminiumspinell durch seine Basizität die Verkokung verringert [75], könnte auch die Trägeroberfläche zu einer Verhinderung der Kohlenstoffabscheidung beitragen. In den Modellvorstellungen zur Adsorption von Stoffen werden zahlreiche Mechanismen vorgeschlagen. Nach Langmuir-Hinshelwood kommt es zur Adsorption von je zwei Eduktmolekülen an den aktiven Zentren, welche im folgenden Schritt

zum Produkt weiterreagieren. Ein ähnlicher Mechanismus könnte nun bei der Kohlenstoffentstehung Anwendung finden. Zwei Zwischenprodukte an dicht beieinanderliegenden aktiven Zentren könnten somit zu Kohlenstoff weiterreagieren. Dabei scheint die Nähe der Zentren zueinander von entscheidender Bedeutung zu sein.

5.8.6 Variation Reaktionstemperatur

Aus dem Simultangleichgewicht Abbildung 4 ergibt sich für die Reaktionstemperatur von 700 °C ein Gleichgewichtsumsatz von 73 % bezogen auf Methan. Das dabei gebildete Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxidverhältnis liegt bei 0,88. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 900 °C lässt sich sowohl der Gleichgewichtsumsatz auf 97 % als auch das Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxidverhältnis auf 0,98 steigern. Eine weitere Steigerung ist für die vorliegenden Katalysatoren aufgrund der Vorbehandlung bei Temperaturen von 950 °C nicht sinnvoll. Es könnte zu weiteren Sinterungserscheinungen kommen, welche mit dem Verlust an spezifischer Oberfläche und aktiver Metallfläche einhergehen. Im Folgenden wurde daher der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni bei 700 und 900 °C mit vorheriger Standardreduktion ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 34 und Abbildung 31 dargestellt.

Tabelle 34 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Katalysatorsystem Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni, Standardreduktion

$T_{\text{Reaktion}}/$ °C	$F_{\text{akt.}}/$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$F_{\text{spez.}}/$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Probe}}^{-1}$	$U_{0\text{h}} \text{CH}_4/$ %	$U_{5\text{h}} \text{CH}_4/$ %	$U_{48\text{h}} \text{CH}_4/$ %	Koks/ Ma.-%
700	2,5	117	74	73	72	7,4
900	2,5	117	95	95	95	30

Während der Umsatzverlauf bei 700 °C leicht abfällt, ist bei 900 °C keinerlei Aktivitätsrückgang zu erkennen. Trotzdem werden bei 900 °C Reaktionstemperatur ca. 30 Ma.-% Koks abgeschieden. Ausgehend davon, dass der Gleichgewichtsumsatz nicht überschritten wurde und somit keinerlei Nebenreaktionen stattfinden sollten, ist die Koksbildung einzig auf die während der Reaktion stattfindenden Zwischenschritte zurückzuführen. Eine beispielhafte Darstellung dieser Schritte ist in Abbildung 30 zu sehen. Einer oder mehrere dieser Zwischenschritte müssen an der Bildung von Koks beteiligt sein. Da keinerlei Umsatzrückgang stattfindet ist anzunehmen, dass ausschließlich katalytisch

aktiver Filamentkoks gebildet wurde. Die Möglichkeit von freien aktiven Zentren, welche die verkokten Zentren ersetzen, ist aufgrund der Ergebnisse nicht gegeben. Unter 5.8.5 Variation Nickelbeladung „Doppelreduktion“ konnte mit Hilfe der Doppelreduktion der Methanumsatz bei 700 °C gesteigert werden.

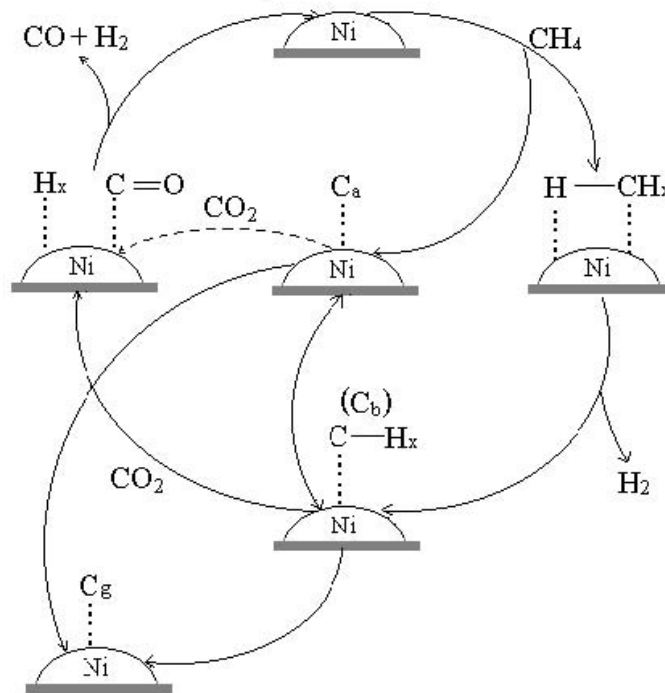


Abbildung 30 Mögliche Adsorptionsvorgänge während des Reaktionsmechanismus des trockenen Reformierens von Methan (C_a carbidic spezies, C_b carbonaceous spezies, carbidic clusters spezies) [94]

Demzufolge ist davon auszugehen, dass sämtliche vorliegenden aktiven Zentren auch an der Reaktion beteiligt sind. Im Folgenden wurde daher die Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni einer doppelten Reduktion unterzogen und anschließend bei 700, 800 und 900 °C katalytisch getestet.

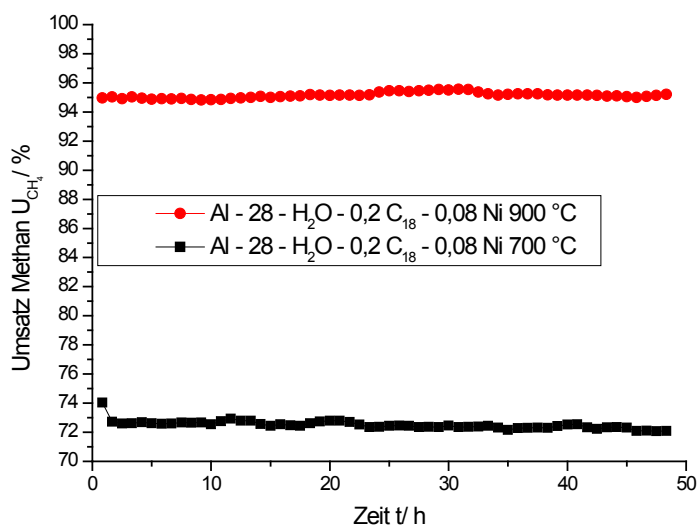


Abbildung 31 Umsatzverlauf von Methan der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni bei 700 und 900 °C Reaktionstemperatur, Standardreduktion

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 35 und Abbildung 32 dargestellt. Mit steigender Reaktionstemperatur ist eine Zunahme der katalytischen Aktivität zu verzeichnen. Ebenfalls ist eine Zunahme der katalytischen Aktivität gegenüber der, mittels Standardreduktion behandelten Proben, zu erkennen. Wie vermutet, nehmen also alle katalytisch aktiven Zentren an der Reaktion teil und die Bildung des Koks muss durch den Reaktionsmechanismus begründet sein. Die auf den Proben abgeschiedenen Koksmengen nehmen mit steigender Reaktionstemperatur zu und erreichen bei 900 °C ca. 6 Ma.-% in 48 h. Die Umsatzverläufe sind alle stabil und zeigen kaum Aktivitätsabfall. In Bezug auf den Methanumsatz und die geringe abgeschiedene Koksmenge scheint für das Katalysatorsystem mit 0,08 mol Nickelbeladung die Reaktionstemperatur von 900 °C am geeignetsten zu sein.

Tabelle 35 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Katalysatorsystem Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni, Doppelreduktion

T _{Reaktion} / °C	F _{akt} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	F _{spez} / m ² *g _{Probe} ⁻¹	U _{0h} CH ₄ / %	U _{5h} CH ₄ / %	U _{48h} CH ₄ / %	Koks/ Ma.-%
700	3,3	117	78	77	77	4,1
800	3,3	117	87	85	84	5,2
900	3,3	117	96	96	95	5,7

Durch die Doppelreduktion konnte die abgeschiedene Koksmenge um 24 Ma.-% verringert werden. Entweder sind die Partikeldurchmesser der Aktivkomponente so klein, dass kein Koks gebildet wird oder es kommt durch die gesteigerte Dispersität und den dadurch bedingten Abbau vorliegender Nickelcluster zu einer Verringerung der für die Koksausbildung verantwortlichen Nickelflächen.

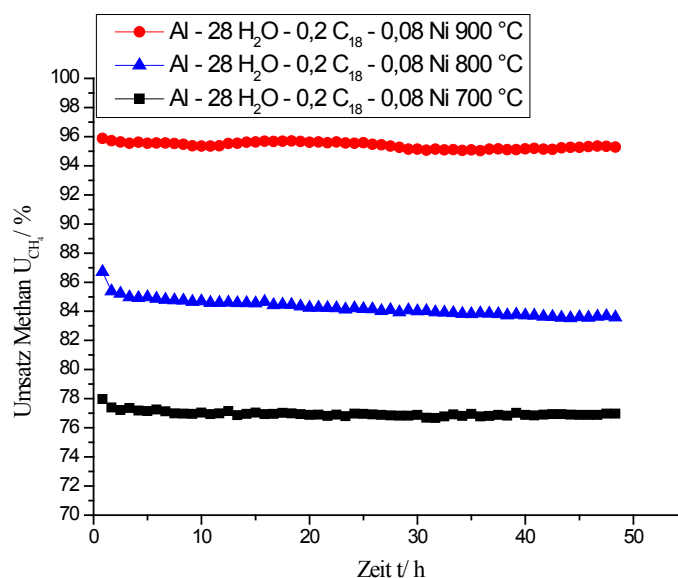


Abbildung 32 Umsatzverlauf von Methan der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni bei 700, 800 und 900 °C Reaktionstemperatur, Doppelreduktion

Unter 5.8.5 Variation Nickelbeladung „Doppelreduktion“ wurde als eine mögliche Erklärung für die geringeren Koksmengen bei geringeren Nickelbeladungen die Vermutung geäußert, dass in Abhängigkeit der Nickelbeladung bei gleichbleibendem Partikeldurchmesser der Aktivkomponente, die Distanz zwischen den Aktivzentren zunimmt und es dadurch zu einer Verringerung der Koksmenge kommt. Entweder wirkt der vorliegende Träger inhibierend auf die Koksbildung oder der größere Abstand der aktiven Zentren sorgt für die Verringerung der Kohlenstoffmengen. Im Folgenden wurde daher die Probe mit 0,04 mol Nickelbeladung bei verschiedenen Reaktionstemperaturen getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 36 und Abbildung 33 dargestellt. Wie schon unter 5.8.5 Variation Nickelbeladung „Doppelreduktion“ erwähnt, ist bedingt durch die Doppelreduktion und die dadurch gesteigerte Dispersität, bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C, eine Steigerung der Aktivität und eine Verringerung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge möglich. Die erzielten Methanumsätze bei 700 und 900 °C Reaktionstemperatur bewegen sich in der Region des errechneten Simultangleichgewichtes. Einzig bei 800 °C Reaktionstemperatur ist

eine deutliche Abweichung gegenüber dem theoretischen Wert von 90,6 % zu verzeichnen. Die gleichen Beobachtungen konnten auch bei der Probe mit 0,08 mol Nickelbeladung gemacht werden. Eine Reaktionstemperatur von 800 °C ist bezüglich der katalytischen Aktivität also nicht von Vorteil. Die abgeschiedenen Kohlenstoffmengen nehmen mit steigender Reaktionstemperatur ab und erreichen bei 900 °C einen Wert von 0,8 Ma.-% in 48 h. Trotz gleichbleibend hoher Methanumsätze, nahe des theoretisch möglichen Simultangleichgewichtes, bildet der Katalysator mit 0,04 mol Nickelbeladung die geringste Koksmenge. Es ist also davon auszugehen, dass die Distanz zwischen den Nickelatomen auf der zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche des Trägers einen entscheidenden Einfluss auf die Koksbildung hat.

Tabelle 36 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Katalysatorsystem Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni, Doppelreduktion

T_{Reaktion}/ °C	F_{akt.}/ m²*g_{Probe}⁻¹	F_{spez.}/ m²*g_{Probe}⁻¹	U_{0h} CH₄/ %	U_{5h} CH₄/ %	U_{48h} CH₄/ %	Koks/ Ma.-%
700	1,5	135	76	73	72	2,7
800	1,5	135	83	82	81	1,0
900	1,5	135	96	95	95	0,8

Dies könnte auf die Basizität des Trägers [15, 75] zurückzuführen sein oder es begründet sich durch den Reaktionsmechanismus der Reaktion des trockenen Reformierens von Methan. Da bei der Probe mit 0,08 mol Nickelbeladung trotz gleicher Aktivität mehr Koks abgeschieden wurde, muss davon ausgegangen werden, dass dem Träger bei der Kohlenstoffabscheidung eine untergeordnete Rolle zukommt.

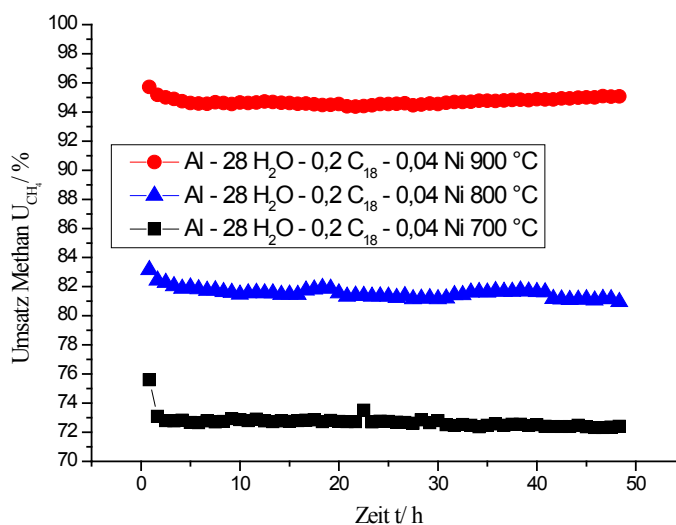


Abbildung 33 Umsatzverlauf von Methan der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni bei 700, 800 und 900 °C Reaktionstemperatur, Doppelreduktion

Die Metalldispersität der Probe mit 0,08 mol Nickel von 6,1 % ist leicht erhöht gegenüber der Probe mit 0,04 mol Nickel und 5,3 %, deshalb ist davon auszugehen, dass einzig der Abstand der Nickelatome auf der Trägeroberfläche von entscheidender Bedeutung für die Kohlenstoffabscheidung ist. Die Probe mit 0,04 mol Nickel weist eine spezifische Oberfläche von 135 m²/g_{Probe} und eine aktive Metallfläche von 1,5 m²/g_{Probe} auf, demgegenüber stehen bei der Probe mit 0,08 mol Nickelbeladung 117 m²/g_{Probe} spezifischer Oberfläche zu 3,3 m²/g_{Probe} aktiver Metallfläche. Bei der Annahme einer homogenen Verteilung der aktiven Zentren über die gesamte spezifische Oberfläche, welche auch mittels Elektronenmikroskopie bestätigt werden konnte (Abbildung 34), müssen die Abstände zwischen diesen Zentren zwangsläufig größer bei der Probe mit 0,04 mol Nickelbeladung sein. In Folge dessen kommt es zu einer geringeren Kohlenstoffabscheidung.

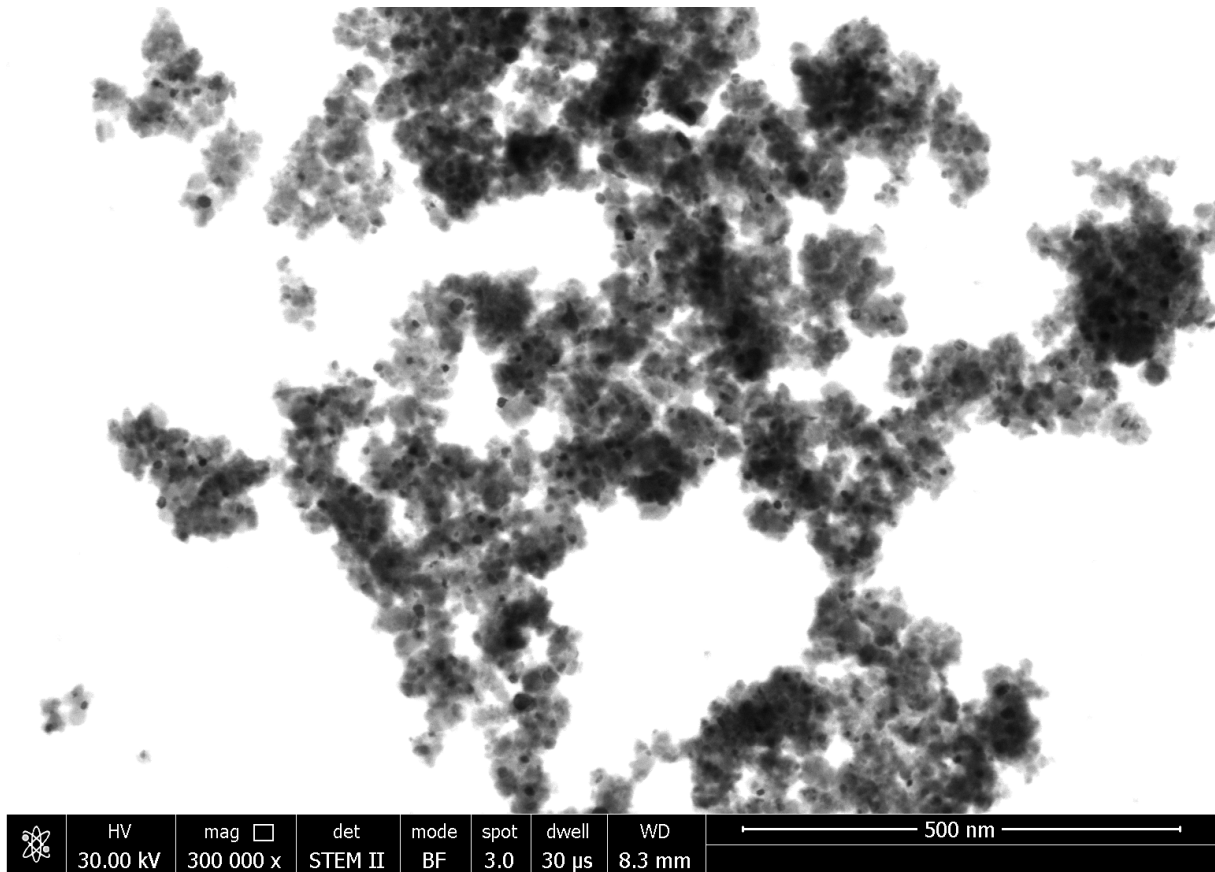


Abbildung 34 Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der reduzierten Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese hochtemperaturstabiler Nickelaluminiumoxidkatalysatoren, welche in der Testreaktion des trockenen Reformierens von Methan durch Langzeitstabilität und katalytische Aktivität überzeugen.

Mesoporöse Aluminiumoxide besitzen durch ihre Porosität große spezifische Oberflächen und stellen dadurch geeignete Katalysatorträger dar, um die Aktivkomponente möglichst fein zu verteilen und einen stabilen aktiven Kontakt zu erhalten. Eine mögliche Syntheseroute stellt dabei die verwendete Sol-Gel-Synthese dar, bei welcher Aluminiumalkoxide hydrolysiert und einer anschließenden Alterung unterzogen werden. Dabei zeigte sich, dass die Menge des zur Hydrolyse verwendeten Wassers einen entscheidenden Einfluss auf die Materialeigenschaften, wie Porendurchmesser und spezifischer Oberfläche, des Aluminiumoxides ausübt. Durch Zusatz eines ausbrennbaren Templates konnte eine uniforme Porenverteilung mit über den Wassergehalt einstellbaren mittleren Porendurchmessern im Bereich von 5 bis 9 nm realisiert werden. Der während der Dehydratisierung von Aluminiumhydroxiden stattfindende Verlust an spezifischer Oberfläche konnte durch die Einbringung der Aktivkomponente Nickel gehemmt werden. Maßgeblich dafür verantwortlich ist die Ausbildung eines Nickelaluminiumspinells, welcher starke Metall-Träger-Wechselwirkungen aufweist. Die dabei entstandenen Katalysatoren, welche bei Temperaturen von 950 °C kalziniert wurden, weisen spezifische Oberflächen von bis zu 178 m²/g_{Probe} und Metalldispersitäten bis 6 % auf. In Abhängigkeit der zur Synthese eingesetzten Nickelmenge konnten aktive Metallflächen von bis zu 4,4 m²/g_{Probe} bzw. 40 m²/g_{Metall} realisiert werden. Weiterhin zeigte sich durch eine gezielte Veränderung der Trocknungsbedingungen des erhaltenen Gels, dass die aktive Metallfläche stark und die spezifische Oberfläche gering beeinflussbar sind. Ausgehend von diesen Erkenntnissen, wurde eine mögliche Theorie entwickelt, welche die Organisationsvorgänge während der Gelalterung widerspiegelt. Dabei gelang die Verknüpfung mit den Ergebnissen aus den Teilgebieten Synthese, Trocknung und Kalzinierung. Die erhaltenen aktiven Metallflächen lassen sich maßgeblich durch die Trocknungs- und Reduktionsbedingungen beeinflussen. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Doppelreduktionsverfahren vorgestellt, mit welchem die Steigerung der aktiven Metallfläche einer Probe von 0,1 m²/g_{Probe} auf 1,4 m²/g_{Probe} (Dispersitätserhöhung von 0,4 auf 4,8 %) realisiert werden konnte.

In der katalytischen Testreaktion des trockenen Reformierens von Methan wurden ausgewählte Proben bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen vermessen. Dabei wurden Proben mit 4,35, 8,25 und 11,75 Ma.-% Nickelbeladung verwendet. Bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C zeigten sich in Abhängigkeit der Nickelbeladung verschiedene katalytische Aktivitäten, welche sich in der Region des Simultangleichgewichtsumsatzes von 73 % für Methan bewegten. Mit steigender Nickelmenge nahm auch die katalytische Aktivität zu, wobei während der Reaktionszeit von 48 h bei den Proben mit hoher Nickelmenge auch mehr Koks abgeschieden wurde. Die Umsätze blieben in dieser Zeit weitestgehend stabil, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass hauptsächlich katalytisch aktiver Filamentkoks gebildet wurde. Bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 900 °C konnte in einem Zeitraum von 48 h bei einem Katalysator mit 4,35 Ma.-% Nickelbeladung keinerlei Rückgang der katalytischen Aktivität festgestellt werden. Die anschließende Bestimmung der abgeschiedenen Koksmenge ergab eine Koksbeladung von unter 0,8 Ma.-%. Da mit zunehmender Nickelbeladung trotz vernachlässigbarer Zunahme der katalytischen Aktivität und gleichbleibender Metalldispersität, auch mehr Koks abgeschieden wurde, ist davon auszugehen, dass in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Fläche zwischen den aktiven Partikeln eine Beeinflussung der Koksmenge möglich ist. Es ist also auch bei der Reaktion des trockenen Reformierens von Methan ein Wechselspiel zwischen Aktivkomponente und Trägermaterial vorhanden, welches den Katalysator auszeichnet.

Literaturverzeichnis

- [1] J. R. Regalbuto, *Handbook of catalyst preparation*, Taylor & Francis, Boca Raton **2007**.
- [2] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Catalysis Letters* **2003**, 89 (1/2), 121.
- [3] M. García-Diéguez et al., *Journal of Catalysis* **2010**, 274 (1), 11.
- [4] M. García-Diéguez et al., *Applied Catalysis A: General* **2010**, 377 (1-2), 191.
- [5] M. García-Diéguez et al., *Journal of Catalysis* **2010**, 270 (1), 136.
- [6] Y. Cui, H. Zhang, H. Xu, W. Li, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 331, 60.
- [7] C. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno, R. Molina, *Energy Fuels* **2009**, 23 (7), 3497.
- [8] C. E. Daza, C. R. Cabrera, S. Moreno, R. Molina, *Applied Catalysis A: General* **2010**, 378 (2), 125.
- [9] S. Tang et al., *Journal of Catalysis* **2000**, 194 (2), 424.
- [10] de Sousa, Helvio Silvester A. et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (17), 12281.
- [11] B.-Q. Xu et al., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (22), 5203.
- [12] F. Bentaleb, E. Marceau, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 156, 40.
- [13] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90 (1), 33.
- [14] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Boston **1990**.
- [15] Y. Chen, *Journal of Catalysis* **1999**, 184 (2), 479.
- [16] H. Arai, M. Machida, *Applied Catalysis A: General* **1996**, 138 (2), 161.
- [17] P. G. Savva et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 79 (3), 199.
- [18] A. M. Becerra, A. E. Castro-Luna, *J. Chil. Chem. Soc.* **2005**, 50 (2).
- [19] S. Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology: Processing, characterization, and applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston **2005**.
- [20] Bulent E. Yoldas, *Journal of applied Chemistry and Biotechnology* **1973** (23), 803.
- [21] G.C. Bye, J.G. Robinson, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1964**, 198 (1-2), 53.
- [22] P. S. Santos, H. S. Santos, S. P. Toledo, *Mat. Res.* **2000**, 3 (4).
- [23] A. C. Vieira Coelho et al., *Matéria (Rio J.)* **2008**, 13 (2), 329.
- [24] J. Cejka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4 (19), 4823.
- [25] W. Zhang, *Chem. Commun.* **1998** (11), 1185.
- [26] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35 (10), 1102.
- [27] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1996**, 8 (7), 1451.

- [28] J. C. Ray, K.-S. You, J.-W. Ahn, W.-S. Ahn, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *100* (1-3), 183.
- [29] Van Der Voort, Pascal, M. Benjelloun, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (35), 9027.
- [30] Y. Kim, B. Lee, J. Yi, *Korean J. Chem. Eng.* **2002**, *19* (5), 908.
- [31] Y. Kim, C. Kim, J. Yi, *Materials Research Bulletin* **2004**, *39* (13), 2103.
- [32] Y. Kim et al., in *Nanotechnology in Mesostructured Materials, Proceedings of the 3rd International Materials Symposium*, Vol. 146, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier **2003**.
- [33] Y. Kim, P. Kim, C. Kim, J. Yi, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (9), 2353.
- [34] P. Kim et al., *Catal Lett* **2005**, *104* (3-4), 181.
- [35] B. Huang, C. H. Bartholomew, S. J. Smith, B. F. Woodfield, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *165*, 70.
- [36] B. Huang, C. H. Bartholomew, B. F. Woodfield, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *177*, 37.
- [37] B. Huang, C. H. Bartholomew, B. F. Woodfield, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *183*, 37.
- [38] B. BAKER, *Journal of Catalysis* **1974**, *33* (2), 265.
- [39] I. Chen, S. Y. Lin, D. W. Shiue, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27* (6), 926.
- [40] J.-H. Kim, D. J. Suh, T.-J. Park, K.-L. Kim, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *197* (2), 191.
- [41] B. Vos, *Journal of Catalysis* **2001**, *198* (1), 77.
- [42] M. Zangouei, A. Z. Moghaddam, M. Arasteh, *Chem. Eng. Res. Bull.* **2010**, *14* (2).
- [43] Y. Kim, P. Kim, C. Kim, J. Yi, *Korean J. Chem. Eng.* **2005**, *22* (2), 321.
- [44] P. Kim et al., *Applied Catalysis A: General* **2004**, *272* (1-2), 157.
- [45] X. Liu, J. G. Khinast, B. J. Glasser, *Chemical Engineering Science* **2008**, *63* (18), 4517.
- [46] A. Lekhal, B. J. Glasser, J. G. Khinast, *Chemical Engineering Science* **2001**, *56* (15), 4473.
- [47] X. Liu, J. G. Khinast, B. J. Glasser, *Chemical Engineering Science* **2012**, *79*, 187.
- [48] H. Blume et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *405* (2), 211.
- [49] Y.-g. Chen, J. Ren, *Catal Lett* **1994**, *29* (1-2), 39.
- [50] J. Juan-Juan, M. C. Román-Martínez, M. J. Illán-Gómez, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *355* (1-2), 27.
- [51] J. T. Richardson, B. Turk, M. V. Twigg, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *148* (1), 97.

- [52] G. Li, L. Hu, J. M. Hill, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 301 (1), 16.
- [53] W. Q. Jiao, M. B. Yue, Y. M. Wang, M.-Y. He, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 147 (1), 167.
- [54] A. Al-Fatesh, A. H. Fakeeha, *Journal of Saudi Chemical Society* **2012**, 16 (1), 55.
- [55] J. Čejka, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 254 (2), 327.
- [56] I. Chen, D. W. Shiue, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27 (3), 429.
- [57] M. K. Titulaer, *Clays and Clay Minerals* **1994**, 42 (3), 249.
- [58] Ernő E. Kiss, Goran C. Boskovic, *Revue Roumaine de Chimie* **2013**, 58 (1), 3.
- [59] J. Zieliński, *Faraday Trans.* **1997**, 93 (19), 3577.
- [60] A. F. Benton, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, 46 (12), 2728.
- [61] C. BARTHOLOMEW, *Journal of Catalysis* **1976**, 45 (1), 41.
- [62] V. P. de Souza et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (13), 9985.
- [63] D. T. Williams, S. K. El-Rahaiby, Y. K. Rao, *MTB* **1981**, 12 (1), 161.
- [64] S. Ren et al., *Reac Kinet Mech Cat* **2014**, 111 (1), 247.
- [65] V. Kroll, *Journal of Catalysis* **1996**, 161 (1), 409.
- [66] W. Pan, C. Song, *Catalysis Today* **2009**, 148 (3-4), 232.
- [67] C. Kern, A. Jess, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78 (8), 1033.
- [68] L. Guzzi et al., *Applied Catalysis A: General* **2010**, 375 (2), 236.
- [69] Y. Echegoyen et al., *J. Nanosci. Nanotech.* **2009**, 9 (7), 4170.
- [70] C. E. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno, R. Molina, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 364 (1-2), 65.
- [71] J. Moulijn, A. van Diepen, F. Kapteijn, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 212 (1-2), 3.
- [72] J. Blanchard, A. J. Nsungui, N. Abatzoglou, F. Gitzhofer, *Can. J. Chem. Eng.* **2007**, 85 (6), 889.
- [73] Castro Luna, Adolfo E., M. E. Iriarte, *Applied Catalysis A: General* **2008**, 343 (1-2), 10.
- [74] de Sousa, Francisco F. et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (4), 3201.
- [75] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Zheng, *React Kinet Catal Lett* **2005**, 84 (1), 93.
- [76] O.-S. Joo, K.-D. Jung, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2002**, 23 (8), 1149.
- [77] D. Baudouin et al., *Journal of Catalysis* **2013**, 297, 27.
- [78] *Catalyst Deactivation 2001, Proceedings of the 9th International Symposium, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier **2001**.

- [79] J. A. Lercher et al., in *11th International Congress On Catalysis - 40th Anniversary, Proceedings of the 11th ICC*, Vol. 101, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier **1996**.
- [80] J. Newnham et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (2), 1454.
- [81] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, in *Catalyst Deactivation 2001, Proceedings of the 9th International Symposium*, Vol. 139, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier **2001**.
- [82] J. G. Seo, M. H. Youn, I. K. Song, *Catal Surv Asia* **2010**, 14 (1), 1.
- [83] S. Shang et al., *Catalysis Today* **2009**, 148 (3-4), 268.
- [84] X. Zhu et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 81 (1-2), 132.
- [85] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309.
- [86] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (1), 373.
- [87] R. Tettenhorst, D. A. Hofmann, *Clays and Clay Minerals* **1980**, 28 (5), 373.
- [88] J. Shan, *The interaction of water and hydrogen with nickel surfaces*, s.n.], [S.l **2009**.
- [89] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Catal Lett* **1992**, 15 (4), 363.
- [90] P. Leroi et al., *Catalysis Today* **2004**, 91-92, 53.
- [91] H.-m. Liu, D.-h. He, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (32), 13716.
- [92] S.-G. Wang et al., *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (40), 18956.
- [93] M. Zangouei, A. Zarringhalam Moghaddam, A. Razeghi, M. R. Omidkhah, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2010**, 8 (1).
- [94] Ling Qian, Zifeng Yan, *Journal of Energy Chemistry* **2002** (11), 151.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Modifikationen Aluminiumoxid in Abhängigkeit der Temperatur [22].....	4
Abbildung 2 Darstellung dirigierende Wirkung Alkohol nach Huang [36].....	7
Abbildung 3 Modellvorstellung der Böhmit und Bayeritausbildung nach Baker [38].....	8
Abbildung 4 Simultangleichgewicht für das trockene Reformieren von Methan unter Berücksichtigung der Reverse Watergas Shift Reaktion, berechnet mit der Software AsTher Process Calculator for MS Excel	13
Abbildung 5 Gleichgewichtsumsatz für Kohlenstoffmonoxid nach Gleichung 7 (links) und Methan nach Gleichung 6 (rechts), berechnet mit der Software AsTher Process Calculator for MS Excel.....	14
Abbildung 6 Temperaturverlauf der temperaturprogrammierten Reduktion.....	24
Abbildung 7 Anlagenschema katalytische Testanlage für das trockene Reformieren von Methan.....	27
Abbildung 8 Röntgenreflexe der verschiedenen Aluminiumoxidmodifikationen und Nickelverbindungen, entnommen der Datenbank PDF-2 des International Centre for Diffraction Data (ICDD)	29
Abbildung 9 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H ₂ O in Abhängigkeit des Wassergehaltes	31
Abbildung 10 Röntgendiffraktogramme der Proben mit 0,04 mol Nickelbeladung in Abhängigkeit der Wassermenge.....	33
Abbildung 11 Durch Wasser koordinierte Pseudoböhmitstruktur, welche Nickel beinhaltet .	34
Abbildung 12 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H der Proben Al - 2,5 H ₂ O - 0,04 Ni und Al - 32 H ₂ O - 0,04 Ni	35
Abbildung 13 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H. der Proben Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ und Al - 28 H ₂ O	36

Abbildung 14 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H ₂ O - 0,2 C ₁₈ in Abhängigkeit der Wassermenge	38
Abbildung 15 Durch Stearinsäure koordinierte Pseudoböhmitstruktur	39
Abbildung 16 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H. der Proben Al - 2,5 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ und Al - 50 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	40
Abbildung 17 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge.....	43
Abbildung 18 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H. der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni.....	43
Abbildung 19 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge.....	46
Abbildung 20 Röntgendiffraktogramme der Proben Al - x H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge.....	48
Abbildung 21 Aktive Metallflächen der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,02 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Trocknungsbedingungen	51
Abbildung 22 Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Nickelmenge und Kalzinierungsdauer.....	54
Abbildung 23 Röntgendiffraktogramme der kalzinierten und reduzierten Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	59
Abbildung 24 Reduktionsprofile der Proben Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - x Ni in Abhängigkeit der Nickelbeladung.....	60
Abbildung 25 Desorptionsprofil während Temperaturrampe auf 400 °C mit Argon als Spülgas	66
Abbildung 26 Umsatzverläufe Methan für ausgewählte Katalysatoren mit 0,04 mol Nickelbeladung bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C	71
Abbildung 27 Umsatzverläufe Methan für ausgewählte Katalysatoren mit 0,08 mol Nickelbeladung bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C	73

Abbildung 28 Umsatzverläufe Methan für ausgewählte Katalysatoren mit 0,12 mol Nickelbeladung bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C	74
Abbildung 29 Umsatzverläufe Methan für ausgewählte Katalysatoren nach der Doppelreduktion bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C	77
Abbildung 30 Mögliche Adsorptionsvorgänge während des Reaktionsmechanismus des trockenen Reformierens von Methan (C_a carbidic spezies, C_b carbonaceous spezies, carbidic clusters spezies) [94]	80
Abbildung 31 Umsatzverlauf von Methan der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni bei 700 und 900 °C Reaktionstemperatur, Standardreduktion.....	81
Abbildung 32 Umsatzverlauf von Methan der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni bei 700, 800 und 900 °C Reaktionstemperatur, Doppelreduktion	82
Abbildung 33 Umsatzverlauf von Methan der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni bei 700, 800 und 900 °C Reaktionstemperatur, Doppelreduktion	84
Abbildung 34 Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der reduzierten Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	85
Abbildung A 1 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C	102
Abbildung A 2 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C	102
Abbildung A 3 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C	103
Abbildung A 4 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	103
Abbildung A 5 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	104

Abbildung A 6 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	104
Abbildung A 7 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,00 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	105
Abbildung A 8 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C	106
Abbildung A 9 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C	107
Abbildung A 10 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C	108
Abbildung A 11 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,00 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	109
Abbildung A 12 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	110
Abbildung A 13 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	111
Abbildung A 14 Porendurchmesser-Verteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	112

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Zur Synthese verwendete Chemikalien..... 16

Tabelle 2 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O in Abhängigkeit der Wassermenge
..... 30

Tabelle 3 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge 32

Tabelle 4 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge 36

Tabelle 5 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ in Abhängigkeit der Wassermenge 38

Tabelle 6 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge 42

Tabelle 7 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - 28 H₂O - x C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge 44

Tabelle 8 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge 45

Tabelle 9 Stickstoffsorptionsdaten der Proben Al - x H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Wassermenge 48

Tabelle 10 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur..... 49

Tabelle 11 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit des angelegten Vakuums 50

Tabelle 12 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Belüftungszeit..... 51

Tabelle 13 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H₂O - 0,02 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer..... 54

Tabelle 14 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,02 C ₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit Kalzinierungsdauer	55
Tabelle 15 Wasserstoffchemi- und Stickstoffsorptionsdaten der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,02 C ₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit Kalzinierungsdauer	55
Tabelle 16 Stickstofftieftemperatursorptionsdaten der Proben Al - 28 H ₂ O - 0,02 C ₁₈ - x Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	56
Tabelle 17 Stickstofftieftemperatursorptionsdaten der Proben Al - 28 H ₂ O - 0,02 C ₁₈ - x Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur	57
Tabelle 18 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 16 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur	61
Tabelle 19 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Proben Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni, Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni und Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Reduktionsdauer	62
Tabelle 20 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Proben Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - x Ni, in Abhängigkeit der Aufheizrate und Nickelbeladung	63
Tabelle 21 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit des Volumenstromes des Reduktionsgases 5 Vol.-% H ₂ /Ar	64
Tabelle 22 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit des Volumenstromes des Reduktionsgases Wasserstoff	65
Tabelle 23 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit des Volumenstromes des Reduktionsgases Wasserstoff	66
Tabelle 24 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni bei Doppelreduktion	67
Tabelle 25 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni bei Doppelreduktion	67
Tabelle 26 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni bei Doppelreduktion	68

Tabelle 27 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni bei Doppelreduktion.....	68
Tabelle 28 Wasserstoffchemisorptionsdaten der Probe Al - 50 H ₂ O - 0,04 Ni bei Doppelreduktion.....	68
Tabelle 29 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Wassermenge für das Katalysatorsystem Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni, Standardreduktion, Reaktionstemperatur 700 °C.....	71
Tabelle 30 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Wassermenge für das Katalysatorsystem Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni, Standardreduktion, Reaktionstemperatur 700 °C.....	72
Tabelle 31 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Wassermenge für das Katalysatorsystem Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni, Standardreduktion, Reaktionstemperatur 700 °C.....	73
Tabelle 32 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Nickelmenge Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - x Ni.....	76
Tabelle 33 Durch Doppelreduktion erhaltene Wasserstoffchemi-, Stickstoffsorptions- und Röntgendaten der Proben Al - 28 - H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - x Ni mit unterschiedlicher Nickelbeladung	77
Tabelle 34 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Katalysatorsystem Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni, Standardreduktion	79
Tabelle 35 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Katalysatorsystem Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni, Doppelreduktion.....	81
Tabelle 36 Katalysatorkenngrößen, Umsatzgrößen und gebildete Koksmenge in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Katalysatorsystem Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni, Doppelreduktion.....	83

Tabelle A 1 Mittels Heliumpyknometrie ermittelte Gerüstichten der kalzinierten Proben . 101

Abkürzungsverzeichnis

$F_{\text{spez.}}$	spezifische Oberfläche
$F_{\text{akt.}}$	aktive Metallfläche
$D_{\text{P, Ni}}$	Partikeldurchmesser Nickel
D	Metalldispersität Aktivkomponente
$d_{\text{P, [min, max]}}$	Porenintervall, vom kleinsten bis zum größten auftretenden Porendurchmesser
$d_{\text{P, mitt.}}$	mittlerer Porendurchmesser
T	Temperatur
et al.	et alii; und andere
ICDD	International Centre for Diffraction Data
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
n.d.	nicht detektierbar
B.J.H.	Barrett, Joyner, Halenda

Anhang

Tabelle A 1 Mittels Heliumpyknometrie ermittelte Gerüstsdichten der kalzinierten Proben

Probenbezeichnung	Dichte g/ cm ⁻³
Al - 2,5 H ₂ O	3,2
Al - 4 H ₂ O	3,1
Al - 8 H ₂ O	2,8
Al - 12 H ₂ O	3,0
Al - 16 H ₂ O	3,3
Al - 20 H ₂ O	3,3
Al - 24 H ₂ O	3,4
Al - 28 H ₂ O	3,5
Al - 32 H ₂ O	3,4
Al - 50 H ₂ O	3,3

Probenbezeichnung	Dichte g/ cm ⁻³
Al - 2,5 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,5
Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,5
Al - 8 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,4
Al - 12 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,5
Al - 16 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,5
Al - 20 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,5
Al - 24 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,4
Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,5
Al - 32 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,5
Al - 50 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,04 Ni	3,4

Al - 2,5 H ₂ O - 0,04 Ni	3,3
Al - 4 H ₂ O - 0,04 Ni	3,3
Al - 8 H ₂ O - 0,04 Ni	3,4
Al - 12 H ₂ O - 0,04 Ni	3,7
Al - 16 H ₂ O - 0,04 Ni	3,4
Al - 20 H ₂ O - 0,04 Ni	3,4
Al - 24 H ₂ O - 0,04 Ni	3,4
Al - 28 H ₂ O - 0,04 Ni	3,5
Al - 32 H ₂ O - 0,04 Ni	3,2
Al - 50 H ₂ O - 0,04 Ni	3,5

Al - 2,5 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,5
Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,6
Al - 8 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,5
Al - 12 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,5
Al - 16 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,5
Al - 20 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,5
Al - 24 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,4
Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,4
Al - 32 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,4
Al - 50 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,08 Ni	3,3

Al - 2,5 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,3
Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,6
Al - 8 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,4
Al - 12 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,4
Al - 16 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,4
Al - 20 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,2
Al - 24 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,3
Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,3
Al - 32 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,3
Al - 50 H ₂ O - 0,2 C ₁₈	3,4

Al - 2,5 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,5
Al - 4 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,7
Al - 8 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,6
Al - 12 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,7
Al - 16 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,5
Al - 20 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,6
Al - 24 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,6
Al - 28 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,7
Al - 32 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,5
Al - 50 H ₂ O - 0,2 C ₁₈ - 0,12 Ni	3,5

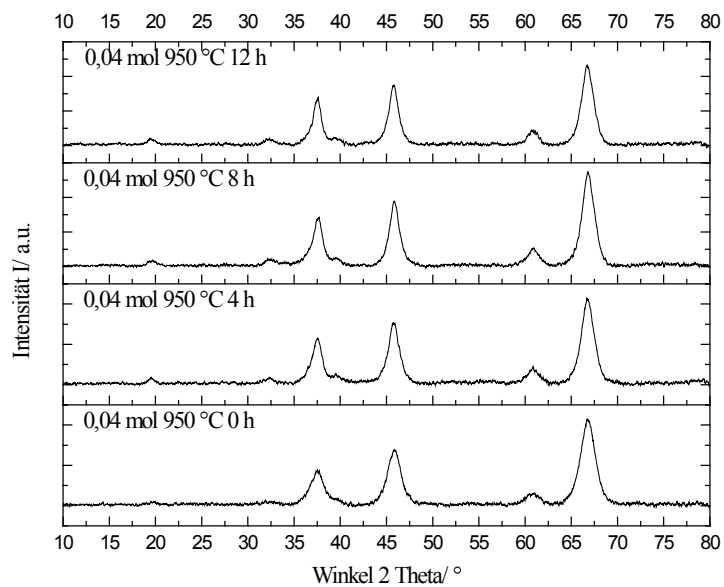


Abbildung A 1 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C

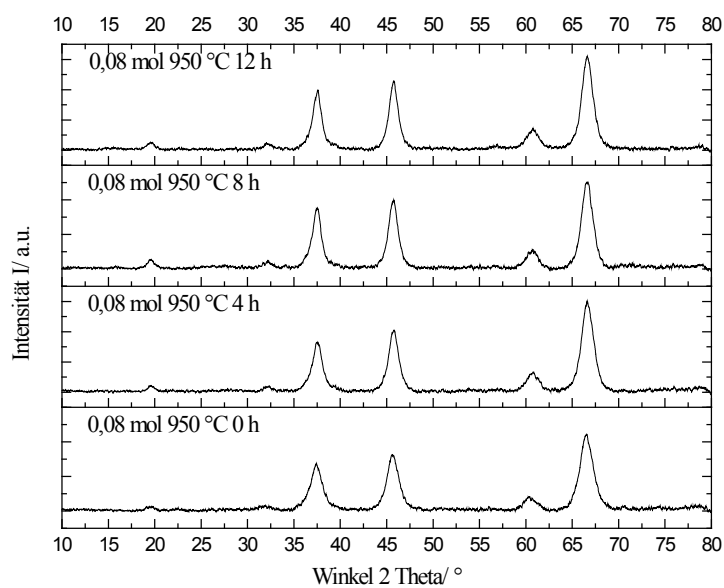


Abbildung A 2 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C

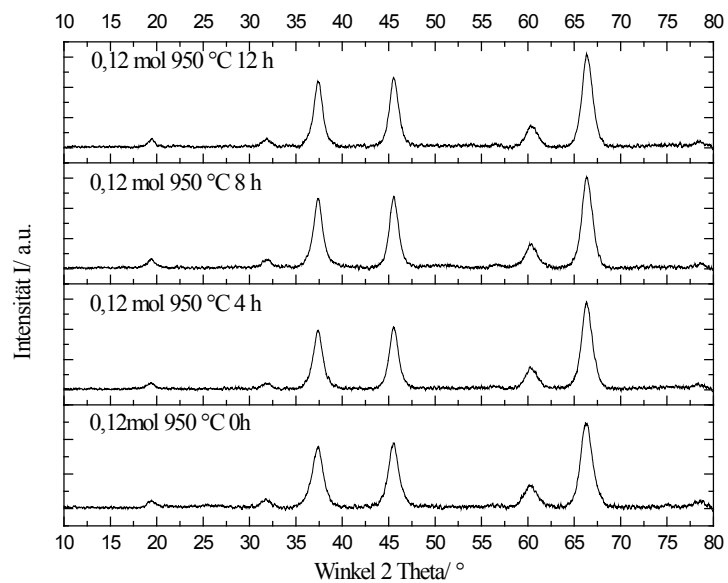


Abbildung A 3 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C

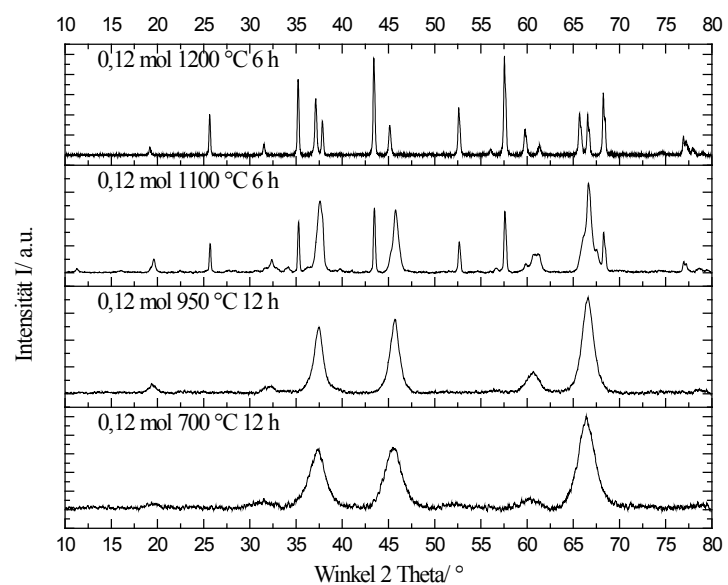


Abbildung A 4 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

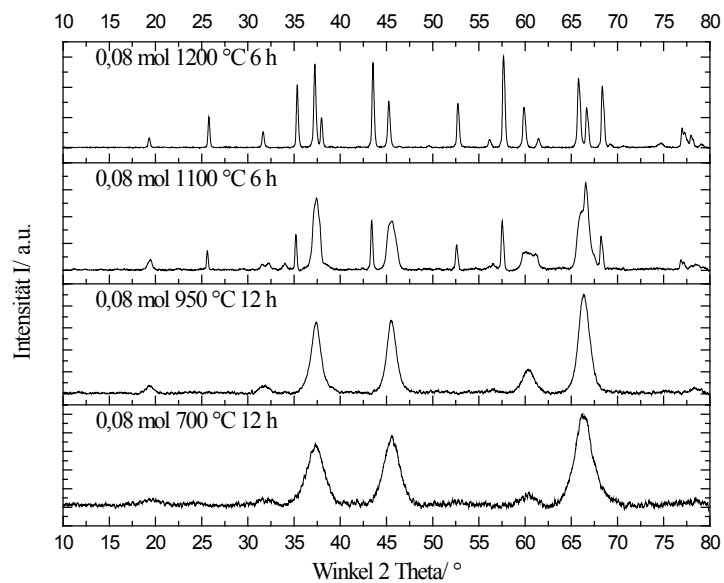


Abbildung A 5 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

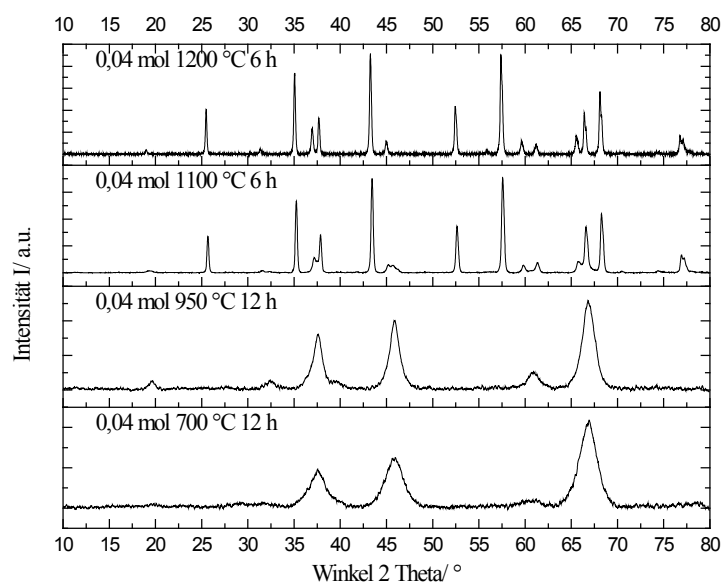


Abbildung A 6 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

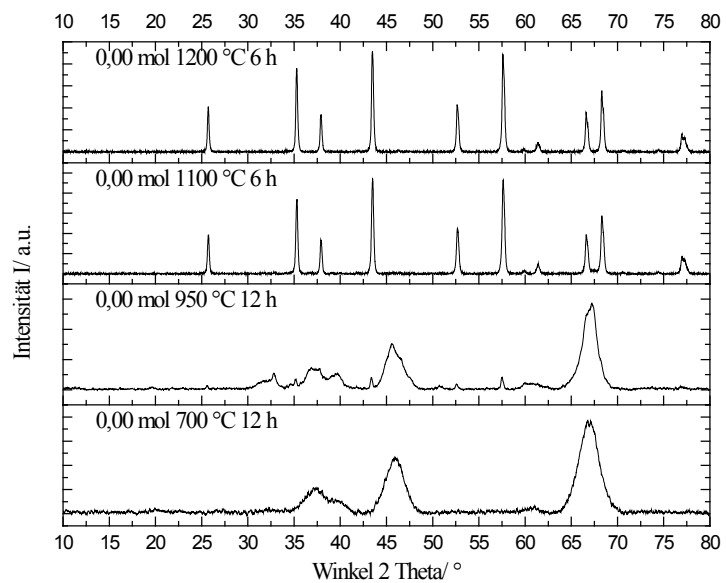


Abbildung A 7 Röntgendiffraktogramme der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,00 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

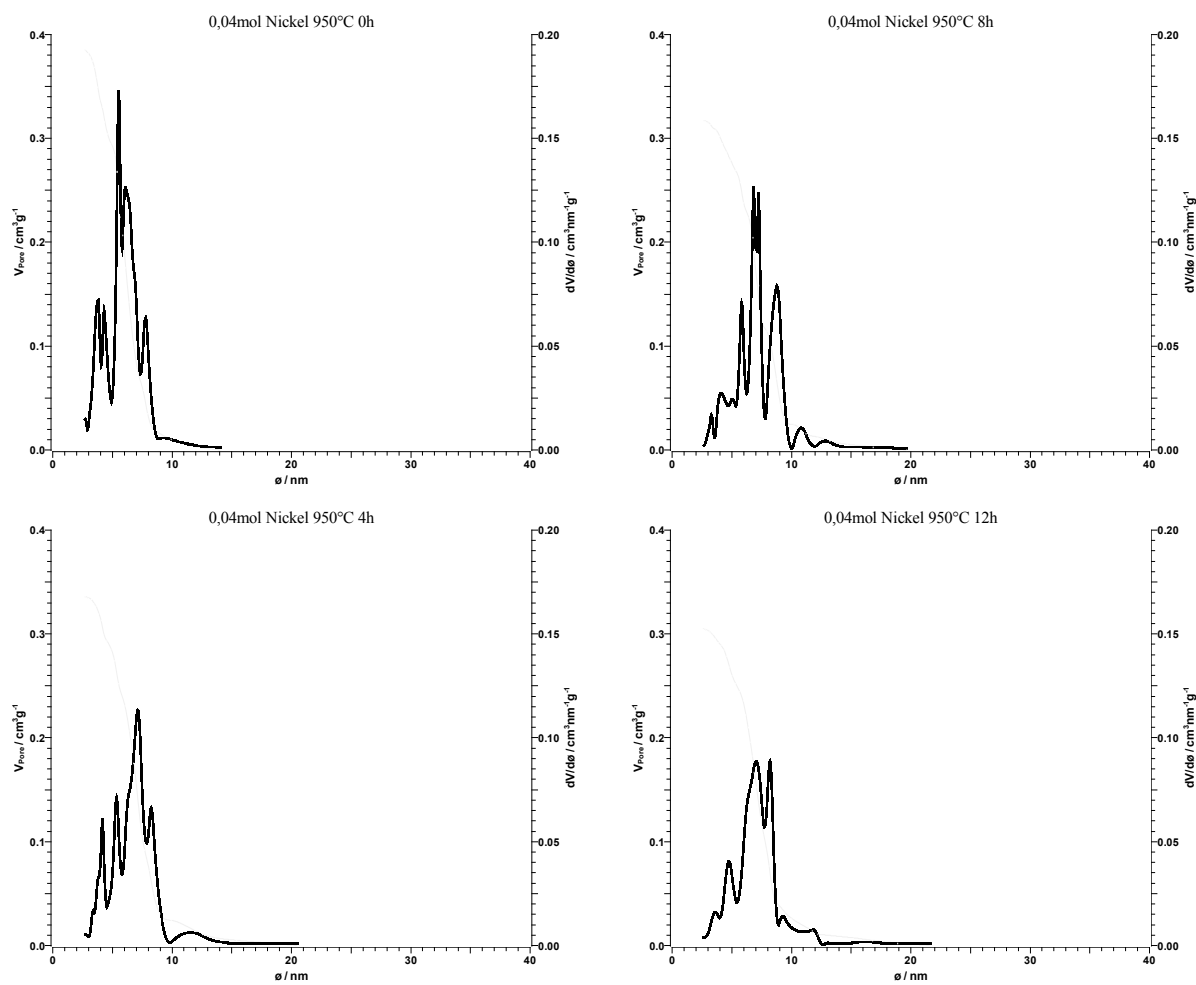


Abbildung A 8 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C

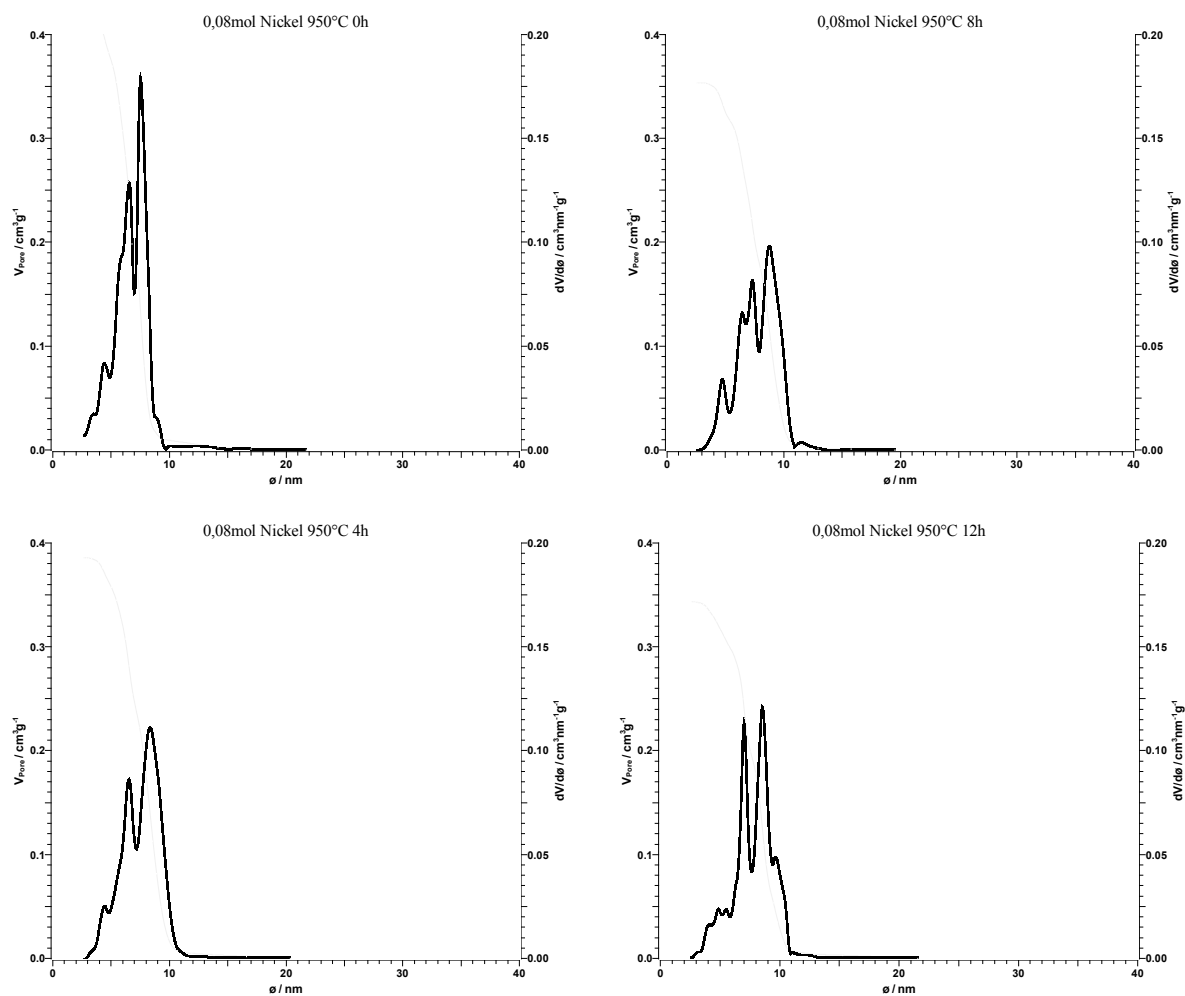


Abbildung A 9 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C

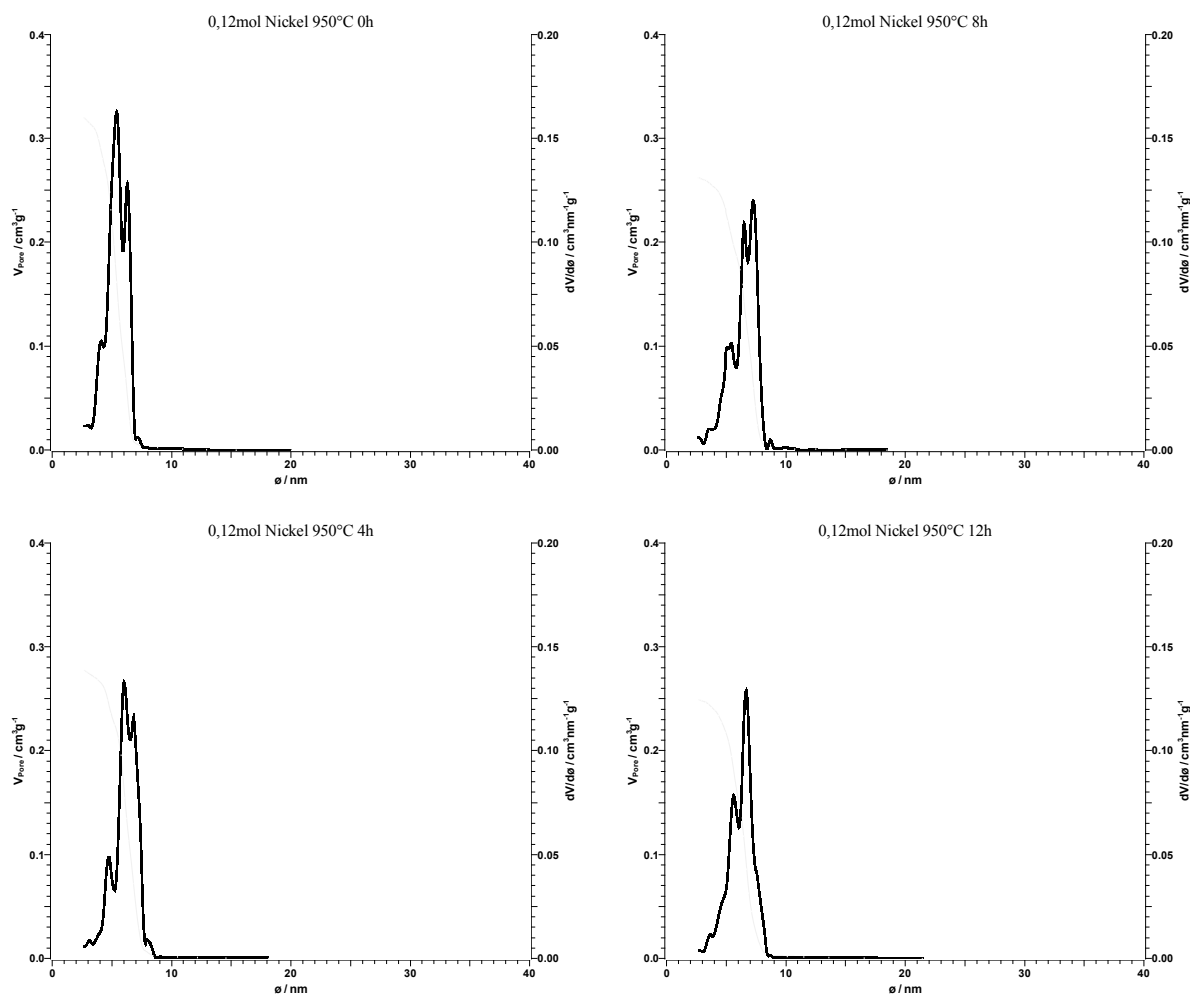


Abbildung A 10 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungsdauer bei 950 °C

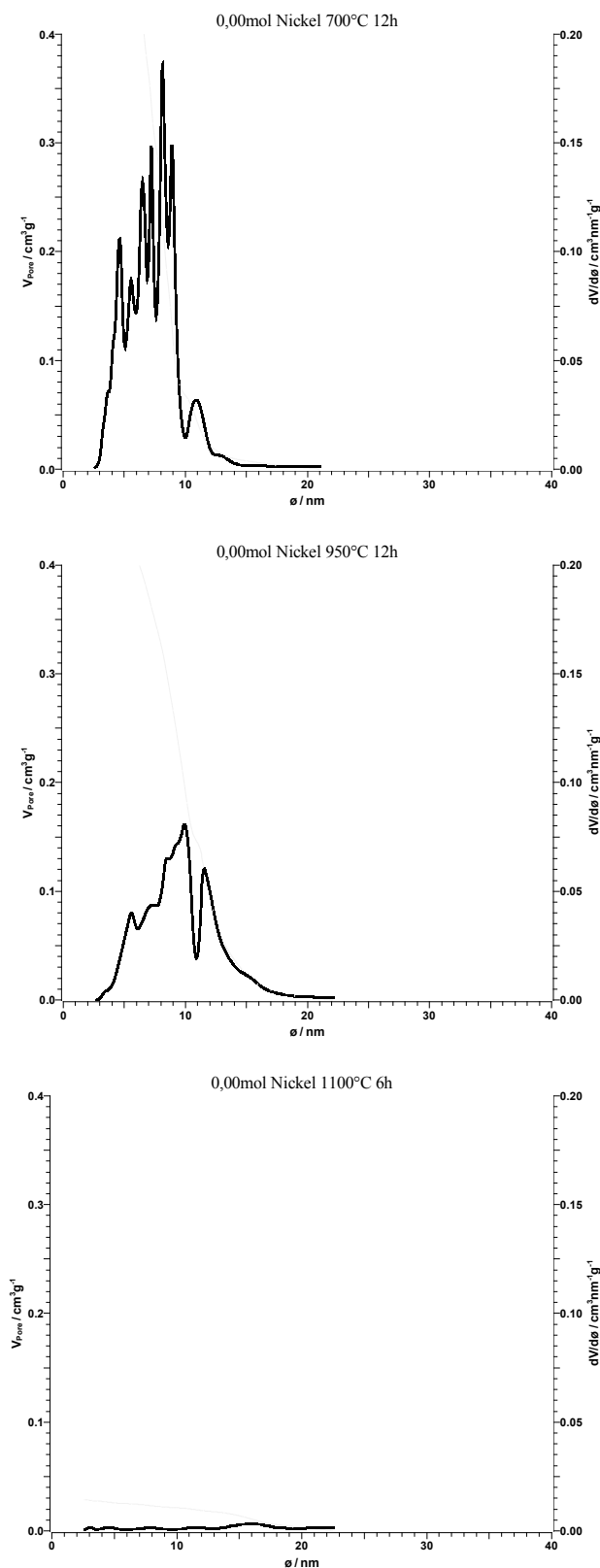


Abbildung A 11 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,00 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

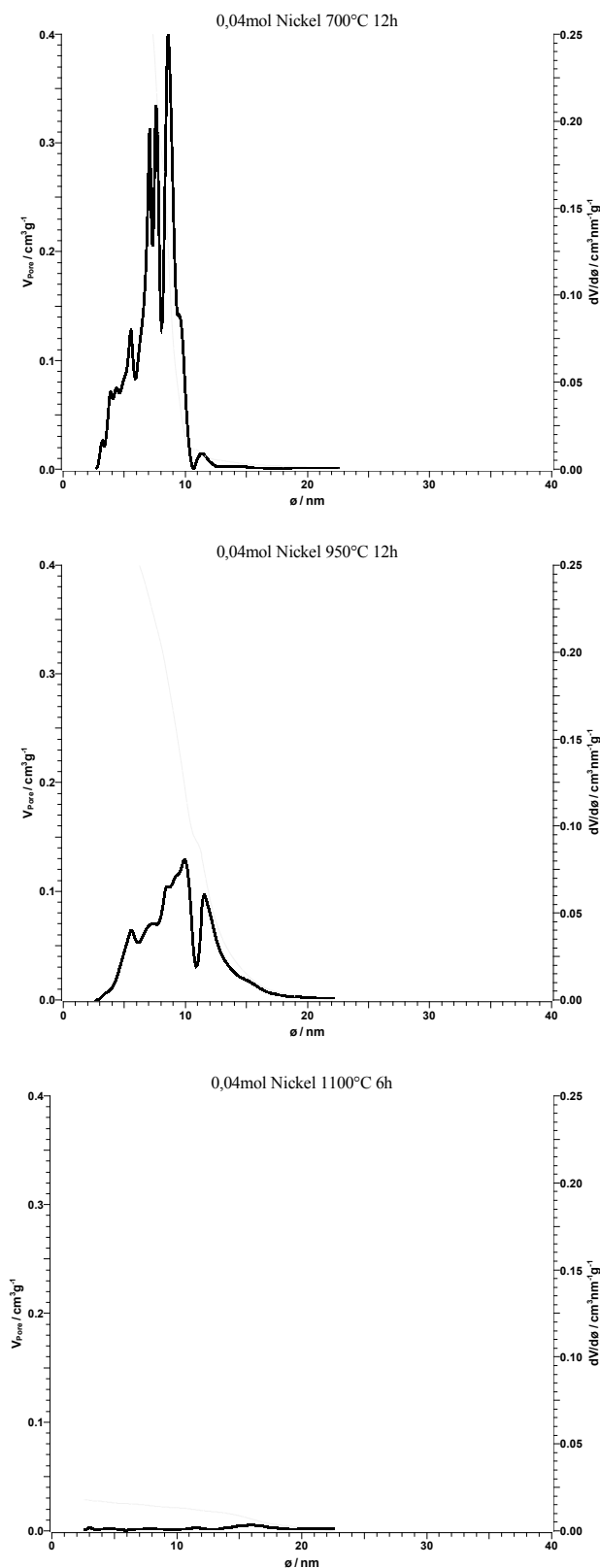


Abbildung A 12 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,04 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

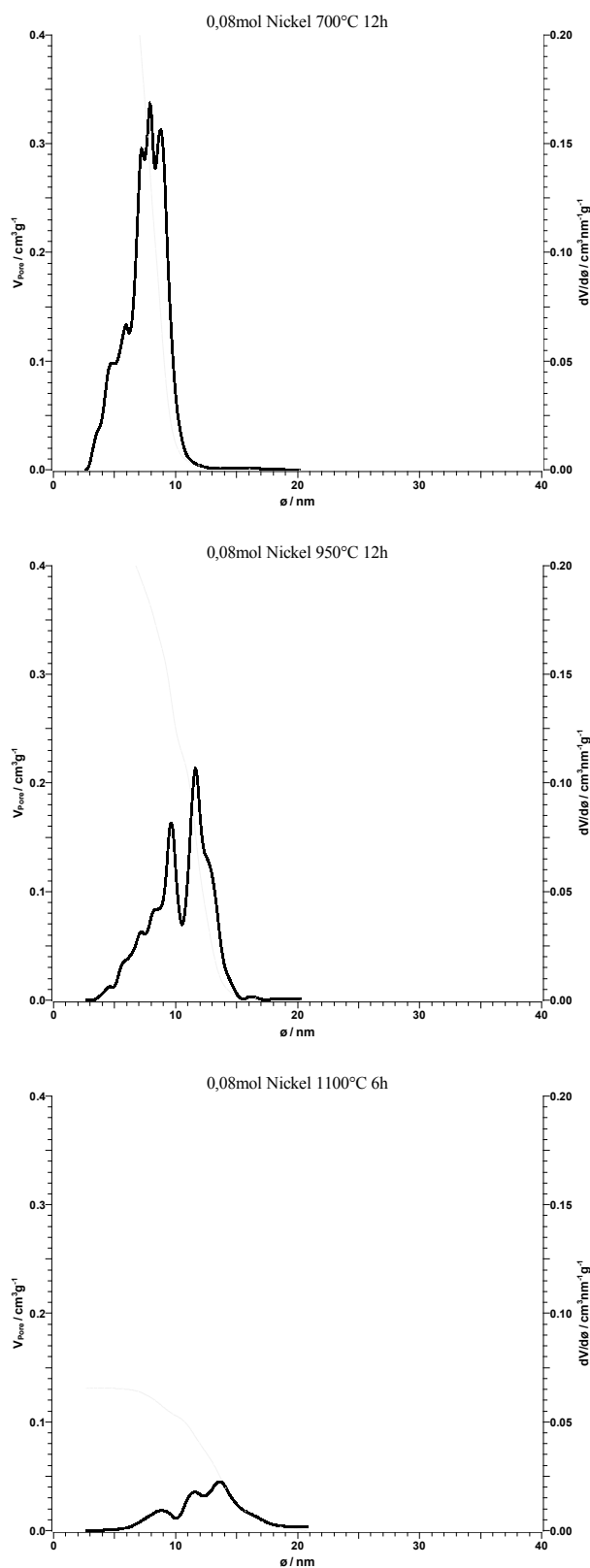


Abbildung A 13 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,08 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

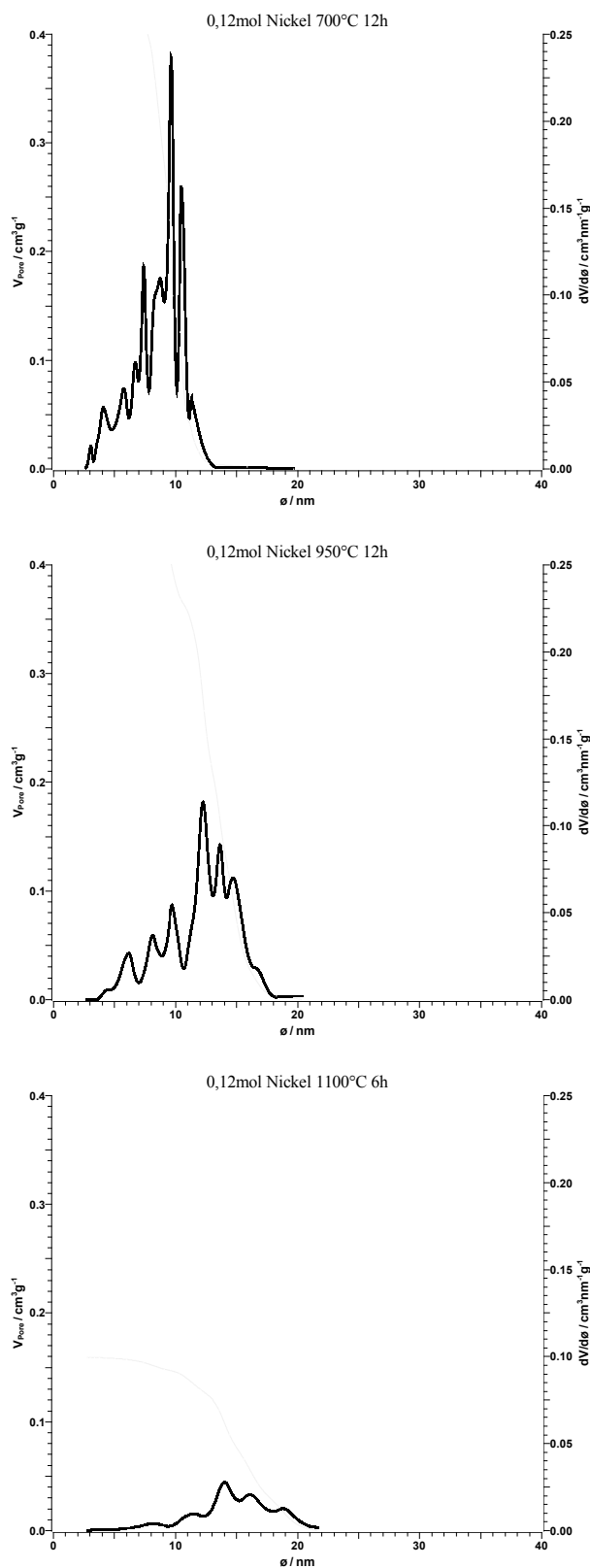


Abbildung A 14 Porendurchmesserverteilung nach B.J.H der Probe Al - 28 H₂O - 0,2 C₁₈ - 0,12 Ni in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

Lebenslauf**Persönliche Daten**

Name	Daniel Teichmann
Geburtsdatum	13.03.1983
Geburtsort	Lutherstadt Wittenberg
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet, 1 Kind
Wohnanschrift	Sanddornweg 7, 06122 Halle

Berufliche und schulische Ausbildung

11/2010 - 01/2015 **wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Technische Chemie II unter Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn

10/2004 - 10/2010 **Hochschulstudium der Chemie, Abschluss: Diplom-Chemiker**
MLU Halle-Wittenberg, Vertiefungsstudium: Technische Chemie

Diplomarbeit: „Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung beim trockenen Reformieren von Methan“

10/2002 - 08/2004 **Freiwillig Wehrdienstleistender inklusive Grundwehrdienst**

09/1989 – 07/2002 **Erwerb der allgemeinen Hochschulreife**

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation („Herstellung eines mesoporösen Ni/Al₂O₃-Katalysatorsystems mit Hilfe einer templatgestützten Sol-Gel-Synthese“) selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den zitierten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe. Weiterhin versichere ich, dass die vorliegende Arbeit noch an keiner anderen Einrichtung zur Begutachtung vorgelegt wurde.

Halle (Saale), den 17. Februar 2015

Daniel Teichmann