

Inaugural – Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von:
Diplom-Chemiker Johannes Schröder
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung:
04. Mai 2012

Direktsynthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Danksagung

Ich bedanke mich in erster Linie bei Herrn Prof. Dr. M. Döring für die Bereitstellung der notwendigen Arbeitsmittel zur Anfertigung dieser Arbeit, sowie die interessante Aufgabenstellung und wissenschaftliche Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Dr. H-J. Himmel danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt Herrn Dr. U. Arnold für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und dabei besonders für die konstruktive Unterstützung beim Verfassen wissenschaftlicher Publikationen.

Danken möchte ich weiter meiner Kollegin Dipl.-Chem. R. Ahmad und meinem Kollegen Dipl.-Chem. P. Becker für die Zusammenarbeit, die mir stets viel Spaß bereitet hat.

Ich bedanke mich bei der Baden-Württemberg Stiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Forschungsprojektes Bio13 und Herrn Dr. J. Abeln für die Mithilfe bei der Koordination dieses Projektes.

Für die Bereitstellung von Cobalt-Nanopartikeln geht mein Dankeschön an die Arbeitsgruppe um Frau Dr. S. Behrens.

Für die Durchführung und Unterstützung im Rahmen der Analytik möchte ich mich bei Herrn H. Köhler, Herrn W. Habicht, Herrn G. Zwick, Frau D. Neumann-Walter, Herrn Dr. O. Walter und Herrn Dr. T. Otto bedanken. Mein Dankeschön gilt ebenfalls Herrn G. Ullrich für die tatkräftige Unterstützung bei der Installation der Laboranlage.

Ich bedanke mich weiter bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Döring für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne gemeinsame Zeit.

Den Mitarbeitern des IKFT, insbesondere den Werkstätten danke ich für ihre Hilfe bei der Lösung von Problemen.

Ich danke in besonderem Maße meiner Frau Verena für ihren bedingungslosen Rückhalt und für das Verständnis, das sie mir stets entgegengebracht hat. Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung in allen Bereichen.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine kontinuierlich betriebene Laboranlage zur Umsetzung von CO-reichem Synthesegas, wie es beispielsweise durch Vergasung biologischer Reststoffe entsteht, mit dem Fokus auf der Herstellung von Ethanol und höheren Alkoholen aufgebaut und in Betrieb genommen.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag in der Herstellung neuartiger heterogener Katalysatoren auf der Basis von mit Cobalt und Kupfer bzw. Eisen und Kupfer dotierten Silicium- und Aluminiumoxiden. Zur Synthese der kalzinierten Vorstufen kamen verschiedene Methoden zum Einsatz: Imprägnierverfahren, Fällungstitration, Sol-Gel-Verfahren und Hydrothermalsynthese. Zudem wurden unterschiedliche Ausgangsmaterialien gewählt: Metallnitrate, Cobalt-Nanopartikel, Kupfer/Cobalt-Partikel und der Komplex $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$. Das Produktspektrum der mit Cobalt und Kupfer dotierten Systeme bestand zu einem Großteil aus Methan (42 bis 65%) und höheren Alkanen (10 bis 42%). Alkoholselektivitäten wurden bis zu 13% erreicht, darin waren höhere Alkohole von bis zu 76% enthalten. Mit diesen Systemen wurden bei einem einmaligen Durchgang durch den Reaktor CO-Umsätze von bis zu 42% erreicht. Bei der Variation verschiedener Parameter an den Katalysatorsystemen wurde deutlich, dass die Metallanteile, die Herstellungsmethoden und die Reihenfolge des Einbringens der Metalle zum Teil signifikante Änderungen der Reduktionseigenschaften und der Aktivität in der Umsetzung von Synthesegas mit sich brachten. Dabei wurde ein synergistischer Effekt zwischen CuO und Co_3O_4 gefunden, der es erlaubte, dass sich diese Metalloxide bei Temperaturen unterhalb von 300 °C vollständig reduzieren ließen.

Das Ziel die zwischenmetallische Wechselwirkung zu erhöhen, wurde versucht durch eine räumliche Annäherung der Metalle in Kupfer/Cobalt-Partikeln bzw. dem Komplex $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ als Edukte zur Katalysatorherstellung, zu erreichen. Der Komplex $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ wurde erfolgreich synthetisiert und durch Anpassung einer Hydrothermalsynthese ohne dessen Zersetzung in ein Siliciumoxidgitter eingebracht. Die Anwesenheit einer CuCo_2O_4 -Spezies nach der Kalzinierung des Systems belegte die verbesserte Wechselwirkung der Metalle. Weitere Variationen der entwickelten Synthesemethode führten zu einem Katalysatorsystem, welches im Vergleich zu den anderen Systemen einen stabileren CO-Umsatz zeigte und zu einem Anteil von 98% an Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten führte, welcher zu 37% aus Methanol und zu 63% aus höheren Alkoholen bestand.

Abstract

Within the present work a continuously operating laboratory plant for the conversion of CO-rich synthesis gas with the focus on the production of ethanol and higher alcohols was installed.

The main emphasis of the work was the production of new heterogeneous catalysts based on cobalt, copper and iron doped silicium and aluminium oxides. To synthesise the catalyst precursors different methods were used: Aqueous impregnation, Incipient Wetness method, coprecipitation, Sol-Gel-procedure and hydrothermal synthesis. Furthermore, different starting materials were selected: Metal nitrates, cobalt nano-particles, copper/cobalt particles and the complex $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$. The product spectrum of the systems based on cobalt and copper consisted to a main part of methane (42 to 65%) and higher alkanes (10 to 42%). Selectivities towards alcohols were reached up to 13%, at which higher alcohols were obtained with contents up to 76%. CO-conversions of 42% could be reached with these systems by passing the reactor once. Variation of different parameters in the catalyst systems showed that the preparation method, the metal content as well as the sequence of impregnation causes significant changes in their reduction behavior and their activity in the conversion of synthesis gas. A synergistic effect between CuO and Co_3O_4 was observed which enabled the complete reduction of those oxides to be carried out at temperatures below 300 °C.

The purpose of using copper/cobalt particles and the complex $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ as starting materials for the catalyst preparation, was an increased interaction of the metals, by putting them in a steric proximity. The complex $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ was synthesized successfully. With the adaption of a hydrothermal synthesis method the complex was incorporated into a silicon oxide network without decomposition. The presence of a CuCo_2O_4 species after calcinating this system proves the increased interaction of the metals. Further variation of the developed preparation method led to a catalyst system that showed a more stable CO-conversion compared to the other systems and yielded liquid carbon-containing products comprising 98% of alcohols, which consisted to 63% of ethanol and higher alcohols.

Wissenschaftliche Arbeiten

Diese Arbeit wurde von der Baden-Württemberg Stiftung im Rahmen des Projektes „Bio 13: Sauerstoffhaltige Kraftstoffkomponenten aus Biomasse basierendem Synthesegas“ finanziell unterstützt und war Teil der Helmholtz Research School – Energy-Related Catalysis des „Karlsruher Institut für Technologie“.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sind folgende wissenschaftliche Arbeiten entstanden:

Konferenzbeiträge (Poster):

- J. Schröder, J. Abeln, O. Walter, M. Döring, „Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus CO-reichem Synthesegas“, 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2009.
- J. Schröder, J. Abeln, O. Walter, M. Döring, „Selective Catalytic Processes for the Synthesis of Ethanol from CO-rich Syngas“, 5. Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg, 2009.
- J. Schröder, J. Abeln, U. Arnold, M. Döring, „Katalytische Prozesse zur Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus CO-reichem Synthesegas“, 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2010.
- J. Schröder, J. Abeln, U. Arnold, M. Döring, „Zn/Cu/Co-Oxid Katalysatoren zur Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus CO-reichem Synthesegas“, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker und Jahrestreffen Reaktionstechnik, Weimar, 2011.

Publikationen in Fachzeitschriften:

- J. Schröder, J. Abeln, U. Arnold, M. Döring, „Biofuel synthesis via direct conversion of carbon monoxide-rich synthesis gas over Cu/Co/ZnO/SiO₂ catalysts“, *Fuel Processing Technology* 2012. (peer-reviewed)
- P. Becker, R. Ahmad, J. Schröder, M. Zimmermann, T. Otto, M. Döring, U. Arnold, „Recent patents on the conversion of biomass to fuels via synthesis gas“, *Recent Patents on Chemical Engineering* 2011. (accepted)

Inhalt

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung.....	II
Abstract	III
Wissenschaftliche Arbeiten	IV
Inhalt	V
1. Einleitung.....	1
1.1 Synthesegasbasierte katalytische Prozesse zur Herstellung von Kraftstoffen	1
1.2 Industrielle Herstellung von Ethanol.....	3
2. Ziel der Arbeit	6
3. Theoretische Grundlagen.....	7
3.1 Routen der Umsetzung von Synthesegas zu Alkoholen	7
3.2 Theoretische Betrachtungen zur Ethanolsynthese aus Synthesegas.....	10
3.3 Katalysatoren für die Synthese von Alkoholen aus Synthesegas.....	13
3.3.1 Homogene Katalysatoren.....	13
3.3.2 Heterogene Katalysatoren.....	14
3.4 Direktsynthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas.....	15
3.4.1 Edelmetallhaltige Katalysatoren	15
3.4.2 Reaktionsmechanismus an edelmetallhaltigen Katalysatoren	15
3.4.3 Edelmetallfreie Katalysatoren.....	17
3.4.4 Reaktionsmechanismus an edelmetallfreien Katalysatoren.....	17

4.	Stand der Technik	20
4.1	Ansätze zur Synthese von Ethanol und höherer Alkohole aus Synthesegas in Pilotanlagen.....	20
4.2	Neuere Patente über die Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas im Zeitraum von 2000 bis 2011	21
5.	Experimentelles.....	27
5.1	Verwendete Chemikalien	27
5.2	Verwendete Analytik.....	28
5.2.1	Induktiv gekoppelte Plasma-Analyse (ICP-AES).....	28
5.2.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	28
5.2.3	Rasterelektronenmikroskopie - Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX).....	28
5.2.4	BET-Bestimmung	29
5.2.5	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	29
5.2.6	Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR).....	29
5.2.7	Infrarot- (IR) und UV-VIS-Spektroskopie.....	29
5.2.8	Gaschromatographie (GC).....	30
5.3	Verwendete Katalysatorvorstufen	31
5.4	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AA) zur Synthese der Katalysatorvorstufen	33
5.4.1	Wässrige Imprägnierung (AA1)	33
5.4.2	Fällungstitration (AA2).....	33
5.4.3	Sol-Gel-Verfahren (AA3)	33
5.4.4	Hydrothermalsynthese (AA4)	34

5.4.5	Incipient Wetness-Methode (AA5).....	34
5.4.6	Mechanisches Mischen (AA6).....	35
5.4.7	Synthese von Cu/Co-Partikeln	35
5.4.8	Synthese von [Cu(Salen)]	36
5.4.9	Synthese von [Cu(Salen)CoCl ₂].....	37
5.5	Synthese und Charakterisierung der Katalysatorvorstufen.....	39
5.5.1	Katalysatorvorstufen K01-K16 und K21-K22.....	39
5.5.2	Katalysatorvorstufen K18-K19 und K24	44
5.5.3	Katalysatorvorstufen K17 und K23.....	45
5.5.4	Katalysatorvorstufe K20	46
5.5.5	Katalysatorvorstufen K25-K33.....	47
5.5.6	Katalysatorvorstufen K34-K40.....	50
5.6	Versuchsapparatur zur Bestimmung der Katalysatoraktivität.....	53
5.7	Versuchsdurchführung für die Direktsynthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas.....	55
6.	Ergebnisse und Diskussion	58
6.1	Einfluss der Präparationsmethode auf die spezifische Gesamtoberfläche der Systeme	60
6.2	Einfluss der Präparationsmethode auf das Reduktionsverhalten der Katalysatorvorstufen.....	65
6.2.1	Katalysatorvorstufen K01-K16 und K21-K22.....	65
6.2.2	Katalysatorvorstufen K18-K19 und K24	76
6.2.3	Katalysatorvorstufen K17 und K23.....	79

6.2.4	Katalysatorvorstufe K20	81
6.2.5	Katalysatorvorstufen K25-K33.....	83
6.2.6	Katalysatorvorstufen K34-K40.....	93
6.3	Umsetzung von CO-reichem Synthesegas	101
6.3.1	Katalysatoren K01-K16 und K21-K22	101
6.3.2	Katalysatoren K18-K19 und K24.....	110
6.3.3	Katalysatoren K17 und K23.....	113
6.3.4	Katalysator K20	114
6.3.5	Katalysatoren K25-K33	115
6.3.6	Katalysatoren K34-K40	119
6.3.7	Versuche über 70 Stunden mit K07, K30 und K39	121
7.	Zusammenfassung und Ausblick	124
8.	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	129
9.	Literaturverzeichnis	133
10.	Abbildungsverzeichnis.....	141
11.	Tabellenverzeichnis.....	147

1. Einleitung

Die wachsende Besorgnis über den globalen Klimawandel, die Erschöpfung der fossilen Rohstoffquellen und der daraus resultierende hohe Ölpreis haben die Themen Energie und Treibstoffe in den Mittelpunkt der öffentlichen Diskussion gerückt. Die Internationale Energieagentur schätzt, dass der weltweite Energiebedarf von 1.6×10^{22} Steinkohleeinheiten (SKE) im Jahr 2004 auf 2.5×10^{22} SKE im Jahr 2030 ansteigen wird und dass der Hauptanteil dieser Energie aus den fossilen Brennstoffen Kohle, Gas und Öl gewonnen werden wird. Folglich wird erwartet, dass der weltweite Ölverbrauch von 12.7×10^9 Liter/Tag im Jahr 2003 auf 18.8×10^9 Liter/Tag im Jahr 2030 ansteigen wird [1].

Die aktuelle Forschung befasst sich intensiv damit, biomassebasierte Rohstoffquellen zu etablieren. Hinsichtlich dieser Entwicklung wird zurzeit der sogenannte bioliq[®] Prozess [2] am *Karlsruher Institut für Technologie* entwickelt. Dieser mehrstufige Prozess beinhaltet die Umwandlung von Biomasse zu einem Synthesegas, welches rohstoffbedingt mit einem vergleichsweise hohen Anteil an CO ($H_2/CO \leq 1$) entsteht. Ein vielversprechender Ansatz ist die Umsetzung dieses Synthesegases zu Kraftstoffen und Kraftstoffadditiven [3]. In Bezug auf Kraftstoffe im Transportwesen [4-7] werden Ethanol und Dimethylether (DME) als zukunftsfähige Alternativen erachtet. Beide können rein und auch vermischt mit konventionellen Kraftstoffen (Benzin/Ethanol; Erdgas/DME) in verschiedenen Verhältnissen eingesetzt werden. Ein weiteres Gebiet der aktuellen Forschung ist die Gewinnung von Methan aus Synthesegas zur direkten Einspeisung in das bestehende Erdgasnetz [8]. Höhere Alkane ($C_2 - C_{16}$) sind in ihrem Einsatz als Kraftstoffe und Kraftstoffkomponenten selbstverständlich auch gefragt [9].

1.1 Synthesegasbasierte katalytische Prozesse zur Herstellung von Kraftstoffen

Abbildung 1 gibt einen Überblick über mögliche Routen für die Umsetzung von Synthesegas hin zu Kraftstoffen. Wichtige Beispiele sind die Bildung von Wasserstoff über die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGSR) [10] oder die Methanisierung, um synthetisches Erdgas

(SNG) herzustellen [8]. Kohlenwasserstoffe können aus Synthesegas über die Fischer-Tropsch Reaktion gewonnen werden [11] und Methanol über das Niederdruckverfahren [12]. Methanol kann weiter als Quelle für die Herstellung verschiedener Chemikalien dienen. Technisch relevante Beispiele sind die Reaktion mit Isobuten zur Bildung von Methyl-*tert*-butylether (MTBE), die Ethanolsynthese über eine Homologisierung [13] und die Bildung leichter Olefine mittels *Methanol-to-Olefins* (MTO) Prozessen [14]. Außerdem können Benzin und Diesel ausgehend von Methanol über die sogenannten *Methanol-to-Gasoline* (MTG) [15] und *Methanol-to-Synfuel* (MTS) [16] Prozesse generiert werden. Ein vielversprechender Ansatz ist die Produktion von DME, entweder durch Dehydratisierung von Methanol oder über die direkte Synthese aus Synthesegas (*Synthesis gas-to-DME*, STD), was im Fall von CO-reichem Synthesegas begünstigt ist [7].

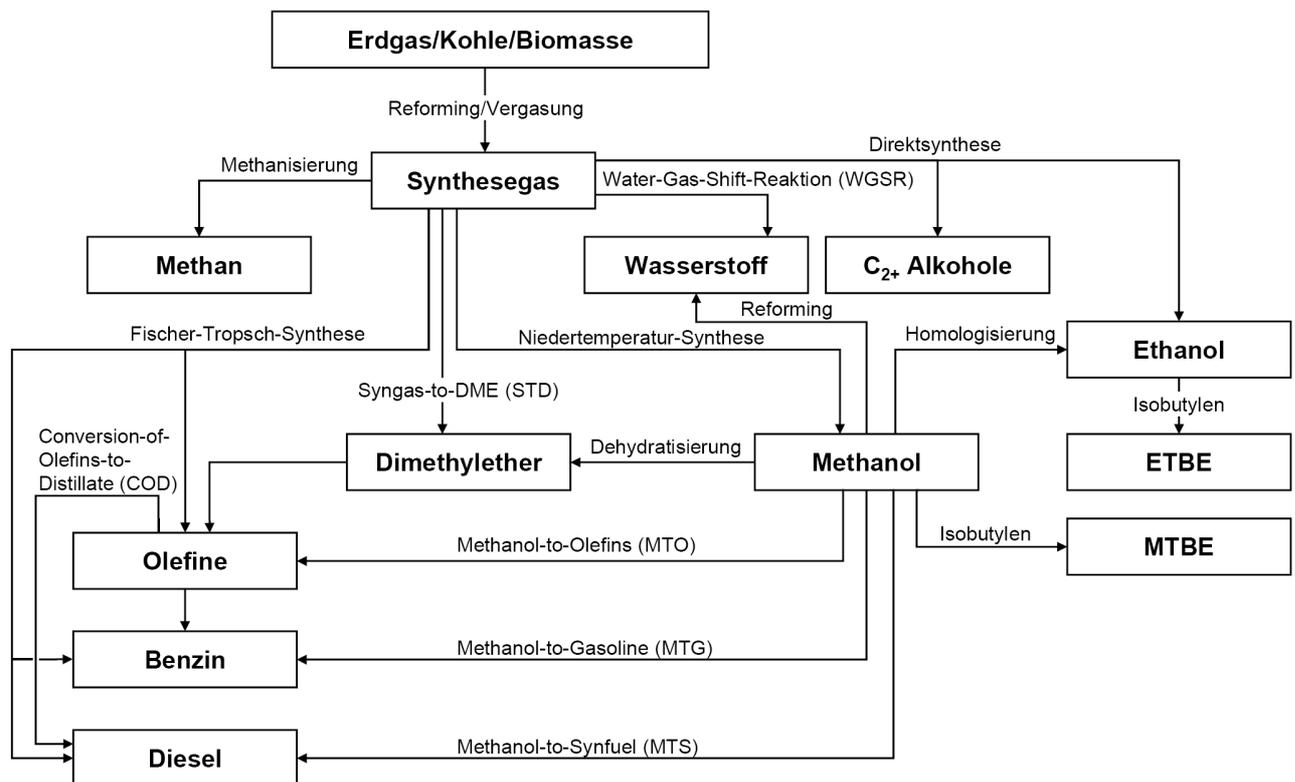


Abbildung 1: Strategien zur Herstellung von Kraftstoffen aus Synthesegas.

Die Nutzung von Biomasse ist aufgrund ihrer Reichhaltigkeit, Nachhaltigkeit und wenn die Konkurrenz zur Nahrungswirtschaft umgangen werden kann, besonders attraktiv [17]. In diesem Zusammenhang ist die Produktion von Ethanol und höheren Alkoholen ($C_{\geq 2}$) direkt

aus Synthesegas ein vielversprechendes Thema [18]. Solche Alkohole können als Kraftstoffe, als Antiklopffmittel und als Zwischenprodukte für die Synthese hochwertiger Produkte eingesetzt werden [19,20].

1.2 Industrielle Herstellung von Ethanol

Die weltweite Ethanolproduktion hat im Jahr 2005 die Marke von 45 Milliarden Litern überschritten, wobei Brasilien und die USA mit je 15.9 Milliarden Litern den größten Teil dazu beisteuerten. Ein Großteil des in den USA hergestellten Ethanols wird als Zusatz zu Benzin verwendet, aber diese Beimischung machte vor kurzer Zeit nur ca. 2% der gesamten verkauften Benzinmenge aus. Der „Energy Policy Act“ (EPACT) von 2005 schreibt vor, dass die US Ethanolkraftstoffproduktion bis zum Jahr 2012 auf 28.4 Milliarden Liter ansteigen muss. Diese Anforderung hat den Anstoß dazu gegeben, die Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet voranzutreiben [17,21,22]. Auch die Einführung des Kraftstoffes *E10* in Deutschland im Jahr 2011 ist ein Zeichen für die wachsende Bedeutung von Ethanol im Kraftstoffsektor. Derzeit wird Ethanol hauptsächlich durch zwei Verfahren hergestellt:

- (a) Fermentation von Stärke/Zucker aus Mais oder Zuckerrohr
- (b) Hydratisierung von erdölstämmigem Ethen

In Abbildung 2 sind die verschiedenen Wege zur Synthese von Ethanol schematisch dargestellt.

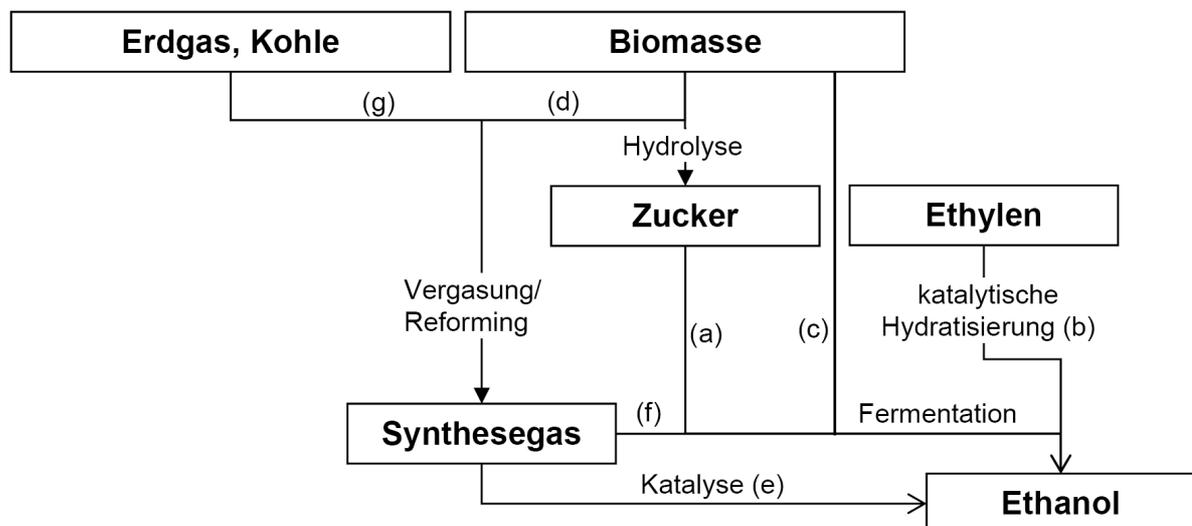


Abbildung 2: Synthese von Ethanol aus verschiedenen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen.

Obgleich bei der Hydratisierung von Ethen mittels eines heterogenen Katalysators (Route (b) in Abbildung 2) reines Ethanol entsteht, ist diese Route angesichts der Abhängigkeit von Öl und des hohen Ölpreises für großtechnische Verfahren wenig attraktiv.

Die Fermentation von Zucker (Route (a)) führt zum so genannten Bioethanol der 1. Generation [23]. Dadurch wird eine Reduktion des CO₂-Ausstosses ermöglicht und der Treibstoffmarkt wird auf Bioethanol vorbereitet. Zudem bietet sich der Vorteil, dass die Herstellung auf bekannten und bewährten Technologien beruht. Über die Route der biologischen Fermentation von Zucker erhält man ein Produkt, welches ca. 14% Ethanol enthält. Der Hauptanteil des heute produzierten Ethanols wird über diesen Prozess hergestellt. Das auf diesem Weg gewonnene Bioethanol steht jedoch in Konkurrenz mit der Nahrungs- und Futtermittelherstellung und eine ethische Diskussion ist derzeit in vollem Gange. Hinzu kommt, dass nur ein Teil der Pflanze genutzt werden kann und vor allem die Lignocellulose unberücksichtigt bleibt. Cellulose enthält einen großen Teil an Pentosen, welche von den Mikroorganismen nicht in Alkohol umgewandelt werden können [24].

Die mögliche natürliche Umwandlung von Cellulose und Hemicellulose führt zum sogenannten Bioethanol der 2. Generation, welche in Bezug auf die Prinzipien der Nachhaltigkeit interessanter, aber technisch gesehen schwieriger zu produzieren ist [25]. Die Idee besteht darin cellulosehaltige Stoffe, die den größten Teil der Biomasse auf der Erde ausmachen, in Ethanol umzuwandeln. Dabei können Pflanzen, die auf mageren Böden gedeihen, sowie land- und forstwirtschaftliche Abfälle genutzt werden. Im Vergleich zu Bioethanol der 1. Generation weist Bioethanol aus Cellulose folgenden Vorteile auf:

- umfassenderes und breiter gefächertes Rohstoffpotenzial
- keine Konkurrenz zur Nahrungsmittelwirtschaft
- höherer Hektarertrag, insbesondere bei der Verwendung von Pflanzen mit starkem Wachstum (wie z.B. Chinaschilf)
- Umwandlung von Pflanzenresten
- reduzierte Anbaukosten

Die Biomasse kann hierbei auf zwei Arten in Ethanol umgewandelt werden. Der eine Weg führt wieder über eine Fermentation (Route (c)), wobei hier im Unterschied zum Bioethanol der 1. Generation die eingesetzten Mikroorganismen in der Lage sein müssen, auch Cellulose in Ethanol umzuwandeln. Die zweite Möglichkeit, die in Kapitel 1.1 schon diskutiert

wurde, ist der Weg über die Vergasung der Biomasse zu Synthesegas (Route (d)) und dessen anschließende katalytische (Route (e)) oder enzymatische (Route (f)) Umsetzung zu Ethanol. Der Weg über Synthesegas aus fossilen Ressourcen (Route (g)) ist in Abbildung 2 vollständigshalber auch aufgeführt.

Die Nachfrage nach Ethanol als Treibstoffzusatz im Transportwesen, wird in den nächsten Jahren durch verschiedene politische Vorgaben weiter steigen. Durch den Energiewandel, der gleichzeitig von fossilen Brennstoffen wegführt und Biomasse als Kohlenstoffquelle in den Mittelpunkt rückt, müssen die Strategien zur Ethanolgewinnung angepasst werden. Die Herstellung von Bioethanol der 2. Generation muss daher weiterentwickelt werden. Der Ansatz der Fermentation ist auch in starkem Maße Inhalt der aktuellen Forschung. Fermentationsprozesse werden aber stets von großen Mengenströmen und somit einem sehr hohen Abwasseraufkommen begleitet [26]. Auch die Erhaltung einer optimalen Umgebung für die dabei eingesetzten Mikroorganismen ist eine sehr große Herausforderung für die Prozesstechnik. Aus diesen Gründen ist der Weg über die katalytische Umsetzung von biomassestämmigem Synthesegas zu Ethanol eine attraktive Alternative. Die größte Aufgabe hierbei ist, ein geeignetes Katalysatorsystem zu finden, welches eine hohe Selektivität aufweist und gleichzeitig mit den Eigenschaften des biomassestämmigen Synthesegases zurechtkommt. Einen optimalen Katalysator für diesen Prozess zu finden ist ebenfalls in starkem Maße Inhalt der aktuellen Forschung. Diese beiden Ansätze werden nach ihrer vollständigen industriellen Optimierung den Ethanolbedarf abdecken müssen, wenn man sich weiter von den fossilen Brennstoffen und Bioethanol der 1. Generation abkoppeln möchte.

2. Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist, neuartige heterogene Katalysatorsysteme für die Umsetzung von CO-reichem Synthesegas mit dem Fokus auf der Erzeugung von Ethanol und höheren Alkoholen zu synthetisieren, zu charakterisieren und in einer kontinuierlich betriebenen Apparatur zu testen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die kontinuierlich betriebene Laboranlage für den Umsatz von Synthesegas aufgebaut, in Betrieb genommen und die entsprechende Analytik für die entstehenden Produkte eingerichtet. Dabei wurde Wert darauf gelegt ein System zu konzipieren, welches einen einfachen Katalysatorwechsel und damit ein Katalysator-Screening zulässt.

Den zweiten Schwerpunkt der Forschungsarbeit bildete die Herstellung von Katalysatorsystemen auf der Basis von mit Cobalt und Kupfer bzw. Eisen und Kupfer dotierten Silicium- und Aluminiumoxiden. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Auswirkungen verschiedener Synthesemethoden, wie wässrige Imprägnierung, Fällungstitration, Incipient Wetness-Methode, Sol-Gel-Verfahren und Hydrothermalsynthese, auf die Katalysatoreigenschaften der Systeme gelegt. Von Interesse waren das Einbringen der Metallspezies in die Trägermaterialien, sowie die Auswirkungen unterschiedlicher Metallkonzentrationen in den Systemen auf deren Aktivität. Im Weiteren sollten die Auswirkungen der genannten Parameter auf die Zusammensetzung der Katalysatorsysteme und deren Reduzierbarkeit untersucht werden. Durch das Verwenden verschiedener Ausgangsmaterialien im Fall der Cu/Co-Systeme, wie z.B. Co-Nanopartikel und Komplexverbindungen, sollten Vergleiche zu Systemen, die die entsprechenden Metallnitratre als Ausgangssubstanzen haben, gezogen werden.

Neben der Charakterisierung der Katalysatoren sollten diese in der Synthesegasumsetzung in der Laboranlage untersucht werden. Die Systeme wurden dabei einem Screening unterzogen, welches identische Prozessparameter voraussetzt und Katalysatorstandzeiten von bis zu 28 Stunden beinhaltet. An ausgewählten Systemen wurde zusätzlich der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktzusammensetzung untersucht. Weiter sollten ausgewählte Systeme auf deren Stabilität hin über einen Zeitraum von 70 Stunden getestet werden.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Routen der Umsetzung von Synthesegas zu Alkoholen

Aus Synthesegas kann Ethanol entweder direkt oder über Methanol als Zwischenstufe gewonnen werden. Abbildung 3 gibt einen Überblick über mögliche Routen zur Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas.

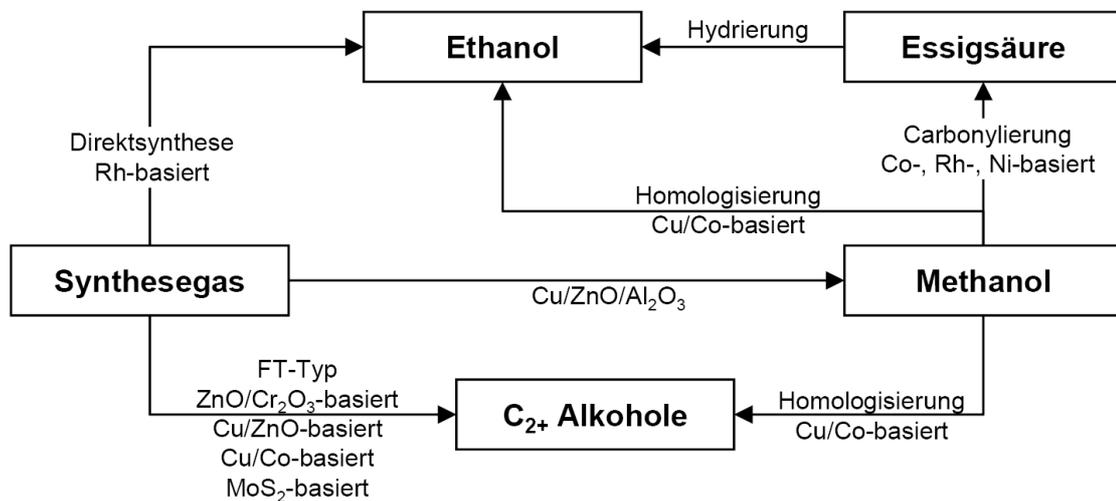
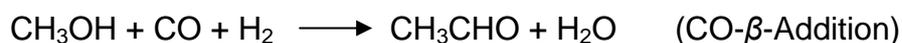
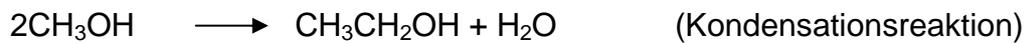
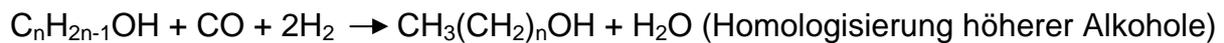


Abbildung 3: Routen zur Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas [13].

Hierbei spielt eine Vielzahl von Reaktionen, die zu Ethanol, aber auch zu anderen Produkten führen, eine Rolle. Welche Reaktion abläuft, wird wesentlich durch kinetische und thermodynamische Parameter beeinflusst. Einige Reaktionen, die die Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen beschreiben, sind im Folgenden aufgeführt.





Die Bildung von Methanol wird bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken bevorzugt. Bei hohen Drücken und steigender Temperatur nimmt die Bildung höherer Alkohole auf Kosten der Methanol- und Kohlenwasserstoffbildung zu. Um die Entstehung von höheren Alkoholen zu maximieren, sollte das H_2/CO -Verhältnis bei etwa eins liegen. Bei höherem CO-Anteil finden bevorzugt CO-Insertionen und C-C-Kettenwachstum statt [13].

Aus der Literatur sind mindestens drei Methoden zur Umwandlung von Synthesegas in Ethanol und höhere Alkohole bekannt [27].

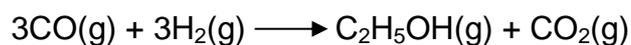
- (1) Direktsynthese aus Synthesegas, bei welcher eine selektive Hydrierung von CO auf der Katalysatoroberfläche direkt zum Produkt Ethanol führt [13].



$$\Delta H_{298}^0 = - 253.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = - 221.1 \text{ kJ/mol}$$

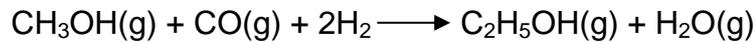
Umsetzung von Synthesegas mit einem äquimolaren H_2/CO -Verhältnis zu Ethanol und CO_2 .



$$\Delta H_{298}^0 = - 294.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = - 249.7 \text{ kJ/mol}$$

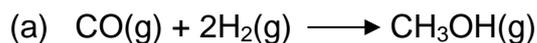
- (2) Methanol-Homologisierung, welche eine reduzierende Carbonylierung von Methanol auf der Katalysatoroberfläche beinhaltet. Hierbei findet eine C-C-Bindungsbildung statt und Ethanol entsteht [13].



$$\Delta H_{298}^0 = -165.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -97.0 \text{ kJ/mol}$$

- (3) Ein mehrstufiger Prozess, bei dem das Synthesegas zunächst über einem konventionellen Methanolkatalysator in Methanol umgewandelt wird (a). Im zweiten Schritt findet eine Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure (Monsanto-Essigsäure-Verfahren) statt (b) und anschließend eine partielle Hydrierung der Essigsäure zu Ethanol (c) [13]:



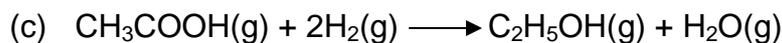
$$\Delta H_{298}^0 = -90.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -25.1 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298}^0 = -123.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -77.0 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298}^0 = -41.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -19.9 \text{ kJ/mol}$$

Die Direktsynthese von Ethanol mittels Hydrierung von CO ist die am besten untersuchte Methode. Abhängig von den benutzten Katalysatoren werden sowohl die Direktsynthese als auch die auf der reduktiven Carbonylierung basierende Methanol-Homologisierung von mehreren Nebenreaktionen begleitet. Diese führen zu Produkten wie Methan, C₂-C₅-Alkanen und Olefinen, Ketonen, Aldehyden, Estern und Essigsäure.

Die Methanbildung kann hierbei von besonderer Bedeutung sein, da sie hoch exotherm ist und einen großen Teil des Wasserstoffs verbraucht [13].



$$\Delta H_{298}^0 = - 205.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = - 141.9 \text{ kJ/mol}$$

Um die Ausbeute und Selektivität von Ethanol zu steigern, müssen die Bedingungen und die Katalysatoren so präpariert werden, dass die Methanbildung unterdrückt wird. Zusätzlich zu den anderen Nebenreaktionen tritt die Wassergas-Shift Reaktion fast immer auf, da sie von den zur Alkoholsynthese eingesetzten Katalysatoren ebenfalls katalysiert werden kann [13].



$$\Delta H_{298}^0 = - 41.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = - 28.6 \text{ kJ/mol}$$

3.2 Theoretische Betrachtungen zur Ethanolsynthese aus Synthesegas

Die in Kap. 3.1 und im Folgenden angegebenen thermodynamischen Daten zur Ethanolsynthese wurden von Subramani *et al.* mittels der Software HSC Chemistry berechnet [13]. Die Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie von der Temperatur ist in Abbildung 4 dargestellt. Aus dieser wird erkenntlich, dass die direkte Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol (Kurve (c)) mit Werten von $\Delta H = - 260$ bis $- 270$ kJ/mol, eine stark exotherme Reaktion ist. Der Wert für die Methanol-Homologisierung durch reduktive Carbonylierung (Kurve (b)) variiert zwischen $\Delta H = - 160$ und $- 170$ kJ/mol, wobei dieser Wert bei Abwesenheit von Synthesegas auf $\Delta H = - 70$ kJ/mol abfällt (Kurve (a)). Dies liegt daran, dass zwei mol Methanol eine Kopplung zu Ethanol eingehen können [28].

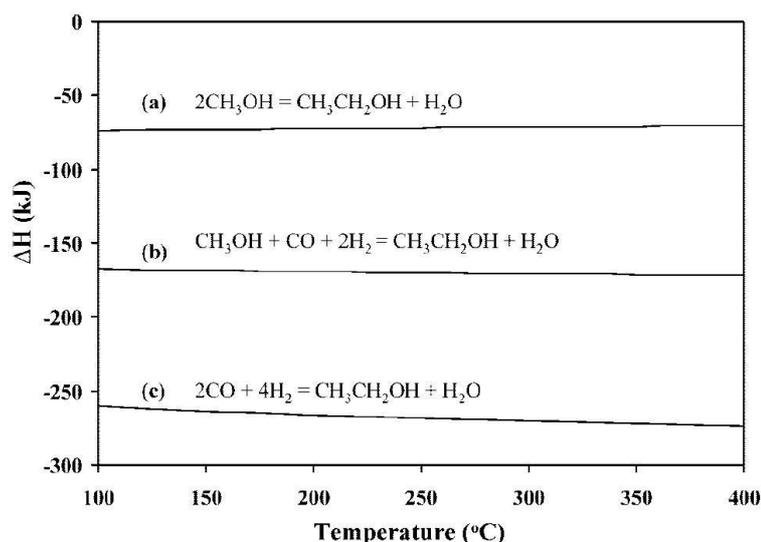


Abbildung 4: Enthalpieunterschiede der Ethanolsynthese aus Synthesegas über unterschiedliche Routen: (a) Kopplung von zwei Methanol-Molekülen; (b) Methanol-Homologisierung; (c) Direktsynthese [13].

Die freie Gibbsenergie der Direktsynthese wird bei Temperaturen über 280 °C positiv und somit ungünstig (Abbildung 5). Dieser Umstand verlangt das Arbeiten bei höheren Drücken. Die Methanbildung ist bei allen Temperaturen begünstigt. Der Umsatz zu Methanol ist auf Temperaturen unter 150 °C begrenzt. Um die thermodynamischen und kinetischen Einschränkungen zu überwinden, wird die Methanolsynthese kommerziell bei Drücken von 40 bis 60 bar und Temperaturen von 220 bis 290 °C an Cu/Zn-Katalysatoren durchgeführt [19].

Aus Abbildung 5 ist ersichtlich, dass die Umwandlung von Synthesegas sowohl in C₁- als auch in C₂-Produkte, thermodynamisch möglich ist. Tatsächlich wird Essigsäure großtechnisch durch Carbonylierung von Methanol hergestellt, auch wenn es einige Ansätze zur Direktsynthese von Essigsäure aus Synthesegas gibt [29-31]. Damit erscheint die Bildung einer C-C-Bindung zwar thermodynamisch möglich, sie ist jedoch kinetisch gehemmt. Dieser Umstand macht den Einsatz eines Katalysators erforderlich.

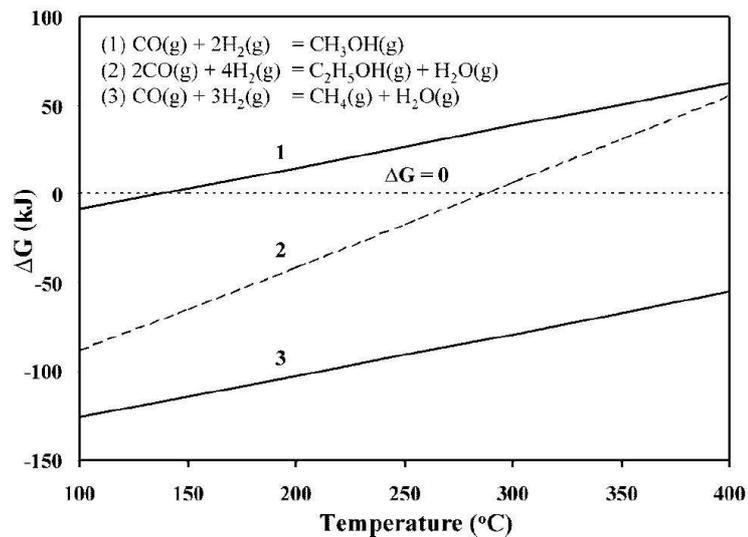


Abbildung 5: Änderung der freien Gibbsenergie mit der Temperatur bei der Umsetzung von Synthesegas zu Methan, Methanol und Ethanol (bei 42 bar) [13].

Abbildung 6 zeigt jeweils die Gleichgewichtszusammensetzungen und CO-Umsätze für die direkte Hydrierung von CO zu Ethanol (a) und die Methanol-Homologisierung (b) in Abhängigkeit von der Temperatur bei 42 bar [13].

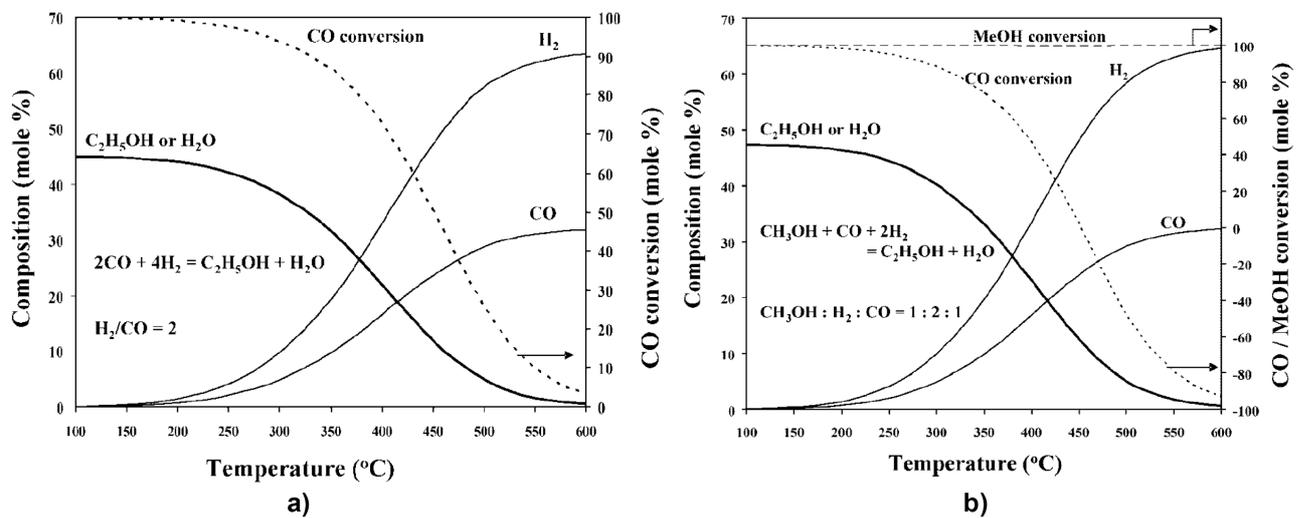


Abbildung 6: Gleichgewichte bei der Ethanolsynthese (a) aus Synthesegas und (b) durch Methanol-Homologisierung [13].

Diese Daten wurden für ein H_2/CO -Verhältnis von 2:1 berechnet [13]. Die Ergebnisse zeigen, dass ein CO-Umsatz von 60 - 70 mol% mit einer Ausbeute von 40 - 45 mol% Ethanol

in beiden Reaktionen unterhalb von 350 °C erhalten werden kann. Sowohl die CO-Umsätze als auch der Ethanolanteil nehmen mit weiterem Anstieg der Temperatur stark ab, so dass Temperaturen über 350 °C verfahrenstechnisch keinen Sinn machen. Die Angaben in Abbildung 6b lassen weiter darauf schließen, dass in der reduktiven Carbonylierung von Methanol, eine Umsetzung des gesamten Methanols bei allen Temperaturen möglich sein sollte. Jedoch nähert sich der CO-Umsatz bei ca. 450 °C dem Wert Null an und geht für noch höhere Temperaturen sogar in negative Werte über. Dies beruht auf der einsetzenden Zersetzung von Methanol zu CO und H₂ [13].



$$\Delta H_{298}^0 = + 25.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = + 90.5 \text{ kJ/mol}$$

3.3 Katalysatoren für die Synthese von Alkoholen aus Synthesegas

Für die Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol über die Direktsynthese oder Methanolhomologisierung ist ein breites Spektrum an heterogenen und homogenen Katalysatoren untersucht worden [13,27].

3.3.1 Homogene Katalysatoren

Homogenkatalysierte Reaktionen in Lösungen, welche Cobalt-, Ruthenium- oder Rhodiumkomplexe enthalten, produzieren direkt Ethanol und C₂-Oxoverbindungen aus Synthesegas [32,33]. Hierbei wurden verschiedene Lösungsmittel, wie z.B. Glyme, *N*-Methylpyrrolidin, Sulfolan, Essigsäure oder Ionische Flüssigkeiten eingesetzt. Bei Versuchen mit Katalysatoren auf der Basis von Rhodiumoxid konnten bei 220 °C und 436 bar Ethanolselektivitäten von 60% erreicht werden [34].

Wender *et al.* führten bereits im Jahr 1951 homogenkatalysierte Methanolhomologisierungen durch [35]. Mit dem dabei eingesetzten Cobaltkatalysator wurde bei 180 °C und 314 bar ein Umsatz von 39% Ethanol aus Methanol und Synthesegas beobachtet. In späteren Versuchen mit einem Rutheniumkatalysator konnte bei 200 °C und 275 bar eine Ethanolselektivität von 56% bei einem Methanolumsatz von 80% erreicht werden [34]. Die

Probleme dieser Syntheseroute sind das Arbeiten bei sehr hohen Drücken und vor allem das Recycling der eingesetzten Katalysatoren.

3.3.2 Heterogene Katalysatoren

Die heterogenen Katalysatoren zur Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen können grob in zwei Klassen unterteilt werden:

- (1) auf Edelmetallen basierende Katalysatoren
- (2) edelmetallfreie Katalysatoren

Aus Gruppe (1) wurden bislang vor allem rhodiumdotierte Katalysatoren favorisiert. Die Gruppe (2) beinhaltet dagegen modifizierte Methanol-Katalysatoren, modifizierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren und Katalysatoren auf MoS₂-Basis.

Diese Katalysatoren können auf zwei verschiedenen Wegen zur Synthese von höheren Alkoholen verwendet werden:

- bei der direkten Umsetzung von Synthesegas, wobei sowohl Katalysatoren mit Edelmetallen als auch solche ohne benutzt wurden
- bei der Methanolhomologisierung, wobei hauptsächlich Katalysatoren ohne Edelmetalle zum Einsatz kamen

Während die Katalysatoren mit Edelmetallen bevorzugt Ethanol und andere C₂-Oxoverbindungen produzieren, treten bei den edelmetallfreien Katalysatoren vorwiegend Gemische von C₁-C₆-Alkoholen mit einer erhöhten Selektivität für Methanol und Isobutanol auf [13].

3.4 Direktsynthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas

Bei der direkten Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol und höheren Alkoholen wurden zahlreiche edel- und übergangsmetallhaltige Katalysatoren eingesetzt. Über Edelmetalle wie Rhodium, Ruthenium und Rhenium auf Trägermaterialien wie z.B. SiO_2 und Al_2O_3 wurde ausführlich berichtet [36-38]. Die rhodiumdotierten Katalysatoren wurden besonders umfangreich untersucht, da diese C_{2+} -Oxoverbindungen mit einer hohen Ethanolselektivität produzieren. Die Katalysatoren mit unedlen Metalldotierungen wurden dagegen mehr zur Synthese höherer Alkohole, insbesondere Isobutanol, eingesetzt.

Die Katalysatorsysteme wurden mit Blick auf Trägermaterial, Promotoren und Reaktionsbedingungen untersucht.

3.4.1 Edelmetallhaltige Katalysatoren

Unter den edelmetallhaltigen haben sich besonders Rhodium-Katalysatoren für die Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol als sehr geeignet herausgestellt. Es wurden verschiedene Metallspezies als Promotoren in Kombination mit Rhodiumverbindungen eingesetzt [38-50]. Hierbei zeigte die Kombination von Rhodium und Mangan auf SiO_2 als Trägermaterial die bislang besten Ergebnisse [36,51]. J. Hu *et al.* konnten mit solch einem System in einem mikrostrukturierten Reaktor Ethanolselektivitäten von 44.5% bei einem CO-Umsatz von 40.5% erreichen [52].

3.4.2 Reaktionsmechanismus an edelmetallhaltigen Katalysatoren

In Abbildung 7 ist der postulierte Mechanismus an der Oberfläche eines Rhodiumkatalysators vereinfacht dargestellt.

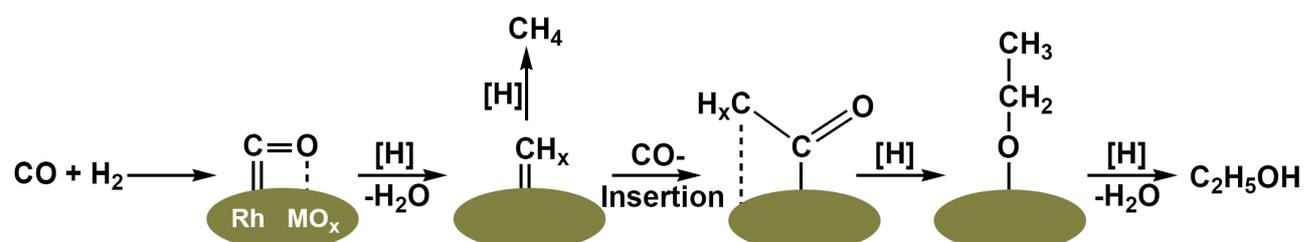


Abbildung 7: Vereinfachter Mechanismus der Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol an einem Rh-Katalysator [13].

Der Mechanismus beinhaltet die Chemisorption von CO, welches über das C-Atom an das Rhodium und über das O-Atom an den Promotor gebunden ist [53,54]. Durch diese Chemisorption wird das CO-Molekül chemisch aktiviert. Eine Wechselwirkung zwischen dem Rh-Atom und dem Promotor scheint sehr wichtig, um diese Art von Adsorption zu realisieren. Als geometrische Anordnung der aktiven Spezies wird $(\text{Rh}_x^0\text{Rh}_y^+)-\text{O}-\text{M}^{n+}$ vorgeschlagen, wobei ein Teil des Rhodiums als Rh^+ vorliegt und das Promotor-Ion (M^{n+}) in engem Kontakt mit dieser Rh-Spezies ist. Das CO-Molekül wird anschließend hydriert und es bildet sich eine chemisorbierte CH_x -Spezies, in welche ein weiteres CO-Molekül insertieren kann. Wie in Abbildung 7 dargestellt, führt die weitere Hydrierung zur Bildung von Ethanol.

Die Bildung von Ethanol über einen Acetatmechanismus ist ebenfalls für Rh-Mn-Katalysatoren beschrieben [54]. Hierbei wird das chemisorbierte CO-Molekül hydriert und anschließend findet eine Insertion von CH_2 in die an der Oberfläche fixierte $\text{CH}_2\text{-O}$ -Spezies statt und ein Ethylenoxid-Intermediat entsteht. Danach erfolgt die Hydrierung des Intermediats zu Ethanol. Durch die Insertion eines CO-Moleküls in eine $\text{CH}_3\text{-Rh}$ -Spezies an der Oberfläche, gefolgt von einer Hydrierung kann auch Acetaldehyd entstehen.

Mit diesem Mechanismus als Grundlage, scheint der Schlüssel zur selektiven Synthese von Ethanol, das Erreichen einer besseren Wechselwirkung zwischen Rhodium und Promotor-Ion zu sein. Diese Wechselwirkung muss bewirken, dass die Insertion einer adsorbierten CH_2 -Spezies im Vergleich zur Acetaldehydbildung bevorzugt abläuft. Die Effizienz der Katalyse könnte außerdem durch die Variation der Katalysatorzusammensetzung, die Art der Katalysatorpräparation, als auch durch die Reaktionsbedingungen verbessert werden.

Im Kontrast zu den vielversprechenden Ergebnissen, der auf Rhodium basierenden Katalysatoren, steht jedoch die Problematik der Verfügbarkeit von Rhodium. Diese ist auf ca. 20 Tonnen pro Jahr beschränkt und davon werden 70% in der Automobilindustrie zur Herstellung von Drei-Wege-Katalysatoren benötigt [13]. Mit der sinkenden Verfügbarkeit ist auch der Preis von Rhodium, welcher bei etwa 80 €/g liegt, angestiegen. Als Konsequenz könnten Katalysatoren, die nicht auf Edelmetallen basieren, wie z. B. modifizierte FT-Katalysatoren oder Katalysatoren auf der Basis von MoS_2 , für die kommerzielle Nutzung attraktiv werden. Wegen der schlechten Ausbeute und der geringen Selektivität bezüglich

der gewünschten Alkohole besteht auf diesem Gebiet allerdings noch erheblicher Forschungsbedarf.

3.4.3 Edelmetallfreie Katalysatoren

Die edelmetallfreien Katalysatoren können grob in vier Klassen eingeteilt werden:

- modifizierte Methanolkatalysatoren auf der Basis von $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ oder $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [55-57]
- modifizierte FT-Katalysatoren [58-65]
- modifizierte, schwefelfreie Katalysatoren auf der Basis von Molybdänoxid [66-69]
- modifizierte Katalysatoren auf der Basis von MoS_2 [13,70]

Diese Katalysatoren wurden ausführlich untersucht, und die Einflüsse unterschiedlichster Parameter, wie z. B. Promotoren, Zusammensetzung des Synthesegases und Reaktionsbedingungen, getestet [19,27,71,72]. Resultate einiger literaturbekannter Katalysatoren seien hier kurz vorgestellt:

Klier *et al.* berichteten über einen $\text{Cs-Cu-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysator, der eine Ethanolselektivität von 59% bei einem CO-Umsatz von 14% erreichte [73]. Sun *et al.* verwendeten einen $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Ni-MoS}_2$ -Katalysator, mit dem CO-Umsätze von 55% bei einer Selektivität bezüglich Ethanol von 15% erzielt wurden [74]. Mit einem weiteren Katalysator auf der Basis von MoS_2 , der allerdings mit Rhodium dotiert wurde, konnten Li *et al.* eine Selektivität von 59% bezüglich Alkoholen und hiervon 19% Ethanol bei einem CO-Umsatz von 11% realisieren [75]. Eine Ethanolselektivität von 67% bei einem CO-Umsatz von 15% konnte die Gruppe um Peyrovi mit einem modifizierten Methanolkatalysator ($\text{Cu-Co}_2\text{O}_3\text{/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) bewerkstelligen [76].

3.4.4 Reaktionsmechanismus an edelmetallfreien Katalysatoren

Der Mechanismus der Synthese höherer Alkohole ist an edelmetallfreien Katalysatoren etwas komplexer als der Mechanismus, welcher für edelmetallhaltige Systeme beschrieben ist (Kap. 3.4.2). Abhängig von der Art des Metalls und der Promotoren können verschiedene Prozesse stattfinden. Dazu gehören u.a.:

- die Chemisorption von CO (assoziativ oder dissoziativ)

- die Hydrierung des chemisorbierten CO zu einer Formylspezies
- Aldolreaktionen oder CO-Insertionen zur Bildung von C-C-Bindungen

Die anschließende Hydrierung der entstandenen Intermediate führt dann zu Alkoholen, verschiedenen Oxygenaten und Kohlenwasserstoffen.

Für die Bildung von Ethanol aus Synthesegas über modifizierten Methanolkatalysatoren wird der in Abbildung 8 abgebildete Mechanismus vorgeschlagen [13,31].

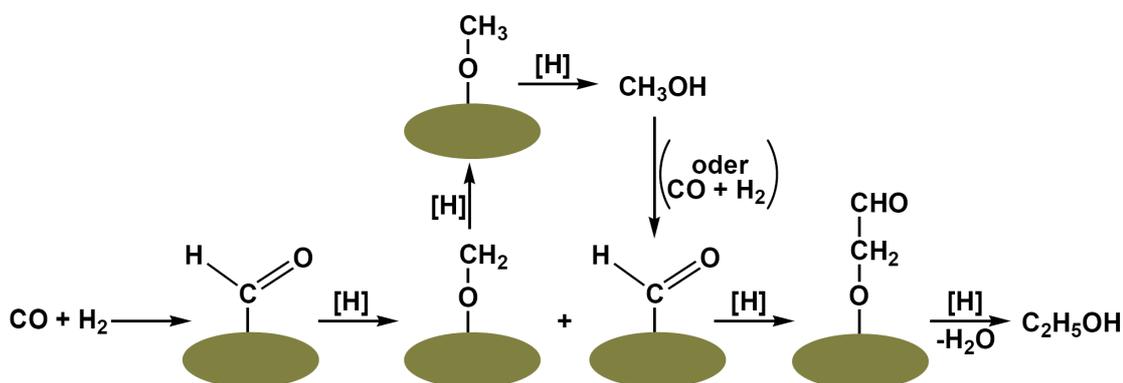


Abbildung 8: Ethanolbildung aus Synthesegas mittels Kettenwachstum über modifizierten Methanolkatalysatoren [13].

In diesem Mechanismus wird eine chemisorbierte Formyl-Spezies aus CO und H₂ gebildet. Die Hydrierung dieser Spezies führt zu Formaldehyd, welcher nach erneuter Hydrierung in Methanol umgewandelt wird [77]. Die Formyl-Spezies kann auch mit einer zweiten Formyl-Spezies, welche entweder aus Synthesegas oder aus Methanol entsteht, reagieren und so eine chemisorbierte Acetyl-Spezies ausbilden. Die folgende Hydrierung führt dann zu Ethanol. Die Acetyl-Spezies kann außerdem über eine Aldolreaktion mit einer Formylspezies zu Propanol oder mit einer weiteren Acetyl-Spezies zu Butanol reagieren.

Andererseits kann Ethanol auch über einen Mechanismus gebildet werden, welcher über eine CO-Insertion an Katalysatoren auf MoS₂-Basis oder modifizierten FT-Katalysatoren, abläuft (Abbildung 9).

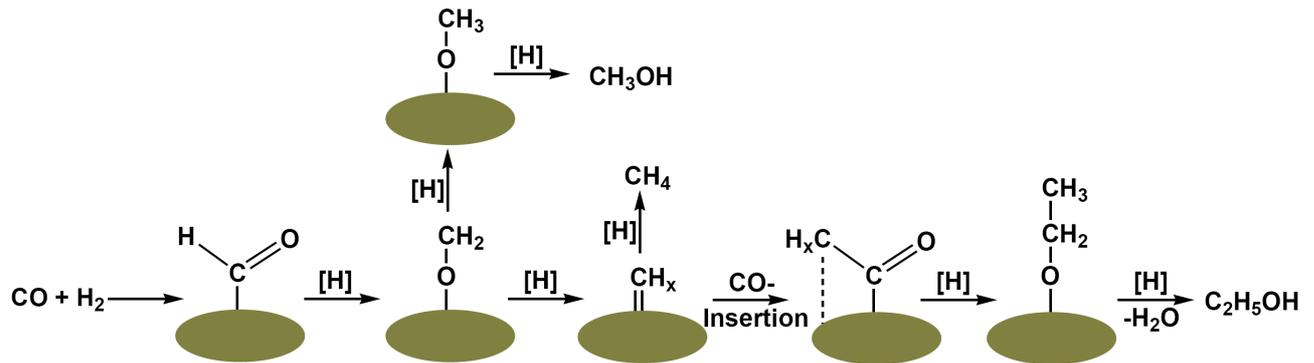


Abbildung 9: Ethanolbildung aus Synthesegas via CO-Insertion über modifizierten FT-Katalysatoren und MoS₂-basierten Katalysatoren [13].

Die Hydrierung der chemisorbierten Formyl-Spezies, welche direkt aus Synthesegas gebildet wird, kann eine Alkyl-Spezies erzeugen. Eine CO-Insertion in die Metall-Alkyl-Bindung kann dann zu einer Acyl-Zwischenstufe führen. Diese wird danach durch Hydrierung in Ethanol umgewandelt. Methan und höhere Alkane können hierbei durch Reaktionen von adsorbierten Alkyl-Spezies untereinander entstehen.

4. Stand der Technik

4.1 Ansätze zur Synthese von Ethanol und höherer Alkohole aus Synthesegas in Pilotanlagen

Wandelt man Synthesegas zu Ethanol um, so fallen durch die bereits genannten Nebenreaktionen (Kap. 3.1) auch immer Methanol und höhere Alkohole an. Verschiedene Firmen haben zeitweise Prozesse zur Herstellung von Ethanol und höheren Alkoholen im Pilotmaßstab entwickelt, jedoch kam es meist nicht zu einer kommerziellen Nutzung der Verfahren. In all diesen Prozessen wurde hauptsächlich Methanol produziert und der Anteil an höheren Alkoholen war stark von den eingesetzten Katalysatoren abhängig. Ein Beispiel ist die sogenannte *Isobutylölsynthese* der *I.G. Farbenindustrie*, in welcher alkalimetalldotierte Zn/Cr-Katalysatoren eingesetzt wurden [78]. Ein weiterer Prozess, entwickelt vom *Institute Francais du Petrol*, nutzte Cu/Co-Systeme, die mit verschiedenen anderen Metallkomponenten gemischt wurden [78,79]. Das Konsortium *Snamprogetti-Topsøe-Anic* errichtete eine Anlage mit einer Kapazität von etwa 12000 t/a in Italien, welche den sogenannten *MAS-process* (Mixed Alcohol Solvents) nutzte [78]. Das entstandene Alkoholgemisch wurde Benzin beigemischt. Dies war ebenfalls das Hauptziel des *Lurgi-Fuel-Methanol-Prozesses*, in welchem modifizierte kupferhaltige Methanolkatalysatoren Verwendung fanden [78]. In einem anderen Ansatz nutzte *Chem Systems* verschiedene Katalysatorsysteme in einem Flüssigphasenprozess, um Methanol und höhere Alkohole zu produzieren [78]. Der *ENSOL Prozess*, der in einer Zusammenarbeit zwischen *Humphreys* und *Glasgow Ltd.*, *Monsanto* und *BASF* entstand, ist eine weitere Option, in welcher Synthesegas, wie in Kap. 3.1 beschrieben, in drei Stufen zu Methanol, anschließend zu Essigsäure und dann zu Ethanol umgewandelt wird [13,80]. Dieser Prozess wurde bis zum Pilotmaßstab entwickelt, aber anschließend nicht kommerzialisiert. Die größten Probleme waren, dass es sich generell um einen Mehrstufenprozess handelte und dass er einen teuren auf Rhodium basierten Carbonylierungskatalysator zur Umwandlung von Methanol zu Essigsäure beinhaltete.

4.2 Neuere Patente über die Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas im Zeitraum von 2000 bis 2011

Es existieren viele Patente von verschiedenen Firmen, die sich mit der Umwandlung von Synthesegas zu höheren Alkoholen befassen. Nachfolgend werden die aktuellsten, von 2000 bis 2011, beschrieben.

Im Jahr 2003 beschrieb die *BASF AG* [81] die Entwicklung eines Prozesses zur Bildung von C₂-Oxygenaten aus Synthesegas. Der katalytische Schritt wird in diesem Fall in einem Festbettreaktor durchgeführt. Die eingesetzten Katalysatorsysteme basieren auf Rhodium dotiert mit Mangan und mindestens einem Alkalimetall Lithium, Natrium oder Kalium. Die einzelnen Komponenten sind fixiert auf Zeolithen oder mesoporösen Molekularsieben.

Novus Energy [82] entwickelte 2005 einen Mehrstufenprozess um Biomasse in Alkohole umzuwandeln. Dieser Prozess enthält im ersten Schritt, in welchem organisches Material wie z.B. Stallmist, Abwässer und Ernteabfälle mittels Fermentation durch Mikroorganismen in Biogas umgewandelt wird. Dieses Gas besteht hauptsächlich aus Methan. In einem nächsten Schritt wird das Biogas durch Steamreforming oder partieller Oxidation in Synthesegas umgewandelt. Im finalen Schritt wird das CO/H₂-Gemisch dann über einem Rutheniumkatalysator [83] in Alkohole umgewandelt. Das erhaltene Alkoholgemisch enthält hauptsächlich Ethanol. Zusätzlich zu den drei Hauptstufen beinhaltet der Prozess einen Entschwefelungsschritt und einen Schritt um die erhaltenen Alkohole zu reinigen.

Eine Methode, die 2006 von *Coca Iordache-Cazana* [84] präsentiert wurde beinhaltet die Bildung niedriger aliphatischer Alkohole aus Synthesegas in einem Festbettreaktor. Die eingesetzten Katalysatorsysteme werden nur sehr allgemein beschrieben und es wird erwähnt, dass verschiedene Metalle in den Systemen vorkommen können:

- Aktive Metallkomponente: Pd, Pt, Rh, Os, Ir.
- Zweite Metallkomponente: La, Ce, Sm.
- Dritte Metallkomponente: Ti, Zr, Hf.
- Promotoren werden gewählt aus Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.
- In einer weiteren Variante werden Mo, Cr und W zugegeben.

Die in dem Patent aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass Methanol und Methan die Hauptprodukte darstellen.

BP Chemical Limited [85,86] beschrieb 2006 bzw. 2007 Prozesse zur Umwandlung von Synthesegas in Oxygenate (speziell Alkohole) im Festbettreaktor. Es wird allgemein beschrieben, dass modifizierte Molybdensulfide, modifizierte Methanolkatalysatoren oder FT-Katalysatoren eingesetzt werden. In Patent [86] werden zusätzlich auf Edelmetall basierte (z.B. Rhodium) Systeme ergänzt. In einem weiteren Patent von *BP Chemical Limited* [87] wird ebenfalls 2007 der Prozess selbst detailliert beschrieben. Dieser enthält mehrere Separations- und Rückführungsschritte. Dieser Prozess beinhaltet zudem einen Methanolreaktor und einen Homologisierungsreaktor.

Das *Battelle Memorial Institute* [88] präsentierte 2007 einen Prozess, mit dem Ziel der Synthese von C₂₊-Oxygenaten und Alkoholen aus CO oder CO₂ und H₂. Die Reaktion läuft dabei in einem Microchannelreaktor ab. Die beschriebenen Katalysatoren basieren auf Palladium und Zink geträgert auf Aluminiumoxid. Systeme, die auf Rh-Mn basieren oder FT-Systeme sind, werden ebenfalls erwähnt.

2007 beschäftigte man sich am *Dalian Institute of Chemical Physics* [89] mit Katalysatoren zur Umsetzung von Wasserstoff mit Kohlenstoffmonoxid oder -dioxid, die auf Kohlenstoff-Nanotubes geträgert werden. Hier wird eine Methode beschrieben um eine Agglomeration der Nanotubes während des Herstellungsprozesses zu reduzieren und so eine höhere aktive Oberfläche zu erhalten. Als Aktivkomponenten werden verschiedene Metalle erwähnt.

Die *University of Wyoming Research Corporation* [90] entwickelte 2007 eine Technologie, welche ebenfalls eine Methode zur Synthese von Alkoholen aus Synthesegas beinhaltet. Die Katalysatoren bestehen hier hauptsächlich aus Molybdencarbid und Nickel- und/oder Natriumsalzen als Co-Katalysator. Die Reaktion findet wieder in einem Festbettreaktor statt.

Zwei Patente aus dem Jahr 2007 der *ExxonMobil Chemical Company* beschreiben einen Prozess um Alkoholgemische zu synthetisieren [91], welche dann als Rohstoff für die Fertigung von Olefinen und Polyolefinen eingesetzt werden können [92]. Es wird erwähnt, dass die eingesetzten Katalysatoren nahezu alle Metalle aus dem Periodensystem als Aktivkomponente enthalten können. Ein weiteres Patent der *ExxonMobil Chemical Company*

[93] beschreibt im Gegensatz dazu eine Entwicklung, die sich mit den Katalystorbestandteilen, einer Methode diese herzustellen und einem Prozess, in welchem sie zur Umsetzung von Synthesegas zu Alkoholen eingesetzt werden, befasst. In diesem Fall enthalten die Katalysatoren einen anionischen Hydrotalcitclay als Träger. Als aktive Metallkomponente werden Rhodium, Kupfer, Mangan, Cobalt und Gemische davon genannt.

Ebenfalls 2007 präsentierten *Wood-Land Chemicals Systems Inc.* [94] ein System und eine Methode zur Umwandlung von Biomasse zu Ethanol über eine Synthesegasstufe. Hierbei handelt es sich um einen Mehrstufenprozess. Nach Trocknung der eingesetzten Biomasse wird diese in einem Vergaser zu Synthesegas umgewandelt. Anschließend wird das gereinigte Synthesegas über einem Methanolkatalysator in Methanol umgewandelt und das dabei entstandene CO₂ separiert. In einem zweiten Reaktor wird das Methanol mit weiterem Synthesegas über einem iridiumbasierten Katalysator zu einem Gemisch aus Methylacetat, Methanol, Wasser und Essigsäure umgesetzt. Diese Produkte werden im nächsten Schritt in ein Gemisch aus Methylacetat und Methanol und ein Gemisch aus Essigsäure und Wasser getrennt. Fügt man Wasserstoff zu dem Methylacetat-Methanol Gemisch über einem Hydrierkatalysator in einem dritten Reaktor, so erhält man Ethanol. Das Gemisch, welches Essigsäure und Wasser enthält, kann mit Ethanol und einem Katalysator in Ethylacetat umgewandelt werden, welches wiederum bei der Reaktion mit Wasserstoff Ethanol ergibt.

Im Jahr 2008 entwickelte *Pyramid Mioenergy* [95] ein Verfahren um das Gras *Arundo Donax* in Ethanol umzuwandeln. Auch diese spezielle Biomasse wird zunächst vergast und das entstandene Synthesegas gereinigt. Anschließend wird in einem ersten Reaktor Methanol gebildet, welches dann an einem Homologisierungskatalysator in einem zweiten Reaktor unter Zuführung von Synthesegas in Ethanol umgewandelt wird. Der eingesetzte Katalysator enthält Cobalt, Kupfer, Eisen, Nickel und Gemische davon. In dem Patent werden ebenfalls die Produktaufreinigung mittels Destillation und die Rückführung der Nebenprodukte in den Prozess genauer beschrieben.

Dow Global Technologies Inc. [96] präsentierten ebenfalls 2008 einen Prozess zur Umsetzung von Synthesegas in Alkoholgemische über Sulfiden von Cobalt und Molybdän als Katalysatoren. Hier ist wiederum ein Mehrstufenprozess beschrieben. In diesem Fall dient Erdgas als Rohmaterial für die Generierung des Synthesegases. Das anschließend

gebildete Methanol wird zurückgeführt, zu höheren Alkoholen homologisiert und nicht als separater Produktstrom abgetrennt. Das Hauptprodukt ist dann ein Gemisch aus Ethanol und 1-Propanol.

Range Fuels führte in den Jahren 2009 und 2010 verschiedene Patente auf, welche sich mit der Umsetzung von Synthesegas zu Alkoholen befassen. Das erste handelt von der Herstellung von Katalysatoren, die verschiedene Metalle aus der Gruppe Mo, W, Co, Ni, Pd, K, Rb, Cs, Sr und Ba enthalten und zur Umsetzung von Synthesegas in C₁₋₄-Alkoholen dienen [97]. Das nächste zeigt eine Methode zur Vergasung von Biomasse auf und beschreibt weiter den Einfluss des Sauerstoffanteiles während der Vergasung auf das H₂/CO-Verhältnis. Es wird in der Zusammenfassung erwähnt, dass das so gewonnene Gasgemisch in Alkohole umgewandelt werden kann [98]. Ein weiteres Patent [99] beschreibt Methoden und Apparaturen für die Pyrolyse und Trocknung von kohlenstoffhaltigen Rohmaterialien um ein Pyrolyseöl aus getrockneter Biomasse herzustellen. Es wird die Vergasung der behandelten und der unbehandelten Biomasse beschrieben. Wieder wird erwähnt, dass das erhaltene Gas in Alkohole, Olefine, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe, Ether, Wasserstoff, Ammoniak und Essigsäure umgewandelt werden kann. Das US Patent 20090018372 [100] befasst sich mit der Produktion von Alkoholen aus Synthesegas. Es sind verschiedene Stufen beschrieben. Zunächst wird ein kohlenstoffhaltiges Ausgangsmaterial mittels Schmelzentgasung behandelt, um eine Gasphase und eine feste Phase zu erhalten. Die Gasphase durchläuft daraufhin einen beheizten Reaktor zur Bildung von Synthesegas. Dieses wird dann in einem weiteren Reaktor über einem Katalysator, welcher nicht näher beschrieben wird, in ein Gemisch aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Wasser umgewandelt. Der Hauptteil des Patentbesitzes beschreibt die anschließende Trocknung und Destillation dieses Gemisches um schließlich reine Alkohole zu erhalten. Die Firma präsentiert ein weiteres Patent [101], welches die Synthese von Ethanol über die Route der Umsetzung von Synthesegas zu Methanol im ersten Schritt und anschließender Synthese von Essigsäure oder Acetaten in einem zweiten Schritt beschreibt. Abschließend erfolgt der reduktive Schritt hin zu Ethanol über einem Hydrierkatalysator. In diesem Fall wird das Synthesegas aus Cellulose gewonnen. Die Methanolsynthese findet an einem kommerziell erhältlichen Katalysator wie Cu/ZnO oder anderen statt. Die Umsetzung des Methanols hin zur Essigsäure ist ebenfalls bekannt und bezieht sich, wie oben schon erwähnt, auf den *Monsanto Prozess*. Der Reduktionsschritt wird hier über einem Mo/Co/S/Alkali Katalysator durchgeführt. Sowohl in dem US Patent [102] als auch in dem

Weltpatent [103] wird eine abweichende Route zur Bildung von Ethanol und 2-Propanol beschrieben: Synthesegas wird wieder an einem Methanolkatalysator in Methanol überführt. Anschließend wird in einem zweiten Schritt über einem *Methanol-to-Olefin Katalysator* Ethen und Propen gebildet. Die Hydratisierung dieser Produkte führt in einem dritten Schritt zu den gewünschten Produkten. Es wird ebenfalls erwähnt, dass das Synthesegas auch aus Biomasse gewonnen werden kann. Für den Schritt von Methanol zu Olefinen kommen verschiedene Alumosilikat-Zeolithe oder Silicoaluminophosphate als Katalysatoren zum Einsatz. Weitere drei Patente von *Range fuels* [104-106] präsentieren allgemein Methoden und Anlagen für die chemische Umsetzung von Synthesegas zu Alkoholen unter der Verwendung von Katalysatoren des Typs Co/Mo/S. Die Entwicklungen beinhalten Katalysatorbestandteile, Methoden diese zu präparieren und einzusetzen. In einem weiteren Patent [107] wird ein Prozess beschrieben, in dem C₁-C₄-Alkohole zunächst gebildet und anschließend in Methanol und höhere Alkohole getrennt werden. Das Methanol wird rückgeführt und teilweise wieder in Synthesegas umgewandelt.

In einem Patent von *Coskata Energy* [108,109] wird ein Prozess beschrieben, in dem Synthesegas durch Fermentation in Ethanol und andere flüssige Produkte umgewandelt wird. Das Synthesegas wird dabei mittels indirekter Vergasung von Biomasse gewonnen und mit verschiedenen Mikroorganismen vom Typ *Clostridium* in Kontakt gebracht. Die weitere Separation und Destillation des gebildeten Ethanols ist hier ebenfalls beschrieben.

Ineos Europe Limited [110] präsentierten ebenfalls ein Verfahren mit verschiedenen Fermentationsschritten um Ethanol aus Biomasse zu generieren. Im ersten Schritt passiert die Biomasse dabei eine anaerobe Fermentation unterhalb von pH 6 und einem Temperaturbereich zwischen 20 und 70 °C, wobei Essigsäure als Hauptprodukt entsteht. Parallel dazu wird ein vergasbares Rohmaterial in einem Vergasungsschritt in Synthesegas umgewandelt. Die Produkte aus den beiden Schritten werden anschließend vermischt und in einem weiteren Fermentationsschritt zu Ethanol umgesetzt. Dieser finale Fermentationsschritt nutzt ein anaerobes acetogenes Bakterium aus der Gruppe der *Clostridium ljungdahlii* und *Clostridium carboxydivorans*.

Eine Entwicklung des *International Financial Services LLC* [111] von 2009 zeigt einen Prozess, in welchem Biomasse in einem Steamreformer zu einem *Fuel Gas* reagiert. Dieses wird in einen Shiftreaktor und eine saure Gasaufbereitungszone geleitet um einen wasserstoffreichen Synthesegasstrom zu generieren. Dieser Strom wiederum passiert eine Gas-

turbine, welche mit einem Elektrogenerator verbunden ist. Nach der Herstellung von elektrischer Energie wird das Synthesegas dann über einem FT-Katalysator, der nicht näher beschrieben wird, in Methanol umgewandelt. Die Rückführung des Methanols in den Reaktor führt mit weiterem Synthesegas zu höheren Alkoholen.

BP P.L.C. meldete 2009 zwei Patente an, die sich mit Verfahren zur Herstellung von Ethanol aus kohlenstoffhaltigen Quellen befassen. In einem Fall [112] wird der Rohstoff zunächst in Synthesegas umgewandelt. Dieses wird dann zusammen mit Methylethanoat in eine alkoholbildende Einheit eingebracht um Methanol und Ethanol zu generieren. Methanol wird anschließend abgetrennt und mit CO in eine Carbonylierungseinheit geleitet um erneut Methylethanoat über einem Katalysator zu bilden, welches in die Alkoholeinheit zurückgeführt werden kann. Die eingesetzten Katalysatoren sind beschrieben als Mischungen verschiedener Edelmetalle oder Kupfer, Zink, Zirkonium und Mangan. Das zweite Patent [113] zeigt einen anderen Prozess zur Ethanolsynthese. Es beginnt wieder mit der Vergasung eines kohlenstoffhaltigen Rohstoffes zur Generierung von Synthesegas, welches im Anschluss über einem Kupferkatalysator in Methanol umgewandelt wird. Der nächste Schritt leitet das Methanol in eine Veretherungseinheit, um DME zu produzieren. DME reagiert dann über einem Katalysator in einer Carbonylierungseinheit mit CO zu Methylethanoat, welches in einem weiteren Reaktor mit Wasserstoff erneut über einem Kupferkatalysator zu Methanol und Ethanol umgesetzt werden kann. Das Methanol wird in den Prozess zurückgeführt. Die Veretherung und die Carbonylierung werden an sauren Katalysatoren, wie z.B. Zeolithen, Ionenaustauschern oder Silicoaluminophosphaten durchgeführt.

Pacific Renewable Fuels [114] beschrieb 2010 einen Prozess zur Herstellung von Ethanol in drei Stufen, der ähnlich wie diejenigen von *Wood-Land Chemicals Systems Inc.* [94] und *Range Fuels* [101] ist. Der erste Schritt ist die Bildung von Methanol über einem Katalysator, der Cu-Zn, Mo oder Fe und Alkaliadditive beinhaltet. Der zweite Schritt, in dem Methanol über einem Carbonylierungskatalysator, der Metalle aus der VIII Gruppe in Kombination mit Y oder La beinhaltet, mit Synthesegas reagiert und homologe Verbindungen bildet. Es ist nicht im Detail beschrieben welche Moleküle in diesem zweiten Schritt genau entstehen, aber die Anwesenheit eines Hydrierschrittes in der dritten Stufe, lässt darauf schließen, dass Essigsäure oder Acetate vorliegen.

5. Experimentelles

5.1 Verwendete Chemikalien

Zur Herstellung der Katalysatoren und für die Durchführung der Alkoholsynthese wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten Chemikalien verwendet.

Tabelle 1: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Stoff	Chem. Formel	Reinheit	Firma
Siliciumoxid (70-230 mesh)	SiO ₂	99.8%	ABCR
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	99.9%	Merck
Cobalt(II)nitrat Hexahydrat	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	98%	Sigma-Aldrich
Kupfer(II)nitrat Trihydrat	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	99.99%	Merck
Zink(II)nitrat Hexahydrat	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	99%	Sigma-Aldrich
Aluminium(III)nitrat Nonahydrat	Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	>98%	Fluka
Eisen(III)nitrat Nonahydrat	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	>98%	Lancaster
Natriumcarbonat, wasserfrei	Na ₂ CO ₃	>99.9%	Merck
Cobalt(II)chlorid Hexahydrat	CoCl ₂ •6H ₂ O	>98%	Aldrich
Kupfer(II)chlorid	CuCl ₂	>99%	Riedel-de-Haën
Zitronensäure	C ₆ H ₈ O ₇	>98%	Merck
N,N'-Ethylenbis(salicylimin)	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	98%	Alfa Aesar
Kupfer(II)acetat Monohydrat	Cu(C ₃ H ₃ O ₂) ₂ •H ₂ O	98%	Merck
Natriumborhydrid	NaBH ₄	>98%	Merck
Tetraethylorthosilikat	Si(OC ₂ H ₅) ₄	98%	Merck
Salzsäure	HCl _{aq}	37%	Merck
Flusssäure	HF _{aq}	40%	VWR
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	99.8%	Merck
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	99.8%	Merck
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	>99%	Sigma-Aldrich
Chloroform	CHCl ₃	99.8%	Sigma-Aldrich
Argon	Ar	6.0	Air Liquide
Wasserstoff	H ₂	5.0	Air Liquide
Argon/Kohlenmonoxid/Wasserstoff	Ar/CO/H ₂ (1/4.5/4.5)	3.0	Air Liquide

5.2 Verwendete Analytik

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Katalysatoren und des Produktgemisches der Alkoholsynthese verwendeten analytischen Methoden aufgeführt.

5.2.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Analyse (ICP-AES)

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Katalysatoren erfolgte durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES). Sie wurden mit dem Gerät Liberty 150 ICP-Emissionsspektrometers der Firma Varian durchgeführt. Das Plasma wurde mittels eines 40.68 MHz quarzgesteuerten Generators erzeugt, wobei Argon als Trägergas diente. Um die Proben aufzulösen, wurden sie in PP-Messkolben (100 ml) mit 2 ml Salzsäure (37%) versetzt und 24 h bei RT stehen gelassen. Anschließend wurde 1 ml Flusssäure (40%) zugeben und erneut 24 h bei RT stehen gelassen. Lösten sich die Proben nicht vollständig, wurden sie bei 45 °C im Ultraschallbad behandelt. Beinhalteten die Proben organische Bestandteilen, wurde anstelle von Flusssäure 1 ml Ethanol zugegeben, das Verfahren selbst blieb jedoch identisch.

5.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Zusammensetzung der Katalysatoren erfolgte in manchen Fällen ergänzend zu der erwähnten ICP-AES mittels RFA. Die RFA wurde mit dem Gerät S4 Pioneer der Firma Bruker AXS GmbH durchgeführt. Zur Detektion wurde ein Flußproportionalzähler und ein Szintillationszähler verwendet. Als Röntgenröhre diente ein AG Rh Röhre (Rhodiumanode) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 bis 60 kV bei einem Strom von 5 bis 150 mA. Die Datenerfassung und die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software SPECTRA^{plus}.

5.2.3 Rasterelektronenmikroskopie - Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Als weiterer Vergleich zur Bestimmung der Katalysatorzusammensetzung und zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit wurden REM-EDX-Messungen durchgeführt. Dabei kam ein FE-SEM DSM 982 Gemini Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeis AG zum Einsatz, welches mit einem INCA PentaFET-x3 mit Si(Li)-Detektor (zugehörige Softwareversion V 4.08) der Firma Oxford Instruments PLC gekoppelt wurde. Für das Elektronenmikroskop kam im Wesentlichen ein hochsensitiver „4-quadrant solid state backscattered electrons“ Detektor zum Einsatz.

5.2.4 BET-Bestimmung

Die Ermittlung der spezifischen Gesamtoberfläche (BET) erfolgte über eine 6-Punkt-BET-Messung mit N₂ ($p/p_0 = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$). Alle Messungen wurden mit dem Gerät Nova 2200 der Firma Quantachrome GmbH & Co. KG durchgeführt. Vor jeder Messung wurden die Proben bei 200 °C für 3 Stunden unter Vakuum getrocknet. Die Messungen wurden anschließend bei 77.4 K durchgeführt. Die Daten wurden mit der Software NovaWin (Version 10.0) der Firma Quantachrome GmbH & Co. KG ausgewertet.

5.2.5 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Katalysatoren wurden weiter mittels XRD-Messungen charakterisiert. Zum Einsatz kam ein X'PERT-PRO Diffraktometer der Firma PANalytical GmbH mit einer Cu-K α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, Generatoreinstellung: 40mA, 45 kV) Strahlungsquelle. Für die Auswertung stand das Programm X-Pert Highscore (Version 2.2.5) zur Verfügung.

5.2.6 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die TPR-Messungen wurden in einem Autochem HP2950 der Firma Micromeritics durchgeführt. Hierzu wurden ca. 115 mg der zu bestimmenden Probe in einem Quarzglasreaktor platziert und mit Quarzwolle fixiert. Die Proben wurden anschließend auf 200 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min gebracht. Die Proben wurden zur Trocknung für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und das System konstant mit 15 ml/min Ar gespült. Anschließend wurde das System im Fall von (**K01-K14**) auf 55 °C und bei allen anderen Proben auf 80 °C abgekühlt. Jetzt wurde ein Gesamtgasfluss von 15 ml/min mit einem Gasgemisch aus H₂/Ar mit dem Verhältnis 1/4 eingestellt. Nach dem Start der Messung wurde das System zunächst auf 140 °C mit einer Rate von 6 °C/min und anschließend mit einer Heizrate von 2 °C/min auf die jeweilige Endtemperatur (300-700 °C) gebracht. Der Wasserstoffverbrauch wurde dabei mittels Wärmeleitdetektor detektiert.

5.2.7 Infrarot- (IR) und UV-VIS-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Verbindungen mit organischen Liganden wurden neben den bereits erwähnten Methoden die IR- (KBr-Pressling) und UV-VIS-Spektroskopie (in Chloroform/Ethanol (6:1)) herangezogen. Dabei kamen ein FT-IR Spektrometer 660 der Firma Varian und ein UV-Spektrometer MCS 501 UV-NIR der Firma ZEISS zum Einsatz.

5.2.8 Gaschromatographie (GC)

Die Bestimmung der Reaktionsprodukte bei der Alkoholsynthese erfolgte mittels GC. Dabei wurden die flüssigen Katalyseprodukte in einem GC 6890 der Firma Agilent Technologies ausgestattet mit einer Rtx[®]-Wax (crossbond „Carbowax“ Polyethylenglycol) Säule (30 m • 0.25 mm • 0.5 mm) der Firma RESTEK und einem FID detektiert. Die gasförmigen Produkte wurden online in einem HP 5890 Series II (massenselektiver Detektor HP 5971A) der Firma Hewlett-Packard entweder mit einer Chrompack Säule (Molekularsieb 5 Å, 25 m • 0.32 mm • 0.45mm) oder einer ShinCarbon ST 100/120 NOC (MXT Tubing; 2 m • 0.53 mmID) Säule von RESTEK gemessen.

5.3 Verwendete Katalysatorvorstufen

Mit Hinblick auf stöchiometrische und thermodynamische Parameter (Kap. 3.2) ist die Synthese höherer Alkohole aus Synthesegas am effizientesten, wenn die verwendeten Katalysatoren bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und Drücken arbeiten [13]. Dies ist auch bei der Methanol-, Fischer-Tropsch- oder Ammoniaksynthese der Fall. Voraussetzung für effiziente Katalysatorsysteme ist, die Kombination von Hydrieraktivität mit der Fähigkeit eine CO-Bindungsspaltung vorzubereiten und weiter eine CO-Insertion in Metall-Kohlenstoff-Bindungen zu ermöglichen.

Im Rahmen einer vorangegangenen Diplomarbeit wurden verschiedene Katalysatorsysteme in der Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol und höheren Alkoholen in einem Batch-Autoklaven getestet. Dabei zeigten CuO/Co₃O₄/ZnO-Systeme die besten Ergebnisse. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorvorstufen und Herstellungsmethoden gibt Tabelle 2. Mit den Symbolen **K01-K40** werden die Katalysatorvorstufen nach dem Herstellungsverfahren und, mit Ausnahme von **K36**, anschließender Kalzinierung bezeichnet. Nach Reduktion mit Wasserstoff wird der eigentliche Katalysator erhalten (vgl. Kap. 5.7)

Tabelle 2: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorvorstufen.

Bezeichnung	Katalysatorvorstufe	Herstellungsverfahren
K01	CuO/ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K02	ZnCo ₂ O ₄ /SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K03	CuO/Co ₃ O ₄ /SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K04	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K05	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K06	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K07	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K08	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K09	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K10	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K11	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K12	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung

Fortsetzung Tabelle 2

Bezeichnung	Katalysatorvorstufe	Herstellungsverfahren
K13	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K14	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K15	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K16	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K17	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Sol-Gel-Verfahren
K18	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/Al ₂ O ₃	Fällungstitration
K19	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/Al ₂ O ₃	Fällungstitration
K20	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Hydrothermalsynthese
K21	CuO/Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K22	CuO/Fe ₂ O ₃ /ZnO/SiO ₂	Wässrige Imprägnierung
K23	CuO/Fe ₂ O ₃ /ZnO/SiO ₂	Sol-Gel-Verfahren
K24	CuO/Fe ₂ O ₃ /ZnO/Al ₂ O ₃	Fällungstitration
K25	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Incipient Wetness-Methode
K26	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Incipient Wetness-Methode
K27	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Incipient Wetness-Methode
K28	CuO/ZnCo ₂ O ₄ /SiO ₂	Incipient Wetness-Methode
K29	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Incipient Wetness-Methode
K30	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Incipient Wetness-Methode
K31	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/SiO ₂	Incipient Wetness-Methode
K32	CuO/Co ₃ O ₄ /SiO ₂	Incipient Wetness-Methode
K33	CuO/Co ₃ O ₄ /ZnO/K ₂ CO ₃ /SiO ₂	Incipient Wetness-Methode
K34	CuO/Co ₃ O ₄ /SiO ₂	Mechanisches Mischen
K35	CuO/Co ₃ O ₄ /CuCo ₂ O ₄ /SiO ₂	Sol-Gel-Verfahren
K36	[Cu(Salen)CoCl ₂]/SiO ₂	Hydrothermalsynthese
K37	CuCo ₂ O ₄ /SiO ₂	Hydrothermalsynthese
K38	CuO/Co ₃ O ₄ /CuCo ₂ O ₄ /SiO ₂	Hydrothermalsynthese
K39	CuO/Co ₃ O ₄ /SiO ₂	Hydrothermalsynthese
K40	CuO/Co ₃ O ₄ /CuCo ₂ O ₄ /SiO ₂	Hydrothermalsynthese

5.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AA) zur Synthese der Katalysatorvorstufen

5.4.1 Wässrige Imprägnierung (AA1)

Die einzelnen Komponenten werden in VE-Wasser gelöst und unter Rühren das jeweilige Trägermaterial zugegeben. Die Suspension aus Trägermaterial und Salzlösung wird dann unter starkem Rühren bei 120 °C über einen Zeitraum von vier Stunden langsam eingedampft. Anschließend wird das erhaltene Pulver 2 h bei 80 °C getrocknet und danach kalziniert. Je nach Katalysator werden die einzelnen Metallkomponenten in mehreren Stufen auf den Träger aufgebracht und zwischen den Stufen jeweils getrocknet und kalziniert. Temperaturprogramm für die entsprechende Kalzinierung ist wie folgt: 150 °C (1 ½ h), 260 °C (½ h), 370 °C (½ h), 480 °C (½ h), 590 °C (½ h).

5.4.2 Fällungstitration (AA2)

Die Nitrate der eingesetzten Metalle werden in 125 ml VE-Wasser gelöst und in einen Tropftrichter gegeben. Natriumcarbonat wird ebenfalls in 125 ml VE-Wasser gelöst und in einen zweiten Tropftrichter gegeben. In einem 1-Liter 2-Halskolben werden 250 ml VE-Wasser vorgelegt und unter Rühren (750 Umdrehungen/min) auf 65 °C erhitzt. Die beiden Salzlösungen werden gleichzeitig mit je 4 ml/min zugetropft (pH 7). Die erhaltene Suspension wird auf 80 °C erhitzt und 1 h gerührt. Die Suspension wird dann heiß filtriert und zweimal mit je 200 ml VE-Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird bei 80 °C über Nacht getrocknet und dann kalziniert (Temperaturprogramm: 150 °C (1 ½ h), 260 °C (½ h), 370 °C (½ h), 480 °C (½ h), 590 °C (½ h)).

5.4.3 Sol-Gel-Verfahren (AA3)

a) Die von Pires *et al.* beschriebene Synthese wurde in etwas abgewandelter Form durchgeführt [115]. Beim Einsatz von Metallnitrat werden diese in Ethanol gelöst und in einem 100 ml Polypropylengefäß vorgelegt. Unter Rühren wird Tetraethylorthosilikat (TEOS) zugegeben. Anschließend wird 8M Salzsäure zugegeben und 5 Minuten weiter gerührt. Das Gemisch wird 4 Tage bei RT im Abzug stehen gelassen. Der gebildete Feststoff wird anschließend kalziniert (Temperaturprogramm: 50 °C (24 h), 150 °C (8 h), 250 °C (18 h), 350 °C (8 h), 450 °C (16 h)).

b) Beim Einsatz von $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ als Edukt (Kap. 5.4.9), wird dieses mit TEOS in einem 100 ml PP-Becher versetzt und 10 min mit Ultraschall bearbeitet. Die Suspension wird anschließend mit Essigsäure versetzt, das Gemisch bis zur Erhärtung weiter gerührt und anschließend über Nacht im Abzug trocknen gelassen. Die Kalzinierung des erhaltenen Feststoffs findet mit dem folgenden Temperaturprogramm statt: Heizrampe 80 °C/h ; Endtemperatur 590 °C ; Haltezeit: 1 h.

5.4.4 Hydrothermalsynthese (AA4)

a) Beim Einsatz von Metallnitraten werden diese in Ethanol gelöst und in einem 400 ml Batch-Autoklaven mit Tefloneinsatz vorgelegt. Unter Rühren wird Tetraethylorthosilikat (TEOS) zugegeben. Anschließend wird 8M Salzsäure zugegeben und 5 Minuten weiter gerührt. Der Magnetrührer wird entfernt, der Autoklav verschlossen und das System auf 170 °C gebracht. Nach 2 Tagen wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und der erhaltene Feststoff kalziniert (Temperaturprogramm: 50 °C (24 h), 150 °C (8 h), 250 °C (18 h), 350 °C (8 h), 450 °C (16 h)).

b) Beim Einsatz von $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ als Edukt (Kap. 5.4.9), wird dieses mit TEOS in einem 100 ml Batch-Autoklaven mit Tefloneinsatz vorgelegt und 10 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wird der Suspension Essigsäure zugesetzt und der Autoklav verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird 24-64 h unter Rühren (400 Umdrehungen/min) bei der entsprechenden Reaktionstemperatur im Autoklaven belassen. Nach bringen auf RT wird der erhaltene Feststoff entweder direkt kalziniert oder zunächst die überschüssige Essigsäure im Vakuum abgezogen und anschließend kalziniert. Die Kalzinierung des erhaltenen Feststoffes findet mit dem folgenden Temperaturprogramm statt: Heizrampe 80 °C/h ; Endtemperatur 590 °C ; Haltezeit: 1 h.

5.4.5 Incipient Wetness-Methode (AA5)

a) Die löslichen Salze der zu imprägnierenden Metalle werden zusammen mit Zitronensäure in Wasser gelöst und anschließend mit einer Pipette auf SiO_2 gegeben. Die aufgegebene Flüssigkeitsmenge entspricht dabei dem Volumen der durch die Poren maximal aufnehmbaren Menge. Bei dem verwendeten SiO_2 entspricht das 1.5 ml/g . Anschließend wird für 2 h bei 80 °C getrocknet und mit dem jeweiligen Temperaturprogramm kalziniert. Überschreitet die Menge an Salzen das Lösungsvermögen der Wassermenge, so muss der Imprägnierungs- und der Trocknungsschritt mehrmals wiederholt werden. Je nach Ka-

talysator werden die einzelnen Metallkomponenten nacheinander auf den Träger aufgebracht und dazwischen jeweils kalziniert (Temperaturprogramm: Heizrampe 160 °C/h; Endtemperatur: 590 °C; Haltezeit: ½ h).

b) Co-Nanopartikel [116] werden in Toluol suspendiert und die kolloidale Lösung in mehreren Schritten auf die gleiche Art wie in a) beschrieben auf SiO₂ aufgebracht und anschließend kalziniert. Diese oxidische Vorstufe dient als Edukt für die weitere Synthese, die wie in a) beschrieben durchgeführt wird.

c) Cu/Co-Partikel (Kap. 5.4.7) werden direkt nach deren Synthese noch in der Reaktionslösung suspendiert und unter Argonatmosphäre wie in a) beschrieben auf SiO₂ aufgebracht. Ist die vom Porenvolumen des Trägers maximal aufnehmbare Flüssigkeitsmenge erreicht, wird die Flüssigkeit mittels Vakuum abgezogen und nicht getempert. Diese Schritte werden wiederholt bis die gesamte Suspension auf dem Träger ist. Die so erhaltene Katalysatorvorstufe wird anschließend zweimal mit je 50 ml VE-Wasser ebenfalls unter einer Argonatmosphäre gewaschen und wieder im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird an Luft kalziniert (Temperaturprogramm: Rampe: 200 °C/h; Endtemperatur: 400 °C; Haltezeit: 4 h).

5.4.6 Mechanisches Mischen (AA6)

Die jeweiligen Ausgangsmaterialien und die entsprechenden Trägermaterialien werden in einem Mörser zusammengegeben und mit wenig Druck vermischt, bis ein augenscheinlich homogenes Pulver entsteht. Anschließend wird das Pulver bei 80 °C für 2 h getrocknet und im Anschluss kalziniert. Temperaturprogramm: Rampe 160 °C/h; Endtemperatur 590 °C; Haltezeit: 1 h.

5.4.7 Synthese von Cu/Co-Partikeln

Die Synthese wird unter einer Argonatmosphäre und mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. CoCl₂•6H₂O wird vor der Verwendung bei 180 °C für 3 h getrocknet. 3.75 mmol CoCl₂ und 3.75 mmol CuCl₂ werden unter Rückfluss in 420 ml Ethanol/THF (1:20) bei 90 °C gelöst. 20 mmol NaBH₄ werden in 80 ml Ethanol gelöst und vorgelegt. Die Lösung der Chloride wird anschließend langsam bei RT mit 2 ml/min unter starkem Rühren zuge tropft und über Nacht rühren gelassen. Das Reaktionsgemisch wird mittels Vakuum bis auf 20 ml eingeeengt und in dieser Form wie in Kap. 5.4.5 c) beschrieben weiter verarbeitet.

5.4.8 Synthese von [Cu(Salen)]

Die von Ribeiro da Silva *et al.* beschriebene Synthese wurde in etwas abgewandelter Form durchgeführt [117]. In einem 500 ml 3-Halskolben werden 25 mmol N,N'-Ethylenbis(salicylimin) (*Salen*) bei 90 °C in 100 ml Ethanol unter Rückfluss gelöst. 25 mmol Kupfer(II)acetat werden bei RT in 150 ml Ethanol gelöst und über einen Tropftrichter mit 5 ml/min zu der vorgelegten Lösung bei 90 °C unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 h bei 90 °C gerührt und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Das entstandene [Cu(Salen)] wird als grüner kristalliner Feststoff mittels Filtration erhalten, viermal mit je 50 ml kaltem Ethanol gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet. Man erhält 24 mmol [Cu(Salen)] als grünes kristallines Pulver.

Die Charakterisierung des [Cu(Salen)] erfolgte durch RFA-, EDX-, UV-Vis und IR-Messungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 3: Ergebnisse der RFA- und EDX-Messungen von [Cu(Salen)].

Methode	berechnet (Gew.%) [118]				gefunden (Gew.%)			
RFA	Cu				Cu			
	19				28			
EDX	C	N	O	Cu	C	N	O	Cu
	58	8	10	19	58	5	13	18

Tabelle 4: Ergebnisse der UV-Vis und IR-Messungen von [Cu(Salen)].

Methode	Literatur (cm⁻¹)				gemessen (cm⁻¹)			
UV-Vis [119]	CT-region		LF Region		CT-region		LF Region	
	41000	35000	25000	17700	40500	36100	27000	17500
IR [119]	1647(s); 1630(s); 1598(m), 1580(sh); 1540(sh); 1532(s); 1522(sh); 1469(m); 1449(s); 1391(w); 1338(m); 1307(m); 1248(sh); 1236(w); 1214(sh); 1190(s), 1141(s); 1126(m); 1084(w) 1053(m); 1025(m); 980(m); 953; 933(m); 904(m); 860(m); 852(sh); 788(sh); 752,749(s); 740(sh); 732(s)				1648(s); 1630(s); 1598(m); 1540(sh); 1531(s); 1525(sh); 1468(m); 1459(s); 1388(w); 1335(m); 1303(m); 1248(sh); 1214(sh); 1191(s); 1141(s); 1126(s); 1087(w); 1052(m); 1027(m); 979(m); 955; 907(m); 860(m); 852(sh); 751,749(s); 734(s)			
[118]	$\nu(\text{C-O}) = 1528(\text{vs})$				$\nu(\text{C-O}) = 1525(\text{vs})$			

5.4.9 Synthese von $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$

Die von Kato [118] und Gutierrez [120] beschriebenen Synthesen wurden in abgewandelter Form durchgeführt. Es wird unter einer Argonatmosphäre und mit trockenen Lösungsmitteln gearbeitet. Das verwendete $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird zunächst durch Behandlung bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ über 3 h getrocknet. 1.5 mmol $[\text{Cu}(\text{Salen})]$ werden in einem Gemisch aus 130 ml Chloroform und 20 ml Ethanol bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rückfluss gelöst. Die erhaltene violette Lösung wird auf RT abgekühlt. 1.5 mmol CoCl_2 werden in 5 ml Ethanol gelöst und über eine Spritze zu der vorgelegten Lösung langsam zugegeben. Es bildet sich ein violettes Pulver als Niederschlag. Die Suspension wird weitere 2 h bei RT gerührt. Der Niederschlag wird filtriert und 3 mal mit je 50 ml Chloroform/Ethanol (6:1) gewaschen. Das Pulver wird anschließend unter Hochvakuum getrocknet. Man erhält 1.275 mmol $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ als grau-violettes Pulver.

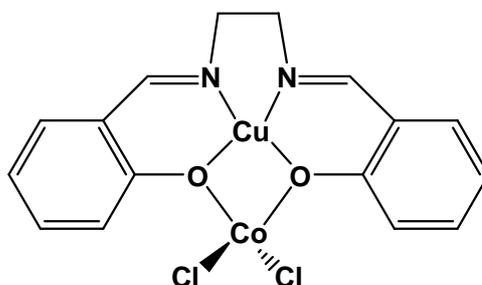


Abbildung 10: $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ -Komplex [120]

Die Charakterisierung des $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ erfolgte durch RFA-, EDX-, ICP-AES- und IR-Messungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 5: Ergebnisse der RFA-, EDX-, und ICP-AES-Messungen von $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$.

Methode	berechnet (Gew.%)						gefunden (Gew.%)					
	Cu		Co				Cu		Co			
RFA	14		15				19		17			
EDX	C	N	O	Cu	Co	Cl	C	N	O	Cu	Co	Cl
	40	6	9	14	15	14	49	6	8	12	10	16
ICP-AES	Cu		Co				Cu		Co			
	14		15				14		13			

Tabelle 6: Ergebnisse der IR-Messungen von $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$.

Methode	Literatur (cm^{-1})	gemessen (cm^{-1})
IR [120]	2921(w); 2858(w); 1630(vs); 1600(vs); 1554(m); 1474(m); 1443(s); 1395(m); 1335(m); 1281(s); 1256(m); 1210(m); 1197(w); 1157(m); 1132(m); 1086(w), 1055(w); 1038(w); 988(w); 903(m); 791(w); 769(s); 653(w); 619(w); 605(w); 591(w); 572(w); 544(w); 465(w); 440(w); 410(w)	2928(w); 1629(vs); 1598(vs); 1553(s); 1474(m); 1442(s); 1394(m); 1335(m); 1280(s); 1255(m); 1210(m); 1197(w); 1156(m); 1131(m); 1086(w); 1061(w); 1040(w); 990(w); 903(m); 791(m); 768(s); 656(w); 616(w); 604(w); 593(w); 573(w); 549(w); 465(w); 404(w)
[118]	$\nu(\text{C-O}) = 1550(\text{s})$	$\nu(\text{C-O}) = 1553(\text{s})$

5.5 Synthese und Charakterisierung der Katalysatorvorstufen

5.5.1 Katalysatorvorstufen K01-K16 und K21-K22

K01-K16 und K21-K22 wurden mittels wässriger Imprägnierung und anschließender Kalzinierung hergestellt (AA1 - Kap. 5.4.1). Tabelle 7 zeigt die entsprechenden Einwaagen.

Tabelle 7: Einwaage und Imprägnierreihenfolge für K01-K16 und K21-K22.

Bezeichnung	Komponente	Einwaage			
K01	SiO ₂	7.9 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	7.12 g	Cu	Co	Zn
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	16.3 g	2.	-	1.
	VE-Wasser	Je 100 ml	Endprodukt: 14.54 g schwarzes Pulver		
K02	SiO ₂	2.18 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.75 g	Cu	Co	Zn
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	4.5 g	-	2.	1.
	VE-Wasser	Je 40 ml	Endprodukt: 3.63 g schwarzes Pulver		
K03	SiO ₂	2.18 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	1.75 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.0 g	1.	2.	-
	VE-Wasser	Je 40 ml	Endprodukt: 3.07 g schwarzes Pulver		
K04	SiO ₂	0.81 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.73 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	0.34 g	2.	3.	1.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.68 g	Endprodukt: 1.53 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K05	SiO ₂	4.35 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	3.92 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	3.63 g	2.	3.	1.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	8.97 g	Endprodukt: 8.95 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K06	SiO ₂	0.81 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.73 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	0.68 g	2.	3.	1.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.68 g	Endprodukt: 1.63 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			

Fortsetzung Tabelle 7

Bezeichnung	Komponente	Einwaage			
K07	SiO ₂	0.81 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.73 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.36 g	2.	3.	1.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.68 g	Endprodukt: 1.78 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K08	SiO ₂	1.2 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.45 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.03 g	3.	2.	1.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.48 g	Endprodukt: 2.23 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K09	SiO ₂	2.18 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	2.0 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.0 g	3.	2.	1.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	4.3 g	Endprodukt: 3.9 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K10	SiO ₂	1.2 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	1.8 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.03 g	3.	2.	1.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.48 g	Endprodukt: 2.55 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K11	SiO ₂	1.2 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	3.6 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.03 g	3.	2.	1.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.48 g	Endprodukt: 3.13 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K12	SiO ₂	1.2 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	1.05 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.0 g	2.	1.	3.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.24 g	Endprodukt: 2.23 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			

Fortsetzung Tabelle 7

Bezeichnung	Komponente	Einwaage			
K13	SiO ₂	1.2 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	1.05 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.0 g	2.	1.	3.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.48 g	Endprodukt: 2.6 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K14	SiO ₂	1.2 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	1.05 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.0 g	2.	1.	3.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	3.72 g	Endprodukt: 2.98 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K15	SiO ₂	1.4 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	1.28 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.13 g	2.	3.	1.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.9 g	Endprodukt: 2.8 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			
K16	SiO ₂	5.3 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	2.4 g	Cu	Co	Zn
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	4.5 g	2.	1.	3.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	9.0 g	Endprodukt: 11.3 g schwarzes Pulver		
	VE-Wasser	Je 60 ml			
K21	SiO ₂	2.54 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	2.4 g	Cu	Fe	Zn
	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	2.83 g	1.	2.	-
	VE-Wasser	Je 40 ml	Endprodukt: 3.77 g schwarzes Pulver		
K22	SiO ₂	2.54 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	2.4 g	Cu	Fe	Zn
	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	2.83 g	1.	2.	3.
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.08 g	Endprodukt: 4.32 g braunes Pulver		
	VE-Wasser	Je 40 ml			

Die Charakterisierung der Katalysatorvorstufen **K01-16** und **K21-K22** erfolgte durch ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen. Die Ergebnisse hiervon sind in Tabelle 8 aufgeführt. Der Träger SiO₂ ist in den Röntgendiffraktogrammen als breites Signal (10-30°) zu sehen, was auf seine amorphe Struktur hinweist.

Tabelle 8: Ergebnisse der ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von **K01-K16** und **K21-K22**; Angaben der ICP-AES beziehen sich auf den auf den oxidischen Precursor.

Bezeichnung	BET (m ² /g)	ICP-AES (Gew.%)				XRD-Phase	Ref.code
K01	115	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		26	13	-	23	ZnO	00-036-1451
K02	137	Si	Cu	Co	Zn	ZnCo ₂ O ₄	00-023-1390
		25	-	9	26		
K03	224	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		28	17	11	-	Co ₃ O ₄	01-080-1535
K04	96	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		24	14	5	24	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K05	117	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		21	11	8	20	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K06	99	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		21	11	10	21	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K07	100	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		20	11	14	18	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K08	122	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		23	5	9	23	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K09	84	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		21	13	8	19	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K10	72	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		19	19	8	19	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451

Fortsetzung Tabelle 8

Bezeichnung	BET (m ² /g)	ICP-AES (Gew.%)				XRD-Phase	Ref.code
K11	54	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-080-0076
		17	32	7	17	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K12	157	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		26	12	10	12	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K13	116	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		23	10	9	20	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K14	85	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		21	9	8	28	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K15	103	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		19	12	8	20	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K16	128	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-089-5898
		26	6	10	17	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451
K21	273	Si	Cu	Fe	Zn	CuO	01-080-0076
		28	15	10	-	Fe ₂ O ₃	00-033-0664
K22	186	Si	Cu	Fe	Zn	CuO	01-080-0076
		26	13	8	10	Fe ₂ O ₃	00-033-0664
						ZnO	00-036-1451

5.5.2 Katalysatorvorstufen K18-K19 und K24

Zur Herstellung der Katalysatorvorstufen **K18-K19** und **K24** wurde die Methodik der Fällungstitration genutzt und die Systeme anschließend kalziniert (AA2 - Kap. 5.4.2). Die jeweiligen Einwaagen sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Einwaage für die Katalysatorsysteme **K18-K19** und **K24**.

Bezeichnung	Komponente	Einwaage	Bemerkungen
K18	Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	9.4 g	Fällungsprodukt: hellblau
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	2.4 g	
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	3.17 g	Endprodukt: 4.56 g schwarzer Feststoff
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	5.61 g	
	Na ₂ CO ₃	7.65 g	
K19	Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	9.4 g	Fällungsprodukt: violett
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	1.6 g	
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	4.0 g	Endprodukt: 5.14 g schwarzer Feststoff
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	5.61 g	
	Na ₂ CO ₃	7.65 g	
K24	Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	9.4 g	Fällungsprodukt: braun
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	1.6 g	
	Fe(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	5.55 g	Endprodukt: 5.45 g braunes Pulver
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	5.61 g	
	Na ₂ CO ₃	12.15 g	

Die Charakterisierung der Katalysatorvorstufen **K18-K19** und **K24** erfolgte durch EDX-, ICP- AES-, BET- und XRD-Messungen. Die Ergebnisse hiervon sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Ergebnisse der EDX-, ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von **K18-K19** und **K24**; Angaben von EDX und ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.

Bez.	BET (m ² /g)	EDX (Gew.%)				ICP-AES (Gew.%)				XRD-Phase	Ref.code	
		Al	Cu	Co	Zn	Al	Cu	Co	Zn			
K18	137									Al ₂ O ₃	00-047-1292	
		13	15	10	29	14	13	8	23	ZnCo ₂ O ₄	00-023-1390	
											CuAl ₂ O ₄	00-033-0448
											ZnAl ₂ O ₄	00-005-0669

Fortsetzung Tabelle 10

Bez.	BET (m ² /g)	EDX (Gew.%)				ICP-AES (Gew.%)				XRD-Phase	Ref.code
K19	79	Al	Cu	Co	Zn	Al	Cu	Co	Zn	Al ₂ O ₃	00-047-1292
		12	9	15	29	13	8	12	21	ZnCo ₂ O ₄	00-023-1390
										CuAl ₂ O ₄	00-033-0448
										ZnAl ₂ O ₄	00-005-0669
K24	102	Al	Cu	Fe	Zn	Al	Cu	Fe	Zn	Al ₂ O ₃	00-047-1292
		12	9	17	27	12	7	13	22	ZnAl ₂ O ₄	00-005-0669
										CuAl ₂ O ₄	00-033-0448
										FeAl ₂ O ₄	00-034-0192

5.5.3 Katalysatorvorstufen K17 und K23

Die Katalysatorvorstufen **K17** und **K23** wurden mittels einer Variante des Sol-Gel-Verfahrens und anschließender Kalzinierung hergestellt (AA3 a) - Kap. 5.4.3). Die jeweiligen Einwaagen sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Einwaage für **K17** und **K23**.

Bezeichnung	Komponente	Einwaage	Bemerkungen
K17	TEOS	10.2 g	Produkt nach Gelprozess: violett
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	2.4 g	
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.5 g	Endprodukt: 5.37 g schwarzer Feststoff
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.05 g	
	8M Salzsäure	2.25 ml	
K23	TEOS	10.2 g	Produkt nach Gelprozess: dunkelgrün
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	2.4 g	
	Fe(NO ₃) ₃ •6H ₂ O	3.43 g	Endprodukt: 5.27 g braunes Pulver
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.05 g	
	8M Salzsäure	2.25 ml	

Die Charakterisierung der Katalysatorvorstufen **K17** und **K23** erfolgte durch EDX-, ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen. Die Ergebnisse hiervon sind in Tabelle 12 aufgeführt. SiO₂ ist in den Röntgendiffraktogrammen als breites Signal (10-30°) zu sehen, was auf seine amorphe Struktur hinweist.

Tabelle 12: Ergebnisse der EDX-, ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von **K17** und **K23**; Angaben von EDX und ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.

Bez.	BET (m ² /g)	EDX (Gew.%)				ICP-AES (Gew.%)				XRD-Phase	Ref.code
		Si	Cu	Co	Zn	Si	Cu	Co	Zn		
K17	128	Si	Cu	Co	Zn	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-080-0076
		23	16	10	10	25	11	9	25	ZnCo ₂ O ₄	00-023-1390
K23	293	Si	Cu	Fe	Zn	Si	Cu	Fe	Zn	CuO	01-080-0076
		25	13	9	8	19	9	7	6	ZnO	00-036-1451
										Fe ₂ O ₃	01-073-2234

5.5.4 Katalysatorvorstufe K20

Die Katalysatorvorstufe **K20** wurde mittels einer Variante der Hydrothermalsynthese und anschließender Kalzinierung hergestellt (AA4 a) - Kap. 5.4.4). Die entsprechende Einwaage ist in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Einwaage für **K20**.

Bezeichnung	Komponente	Einwaage	Bemerkungen
K20	TEOS	10.2 g	Produkt nach Gelprozess: rötlicher Feststoff
	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	2.4 g	
	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.5 g	Teil des Cu(NO ₃) ₂ noch in Lösung
	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.05 g	Endprodukt:
	8M Salzsäure	2.25 ml	4.29 g braunes Pulver

Die Charakterisierung von **K20** erfolgte durch EDX-, ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen. Die Ergebnisse hiervon sind in Tabelle 14 aufgeführt. SiO₂ ist in den Röntgendiffraktogrammen als breites Signal (10-30°) zu sehen.

Tabelle 14: Ergebnisse der EDX-, ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von **K20**; Angaben von EDX und ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.

Bez.	BET (m ² /g)	EDX (Gew.%)				ICP-AES (Gew.%)				XRD-Phase	Ref.code
		Si	Cu	Co	Zn	Si	Cu	Co	Zn		
K20	567	Si	Cu	Co	Zn	Si	Cu	Co	Zn	CuO	01-080-0076
		28	2	14	11	28	2	11	9	ZnO	00-036-1451
										Co ₃ O ₄	01-080-1535
										ZnCo ₂ O ₄	00-023-1390
										Zn ₂ Si ₂ O ₅	00-014-0653

5.5.5 Katalysatorvorstufen K25-K33

Die Katalysatorvorstufen **K25-K33** wurden mittels Incipient Wetness-Methode und anschließender Kalzinierung synthetisiert (AA5 a-c) - Kap. 5.4.5). Die entsprechenden Einwaagen und Imprägnierreihenfolgen sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Einwaage und Imprägnierreihenfolge für **K25-K33**.

Bez.	Methode	Komponente	Einwaage			
K25	AA5 a)	SiO ₂	2.5 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
		Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.845 g			
		Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.137 g	2.	1.	3.
		Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.995 g	Endprodukt:		
		Zitronensäure	Je 0.5 g	4.084 g schwarzes Pulver		
K26	AA5 a)	SiO ₂	2.5 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
		Cu(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	0.845 g			
		Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.137 g	2.	1.	3.
		Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.995 g	Endprodukt:		
				4.199 g schwarzes Pulver		
K27	AA5 a)	SiO ₂	2.5 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
		Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.845 g			
		Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.137 g	1.	2.	3.
		Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.995 g	Endprodukt:		
		Zitronensäure	Je 0.5 g	3.913 g schwarzes Pulver		
K28	AA5 a)	SiO ₂	2.5 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
		Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.845 g			
		Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.137 g	1.	1.	1.
		Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.995 g	Endprodukt:		
		Zitronensäure	Je 0.5 g	4.125 g schwarzes Pulver		
K29	AA5 a)	SiO ₂	2.5 g	Reihenfolge der Imprägnierung		
		Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	2.25 g			
		Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.67 g	2.	3.	1.
		Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	5.149 g	Endprodukt:		
		Zitronensäure	Je 0.5 g	5.04 g schwarzes Pulver		

Fortsetzung Tabelle 15

Bez.	Methode	Komponente	Einwaage				
K30	AA5 a)	SiO ₂	2.5 g	Reihenfolge der Imprägnierung			
		Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.845 g				
		Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.137 g	2.	3.	1.	
		Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	2.995 g	Endprodukt:			
		Zitronensäure	Je 0.5 g	4.14 g schwarzes Pulver			
K31	AA5 b)	Co _{10 Gew.%} -SiO ₂	1.1 g	Reihenfolge der Imprägnierung			
		Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.342 g	Cu	Co	Zn	
		Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.2 g	2.	1.	3.	
				Endprodukt:			
				1.38 g schwarzes Pulver			
K32	AA5 c)	SiO ₂	2.0 g	Bemerkungen			
		CuCl ₂	0.5 g	Produkt vor der Kalzinierung:			
		CoCl ₂	0.48 g	schwarz-dunkelgrünes Pulver			
		NaBH ₄	1.0 g	Endprodukt:			
				2.3 g schwarzes Pulver			
K33	AA5 a)	SiO ₂	0.75 g	Reihenfolge der Imprägnierung			
		Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	0.675 g	Cu	Co	Zn	K
		Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	0.49 g	2.	3.	1.	4.
		Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	1.49 g	Endprodukt:			
		K ₂ CO ₃	0.35 g	1.74 g schwarzes Pulver			
		Zitronensäure	Je 0.5 g				

Die Charakterisierung der Katalysatorvorstufen **K25-K33** erfolgte durch ICP- AES-, BET- und XRD-Messungen. Die Ergebnisse hiervon sind in Tabelle 16 aufgeführt. Der Träger SiO₂ ist in den Röntgendiffraktogrammen als breites Signal (10-30°) zu sehen, was auf seine amorphe Struktur hinweist.

Tabelle 16: Ergebnisse der ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von **K25-K33**; Angaben der ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.

Bezeichnung	BET (m ² /g)	ICP-AES (Gew.%)				XRD-Phase	Ref.code
		Si	Cu	Co	Zn		
K25	221					CuO	01-089-5898
		28	5	10	16	Co ₃ O ₄	01-080-1535
						ZnO	00-036-1451

Fortsetzung Tabelle 16

Bezeichnung	BET (m ² /g)	ICP-AES (Gew.%)					XRD-Phase	Ref.code
K26	190	Si	Cu	Co	Zn		CuO	01-089-5898
		28	5	10	16		Co ₃ O ₄	01-080-1535
							ZnO	00-036-1451
K27	244	Si	Cu	Co	Zn		CuO	01-089-5898
		28	5	10	16		Co ₃ O ₄	01-080-1535
							ZnO	00-036-1451
K28	193	Si	Cu	Co	Zn		CuO	01-089-5898
		28	5	10	16		ZnCo ₂ O ₄	00-023-1390
K29	90	Si	Cu	Co	Zn		CuO	01-089-5898
		23	12	7	22		Co ₃ O ₄	01-080-1535
							ZnO	00-036-1451
K30	210	Si	Cu	Co	Zn		CuO	01-089-5898
		28	5	10	16		Co ₃ O ₄	01-080-1535
							ZnO	00-036-1451
							ZnCo ₂ O ₄	00-023-1390
K31	176	Si	Cu	Co	Zn		CuO	01-089-5898
		30	6	6	17		Co ₃ O ₄	01-080-1535
							ZnO	00-036-1474
K32	368	Si	Cu	Co	Zn		CuO	01-089-5898
		35	6	6	-		Co ₃ O ₄	01-080-1535
K33	31	Si	Cu	Co	Zn	K	CuO	01-089-5898
		18	10	6	18	12	Co ₃ O ₄	01-080-1535
							ZnO	00-036-1451
							ZnCo ₂ O ₄	00-023-1390
							K ₂ CO ₃	00-001-1001

5.5.6 Katalysatorvorstufen K34-K40

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Katalysatorvorstufen **K34-K40** wurde der Komplex $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ verwendet (Kap. 5.4.9). Die jeweiligen Einwaagen und Synthesebedingungen sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Einwaage und Synthesebedingungen für die Katalysatorsysteme **K34-K40**.

Bez.	Methode	Komponente	Einwaage	Bemerkungen
K34	AA6 (Kap. 5.4.6)	SiO ₂	2.0 g	1.2 g des rosa Pulvers werden nach der Mischung kalziniert
		$[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$	0.375 g	
				Endprodukt: 1.06 g schwarzes Pulver
K35	AA3 b) (Kap. 5.4.3)	TEOS	7.57 g	2.5 g des violetten Feststoffs werden nach dem Gelieren kalziniert
		$[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$	1.0 g	
		Essigsäure	8 ml	
				Endprodukt: 1.58 g schwarzer Feststoff
K36	AA4 b) (Kap. 5.4.4) T: 120 °C kein Kalzinieren 48 h	TEOS	7.75 g	Essigsäure nach Autoklav im Vakuum entfernt
		$[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$	1.0 g	
		Essigsäure	8 ml	Endprodukt: 3.38 g violetter Feststoff
K37	AA4 b) (Kap. 5.4.4) T: 120 °C 48 h	TEOS	7.57 g	Essigsäure nach Autoklav im Vakuum entfernt
		$[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$	1.0 g	
		Essigsäure	8 ml	2.4 g des violetten Feststoffs werden kalziniert
				Endprodukt: 1.66 g grauer Feststoff
K38	AA4 b) (Kap. 5.4.4) T: 170 °C 24 h	TEOS	7.57 g	Essigsäure nach Autoklav im Vakuum entfernt
		$[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$	1.0 g	
		Essigsäure	8 ml	Produkt nach Gelprozess: dunkelbraun
				Endprodukt: 2.15 g schwarzer Feststoff

Fortsetzung Tabelle 17

Bez.	Methode	Komponente	Einwaage	Bemerkungen
K39	AA4 b) (Kap. 5.4.4) T: 170 °C 64 h	TEOS	7.57 g	Essigsäure nach Autoklav nicht entfernt Produkt nach Gelprozess: dunkelbraun Endprodukt: 2.05 g schwarzer Feststoff
		[Cu(Salen)CoCl ₂]	1.0 g	
		Essigsäure	8 ml	
K40	AA4 b) (Kap. 5.4.4) T: 170 °C 24 h	TEOS	7.57 g	Essigsäure nach Autoklav nicht entfernt Produkt nach Gelprozess: dunkelbraun Endprodukt: 2.43 g schwarzer Feststoff
		[Cu(Salen)CoCl ₂]	1.0 g	
		Essigsäure	8 ml	

Die Charakterisierung der Katalysatorvorstufen **K34-K40** erfolgte durch ICP- AES-, BET- und XRD-Messungen. Die Ergebnisse hiervon sind in Tabelle 18 aufgeführt. SiO₂ ist in den Röntgendiffraktogrammen als breites Signal (10-30°) zu sehen, was auf seine amorphe Struktur hinweist.

Tabelle 18: Ergebnisse der ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von **K34-K40**; Angaben der ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.

Bezeichnung	BET (m ² /g)	ICP-AES (Gew.%)	XRD-Phase	Ref.code
K34	472	Si Cu Co	CuO	01-089-5898
		43 11 11	Co ₃ O ₄	01-080-1535
K35	4	Si Cu Co	CuO	01-089-5898
		30 5 5	Co ₃ O ₄	01-080-1535
			CuCo ₂ O ₄	00-001-1155
K36	351	Si Cu Co	[Cu(Salen)CoCl ₂]	
		21 3 3		
K37	413	Si Cu Co	CuCo ₂ O ₄	00-001-1155
		33 4 4		

Fortsetzung Tabelle 18

Bezeichnung	BET (m ² /g)	ICP-AES (Gew.%)	XRD-Phase	Ref.code
K38	608	Si Cu Co	CuO	01-089-5898
		38 4 4	Co ₃ O ₄	01-080-1535
			CuCo ₂ O ₄	00-001-1155
K39	615	Si Cu Co	CuO	01-089-5898
		35 4 4	Co ₃ O ₄	01-080-1535
K40	554	Si Cu Co	CuO	01-089-5898
		34 4 4	Co ₃ O ₄	01-080-1535
			CuCo ₂ O ₄	00-001-1155

5.6 Versuchsapparatur zur Bestimmung der Katalysatoraktivität

Im Rahmen der Arbeit wurde eine kontinuierlich betriebene Laboranlage aufgebaut, in welcher die Reaktionsbedingungen zur Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas eingestellt werden können (Abbildung 11-12).



Abbildung 11: Laboranlage und Festbettreaktor zur Bestimmung der Katalysatoraktivität in der Umsetzung von Synthesegas.

Mit dieser Apparatur ist eine Reaktionsführung bei Drücken bis 150 bar und Temperaturen bis 350 °C möglich. Der maximal mögliche Gesamtgasfluss beträgt 400 ml_N/min. Für die Verfahrensentwicklung der Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol und höheren Alkoholen wurde ein Rohrreaktor aus Edelstahl mit einem Innenvolumen von 2.8 cm³ (Radius = 0.33 cm; Höhe = 8.1 cm) ausgewählt. Er selbst zeigt bei den gewählten Reaktionsbedin-

gungen keine katalytische Wirkung. Der Einsatz von Verschraubungen der Firma SITEC im Reaktorbereich ermöglicht einen schnellen Wechsel der Katalysatoren und erleichtert somit ein Katalysator-Screening. Der Reaktor wird mit sechs Heizpatronen (Firma HORST GmbH; $P = je\ 100\ W$), die in einem angepassten Aluminiumblock eingebracht sind, geheizt. Die Leitungen zwischen Reaktor und Kühlfallen werden mit einer Heizschnur (Firma HORST GmbH) temperiert.

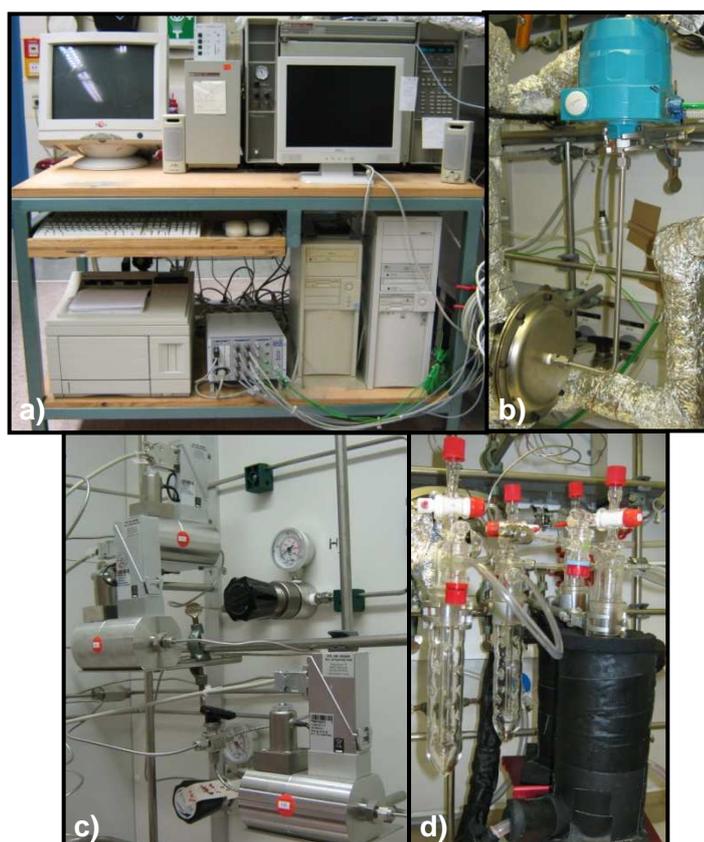


Abbildung 12: Steuerung (a), Druckhaltung (b), MFC's (c) und Kühlfallen (d) der Laboranlage zur Bestimmung der Katalysatoraktivität in der Umsetzung von Synthesegas.

Die Apparatur bietet die Möglichkeit verschiedene Gase parallel in den Reaktor einzuspeisen. Für die Gasdosierung stehen drei Massendurchflussregler (Mass flow controller, MFC, Firma Bronkhorst High-Tech B.V.) zur Verfügung (Abbildung 12c). Der Druck in der Anlage wird mit einem elektronischen Druckhaltesystem (Firma TESCOM Europe GmbH & Co. KG) reguliert (Abbildung 12b). Die Regelung sowie die Datenerfassung des Prozesses erfolgt mit einer LAB-box (Firma HITec Zang), der entsprechenden Software LAB-Visio und einem PC (Abbildung 12a). Vor dem Reaktor und nach den Kühlfallen kann ein Teil

des Gasstromes entnommen werden, um diesen mit einem Gaschromatographen (5890, Firma Hewlett-Packard) quantitativ zu analysieren. Nachdem der Produktgasstrom auf Normaldruck gebracht wurde, wird er durch ein Kühlfallensystem ($T = -18\text{ °C}$) geleitet, um so die flüssigen Produkte zu kondensieren (Abbildung 12d). Diese werden in einem separaten Gaschromatographen (6890, Firma Firma Agilent Technologies) quantifiziert. Abbildung 13 zeigt ein Fließbild der Laboranlage.

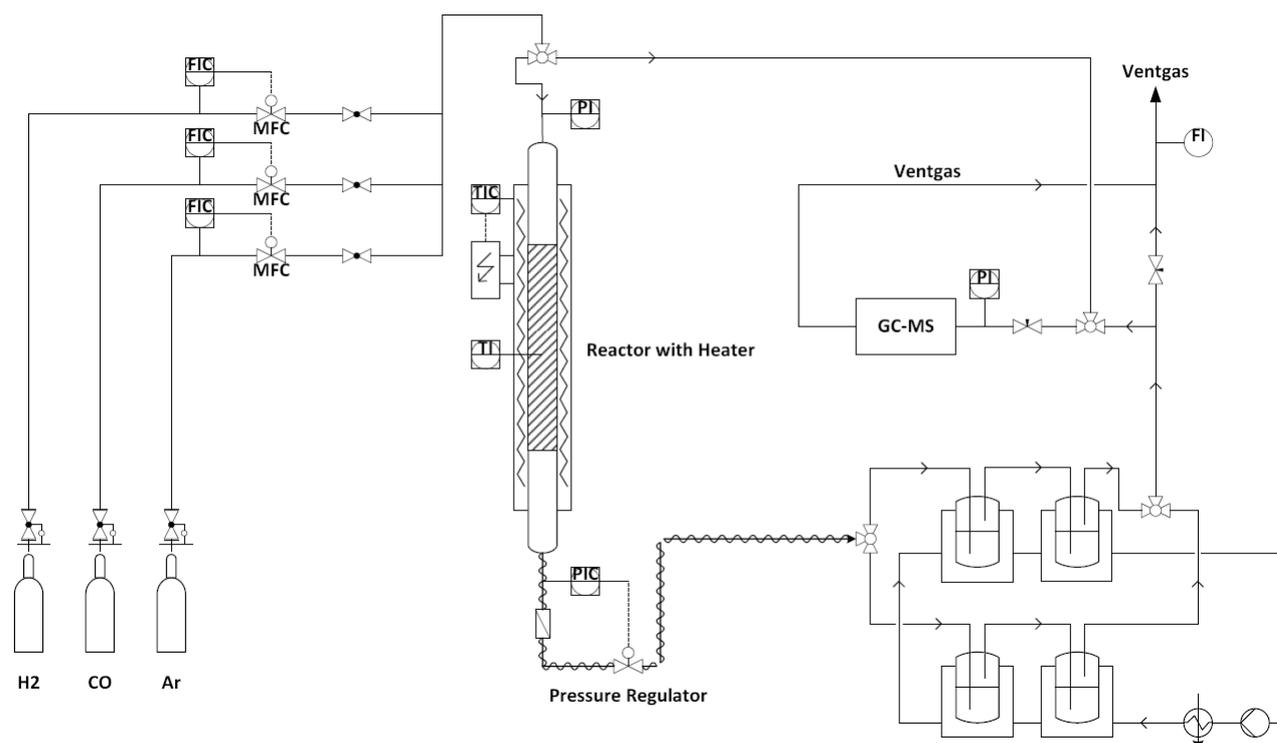


Abbildung 13: Fließbild der Laboranlage zur Bestimmung der Katalysatoraktivität in der Umsetzung von Synthesegas.

5.7 Versuchsdurchführung für die Direktsynthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas

Um die Katalysatorsysteme im Festbettreaktor zu fixieren, wurde zunächst eine geringe Menge Quarzwolle, zusätzlich zu dem im Reaktor befindlichen Edelstahlfilter, eingebracht. Anschließend wurden, falls nicht anders angegeben, 0.85 g der oxidischen Katalysatorvorstufen als Pulver (Partikelgröße 30 – 250 μm) über einen Trichter in den Rohrreaktor eingefüllt. Dies ergab je nach System eine Schütthöhe von 1.2 bis 2.5 cm. Bei sehr porösen Systemen wich sowohl die Einwaage als auch die Schütthöhe teilweise ab. Das im

Reaktor positionierte Thermoelement befand sich direkt im Bereich der Schüttung. Um das Katalysatorbett noch besser zu fixieren und zu verdichten, wurde anschließend erneut etwas Quarzwolle von oben zugegeben und mit einem Metallstab nach unten gedrückt. Das System wurde nach dem Verschließen mit Argon bei RT einem Drucktest unterzogen, um die Anschlussverbindungen auf Dichtigkeit zu prüfen.

Der Reaktor wurde nach erfolgreichem Drucktest auf 180 °C bei einem Ar-Fluss von 15 ml_N/min aufgeheizt und die Katalysatorsysteme auf diese Weise 2 h getrocknet. Anschließend wurde das System wieder auf 50 °C bei gleichem Ar-Fluss abgekühlt.

Die vorliegenden oxidischen Formen der Katalysatorvorstufen mussten vor ihrem Einsatz durch Reduktion aktiviert werden. Hierzu wurde ein H₂/Ar-Gemisch (30% H₂ in Ar) verwendet. Ein Gesamtgasstrom von 40 ml_N/min wurde eingestellt und das System wurde, falls nicht anders angegeben, mit einer Temperaturrampe von 8 °C/min auf eine Endtemperatur von 300 °C gebracht und 16 h gehalten.

Nach dem Aktivieren wurde der Reaktor mit Argon gespült und auf die jeweilige Reaktionstemperatur (in der Regel 300 °C) gebracht. Es folgte der Druckaufbau auf 50 bar Überdruck mit Ar. Für die Katalyse kam ein H₂/CO/Ar-Gemisch (45% H₂; 45% CO; 10% Ar) bei einem Gesamtgasfluss von 85 ml_N/min zum Einsatz.

Die Messwertaufnahme der Gasphase erfolgte kontinuierlich alle 40 bis 60 min. Die in dieser Arbeit angegebenen Umsätze und Selektivitäten der Gasphase sind Mittelwerte aus mehreren Messungen während sich das System in einem stationären Zustand befand. Die Zusammensetzung der Flüssigphase wurde in der Regel nach 24-27 h Reaktionszeit bestimmt. Dazu wurde die in den Kühlfallen gesammelte Flüssigphase auf RT gebracht und in ein auf 0 °C temperiertes THF/Isobutanol-Gemisch aufgenommen und gaschromatographisch analysiert.

Die Berechnung der in Kap. 6.3 diskutierten Werte erfolgte mit Hilfe der experimentell ermittelten Edukt- und Produktkonzentrationen. Der CO-Umsatz wurde durch den Vergleich mit dem internen Standard Argon vor und nach der Reaktion ermittelt und ergibt sich als:

$$\text{Gl. 1: CO-Umsatz (\%)} = \frac{n(\text{CO})_{\text{umgesetzt}}}{n(\text{CO})_{\text{eingesetzt}}} \cdot 100$$

Mit $n(\text{CO})_{\text{umgesetzt}}$ Gesamte umgesetzte Stoffmenge an Kohlenmonoxid
 $n(\text{CO})_{\text{eingesetzt}}$ Eingesetzte Stoffmenge an Kohlenmonoxid

Die prozentuale Zusammensetzung der gasförmigen Produkte wurde nach dem Auskondensieren der flüssigen Phase im Kühlfallensystem mit Hilfe von Onlinemessungen in einem GC-MS bestimmt. Dieses wurde vor und nach jeder Reaktion mit Hilfe definierter Prüfgasmischungen der Firma Air-Liquide kalibriert. Weiter wurden die Produktgase durch einen Trommelgaszähler der Firma Ritter geleitet und unter der Annahme des Verhaltens idealer Gase die entstandenen Stoffmengen der Gase berechnet. Diese Näherung ist aufgrund der hohen Verdünnung der Produktgase im Eduktgas und der geringen Kettenlänge (max. C₄) angebracht.

Die Stoffmengen der auskondensierten Produkte wurden mittels eines nach der Reaktion zugegebenen Standards (Isobutanol) und einer entsprechenden Kalibrierung gaschromatographisch ermittelt.

Die jeweilige Produktselektivität wird als Kohlenstoffbilanz angegeben und nach der Gl. 2 berechnet.

$$\text{Gl. 2: Selektivität } i (\%) = \frac{n(\text{CO})_{\text{umgewandelt in } i}}{n(\text{CO})_{\text{umgesetzt}}} \cdot 100$$

Mit	i	Produkt
	$n(\text{CO})_{\text{umgewandelt}}$	in i Umgewandelte Stoffmenge an Kohlenmonoxid
	$n(\text{CO})_{\text{umgesetzt}}$	Gesamte umgesetzte Stoffmenge an Kohlenmonoxid

Die Alkoholselektivitäten wurden mit Hilfe von Gl. 3 berechnet.

$$\text{Gl. 3: Alkoholselektivität } (\%) = \frac{n(\text{R}_j\text{OH})}{n(\text{ROH})_{\text{gesamt}}} \cdot 100$$

Mit	$n(\text{R}_j\text{OH})$	Stoffmenge des jeweiligen Alkohols mit j C-Atomen
	$n(\text{ROH})_{\text{gesamt}}$	Stoffmenge der insgesamt gebildeten Alkohole

6. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 19 zeigt eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorvorstufen, eingeteilt nach ihrem Herstellungsverfahren. Die Zusammensetzung der Systeme ist durch den jeweiligen Metallanteil in Gew.% angegeben. Diese Werte wurden mittels ICP-AES-Analyse bestimmt (vgl. Kap. 5.2.1).

Tabelle 19: Übersicht über die verwendeten Katalysatorvorstufen mit Angaben der Metallanteile in Gew.% aus der ICP-AES-Analyse.

Bezeichnung	Metallanteile (Gew.%)	Herstellungsverfahren
K01	Cu13/Zn23/Si26	Wässrige Imprägnierung (Kap. 5.5.1)
K02	Co9/Zn26/Si25	
K03	Cu17/Co11/Si28	
K04	Cu14/Co5/Zn24/Si24	
K05	Cu11/Co8/Zn20/Si21	
K06	Cu11/Co10/Zn21/Si21	
K07	Cu11/Co14/Zn18/Si20	
K08	Cu5/Co9/Zn23/Si23	
K09	Cu13/Co8/Zn19/Si21	
K10	Cu19/Co8/Zn19/Si19	
K11	Cu32/Co7/Zn17/Si17	
K12	Cu12/Co10/Zn12/Si26	
K13	Cu10/Co9/Zn20/Si23	
K14	Cu9/Co8/Zn28/Si21	
K15	Cu12/Co8/Zn20/Si19	
K16	Cu6/Co10/Zn17/Si26	
K21	Cu15/Fe10/Si28	
K22	Cu13/Fe8/Zn10/Si26	

Fortsetzung Tabelle 19

Bezeichnung	Metallanteile (Gew.%)	Herstellungsverfahren
K18	Cu15/Co10/Zn29/Al13	
K19	Cu9/Co15/Zn29/Al12	Fällungstitration (Kap. 5.5.2)
K24	Cu9/Fe17/Zn27/Al12	
K17	Cu11/Co9/Zn25/Si25	
K23	Cu13/Fe9/Zn8/Si25	Sol-Gel-Verfahren (Kap. 5.5.3)
K20	Cu2/Co14/Zn11/Si28	Hydrothermalsynthese (Kap. 5.4.4)
K25	Cu5/Co10/Zn16/Si28	
K26	Cu5/Co10/Zn16/Si28	
K27	Cu5/Co10/Zn16/Si28	
K28	Cu5/Co10/Zn16/Si28	
K29	Cu12/Co7/Zn22/Si23	Incipient Wetness (Kap. 5.5.5)
K30	Cu5/Co10/Zn16/Si28	
K31	Cu6/Co6/Zn17/Si30	
K32	Cu6/Co6/Si35	
K33	Cu10/Co6/Zn18/K12/Si18	
Systeme mit [Cu(Salen)CoCl ₂] als Edukt (Kap. 5.5.6)		
K34	Cu11/Co11/Si43	Mechanisches Mischen
K35	Cu5/Co5/Si30	Sol-Gel-Verfahren
K36	Cu3/Co3/Si21	Hydrothermalsynthese
K37	Cu4Co4/Si33	Hydrothermalsynthese
K38	Cu4/Co4/Si38	Hydrothermalsynthese
K39	Cu4/Co4/Si35	Hydrothermalsynthese
K40	C4/Co4/Si34	Hydrothermalsynthese

6.1 Einfluss der Präparationsmethode auf die spezifische Gesamtoberfläche der Systeme

Die spezifische Gesamtoberfläche der Katalysatorvorstufen wurde mittels 6-Punkt-BET-Messung bestimmt (Kap. 5.2.4). In Abbildung 14 sind die Ergebnisse der Systeme dargestellt, die mittels wässriger Imprägnierung (Kap. 5.5.1) hergestellt wurden. Die Zahlen in den Systembezeichnungen entsprechen dem jeweiligen Metallanteil in Gew.%.

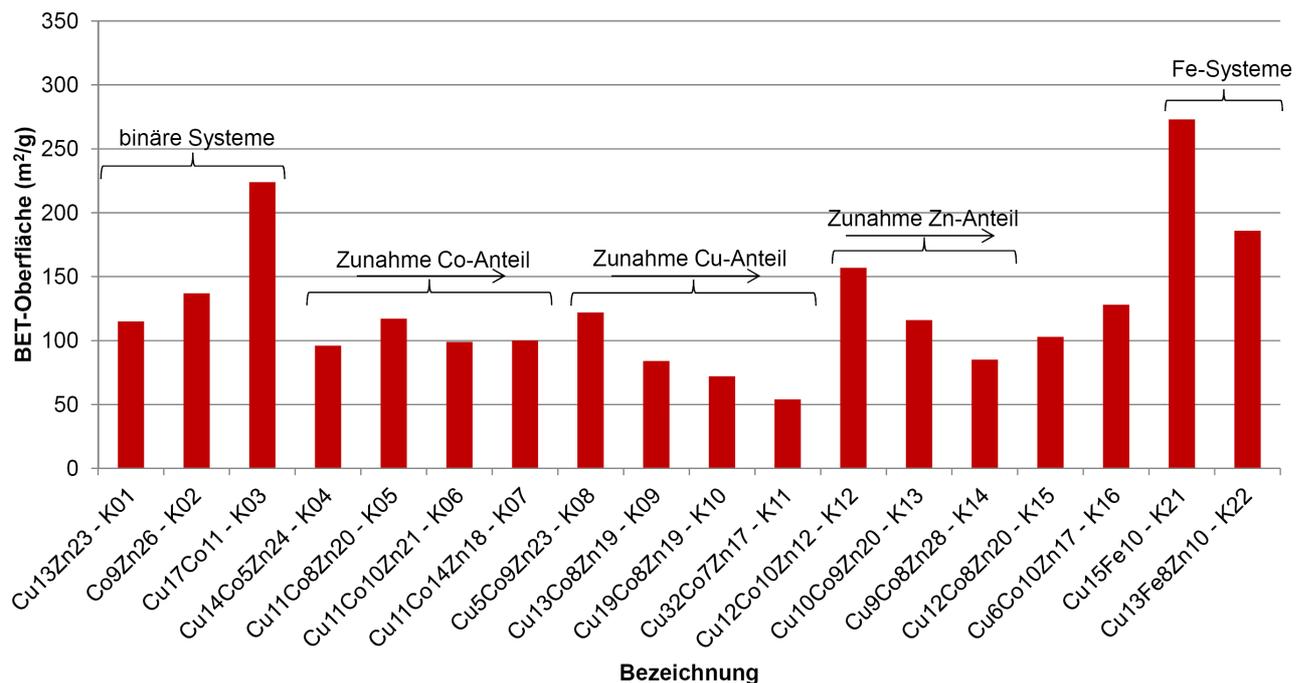


Abbildung 14: Übersicht über die spezifischen Gesamtoberflächen der mittels wässriger Imprägnierung hergestellten Katalysatorvorstufen **K01-K16** und **K21-K22**.

Es wird deutlich, dass die spezifische Gesamtoberfläche, bei den mittels wässriger Imprägnierung hergestellten Katalysatorvorstufen, mit zunehmendem Anteil an ZnO und CuO im System abnimmt. Betrachtet man die binären Systeme (**K01-K03**), in denen jeweils nur zwei Metalloxide enthalten sind, zeigt **K01**, in dem sowohl ZnO als auch CuO enthalten sind, mit 115 m²/g die geringste Oberfläche. Die Oberfläche von **K02**, in welchem ZnO und Co₃O₄ vorkommen, ist mit 137 m²/g etwas größer und die von **K03** mit CuO und Co₃O₄ ist mit 224 m²/g fast doppelt so groß wie die von **K01**.

In den Systemen **K04-K07** nimmt der Anteil an Co_3O_4 bei gleichbleibendem Cu/Zn-Verhältnis zu. Es wird deutlich, dass der Co_3O_4 -Anteil keine merkliche Auswirkung auf die spezifische Gesamtoberfläche der Systeme hat. Diese variiert hier nur leicht. Im Gegensatz dazu zeichnet sich sowohl bei den Systemen **K08-K11**, in denen der Anteil an CuO bei gleichem Co/Zn-Verhältnis zunimmt, als auch bei den Systemen **K12-K14** mit konstantem Cu/Co-Verhältnis und zunehmendem ZnO-Anteil, ein klarer Trend ab (Abbildung 15). Bei den Systemen **K08-K11** nimmt die spezifische Gesamtoberfläche mit steigendem Kupferoxidanteil kontinuierlich von 122 auf 54 m^2/g ab. Der gleiche Trend wird auch bei **K12-K14** deutlich. Mit steigendem Zinkoxidanteil sinkt die Oberfläche von 157 auf 85 m^2/g .

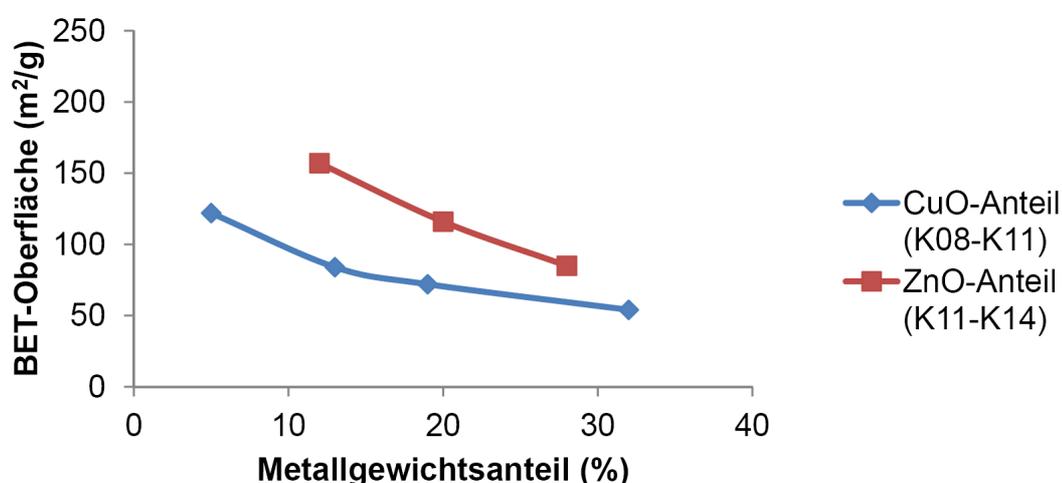


Abbildung 15: Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom CuO- bzw. ZnO-Anteil.

Bei dem System **K15** wurde nach jedem Imprägnierschritt die spezifische Gesamtoberfläche der erhaltenen Zwischenstufen ermittelt. Der verwendete Träger SiO_2 hat ohne Metalldotierung eine BET-Oberfläche von 368 m^2/g . Nach dem ersten Imprägnierschritt, in welchem ZnO in das System eingebracht wird, nimmt diese um 63% auf 135 m^2/g ab. Nach dem Zufügen von CuO zeigt sich ein erneuter Rückgang um 24% auf 103 m^2/g . Diese Oberfläche änderte sich nach dem Aufbringen von Co_3O_4 im finalen Syntheseschritt nicht. Dies bestätigt das eben beschriebene Verhalten der spezifischen Gesamtoberflächen für die Systeme **K01-K14**.

Auch im Fall der mit Eisenoxid dotierten Systeme **K21** und **K22** nimmt die spezifische Oberfläche durch das Einbringen von ZnO in das System stark ab. Die Oberfläche des

zinkoxidfreien Systems **K21** ist mit $273 \text{ m}^2/\text{g}$ um $87 \text{ m}^2/\text{g}$ größer als die von **K22**, welches Zinkoxid beinhaltet.

In Abbildung 16 sind die spezifischen Gesamtoberflächen der Katalysatorvorstufen, die mittels Fällungstitration, Sol-Gel-Verfahren, Incipient Wetness-Methode, mechanischem Mischen und Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, aufgeführt (Kap. 5.5). Die Zahlen in den Katalysatorbezeichnungen entsprechen dem jeweiligen Metallanteil in Gew.%.

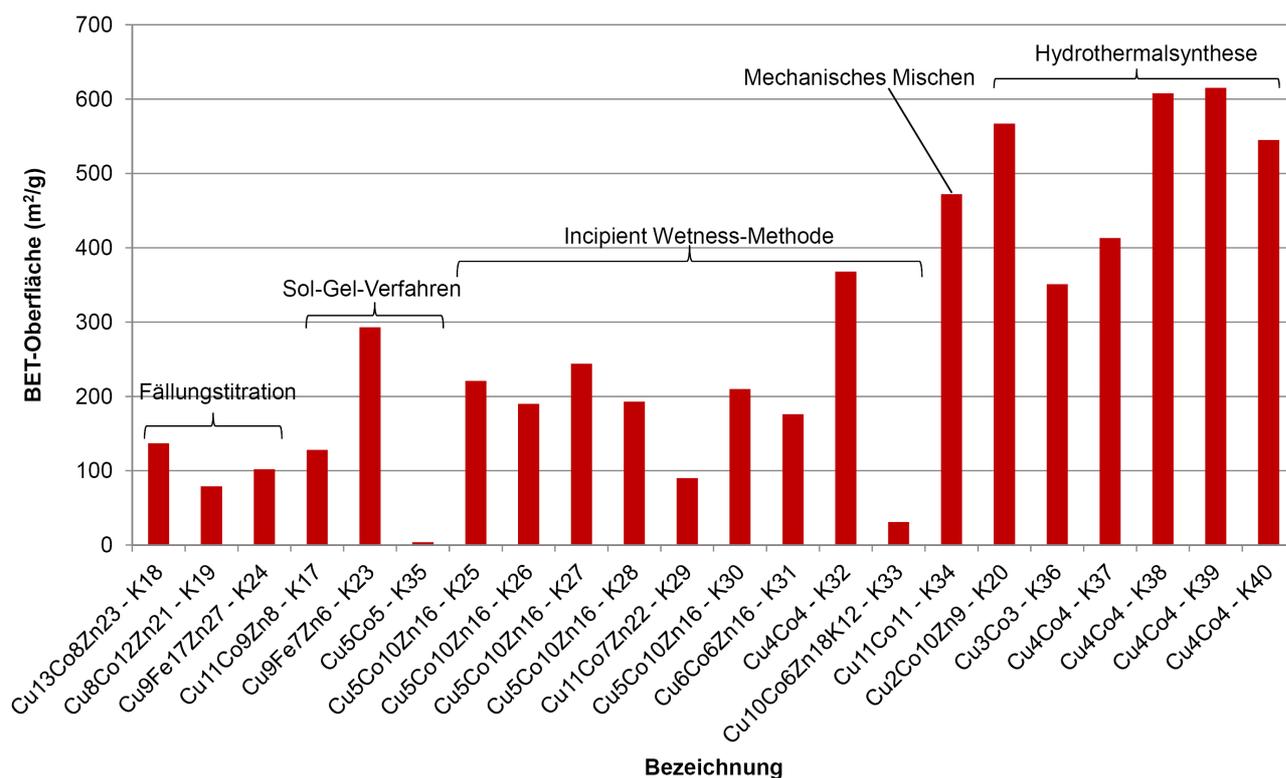


Abbildung 16: Übersicht über die spezifischen Gesamtoberflächen der mittels Fällungstitration (**K18-K20**), Sol-Gel-Verfahren (**K17**, **K23** und **K35**), Incipient Wetness-Methode (**K25-K33**), mechanischem Mischen (**K36**) und Hydrothermalsynthese (**K20** und **K36-K40**) hergestellten Katalysatorvorstufen.

Die mittels Fällungstitration hergestellten Katalysatorvorstufen zeigen ähnliche BET-Oberflächen wie die oben diskutierten ternären Systeme, die mittels wässriger Imprägnierung hergestellt wurden (80 bis $140 \text{ m}^2/\text{g}$). Die Oberflächen der Systeme **K18** und **K19** variieren um 43%. Die kleinere Oberfläche ($79 \text{ m}^2/\text{g}$) hat hierbei, im Gegensatz zu den Systemen **K01-K14**, der Precursor mit dem geringeren Kupfer- und dem höheren

Cobaltoxidanteil (**K19**). Die Verwendung von Eisenoxid an Stelle von Cobaltoxid (**K24**) hat keinen merklichen Effekt.

Im Fall des Sol-Gel-Verfahrens zeigen sich allerdings gravierende Unterschiede zwischen dem System mit Cobaltoxid (**K17**), welches eine spezifische Gesamtoberfläche von $128 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und dem entsprechenden System, welches Eisenoxid beinhaltet (**K23**) und eine BET-Oberfläche von $293 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigt. Dies kann eine Folge der unterschiedlichen Verteilung der beiden Oxide im System sein, oder eines abweichenden Gitteraufbaus des Siliciumoxid-Trägers auf Grund der Anwesenheit der unterschiedlichen Metallionen während der Herstellung [121]. **K35** zeigt eine Oberfläche von nur $4 \text{ m}^2/\text{g}$. In diesem Fall führt die zu **K17** und **K23** abweichende Herstellungsmethode (siehe Kap. 5.5.6) zu einem System, in dem sich das Siliciumoxid-Gitter nicht zu einem Porensystem ausbilden kann.

Die Katalysatorvorstufen **K25-K33** wurden mittels Incipient Wetness-Methode hergestellt (Kap.5.4.5). **K25** und **K26** unterscheiden sich in ihrer Herstellung durch die Anwesenheit (**K25**) bzw. die Abwesenheit (**K26**) von Zitronensäure während der Imprägnierung. Die Zitronensäure, die als Spacer dient [122] führt zu einer um $31 \text{ m}^2/\text{g}$ und damit 14% größeren BET-Oberfläche. Auch das Einbringen der Metalloxide in unterschiedlichen Reihenfolgen (siehe Kap. 5.5.5) wurde untersucht. Ein eindeutiger Trend kann hier nicht erkannt werden. Die Oberflächen der Systeme **K25**, **K27** und **K30** sind sich mit $221 \text{ m}^2/\text{g}$, $244 \text{ m}^2/\text{g}$ und $210 \text{ m}^2/\text{g}$ ähnlich. **K28**, bei dem die Metalle simultan in das System eingebracht wurden und **K31**, bei dem Co-Nanopartikel eingesetzt wurden, zeigen mit $197 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $176 \text{ m}^2/\text{g}$ eine etwas geringere BET-Oberfläche. Deutlich wird an **K29** ($90 \text{ m}^2/\text{g}$) erneut, dass ein höherer Anteil an CuO und ZnO zu einer signifikanten Abnahme der BET-Oberfläche führt. Auch das Aufbringen von K_2CO_3 in einem vierten Imprägnierschritt (**K33**) verringert diese noch einmal deutlich auf $31 \text{ m}^2/\text{g}$.

Mechanisches Mischen führt bei **K34** zu einer Oberfläche von $472 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies entspricht einer um $104 \text{ m}^2/\text{g}$ höheren Oberfläche als der des reinen Trägers. Die Zunahme der Oberfläche ist auf das vorsichtige Zermahlen des SiO_2 während der Herstellung im Mörser zurückzuführen. Dies führt in diesem Fall zu kleineren Partikeln, ohne das Porensystem als solches zu zerstören.

Die Methode der Hydrothermalsynthese (Kap. 5.4.4) liefert Katalysatorvorstufen mit den vergleichsweise größten BET-Oberflächen (351 bis $615 \text{ m}^2/\text{g}$). Das Siliciumoxid-Gitter

kann sich unter Druck und Temperatur anders ausbilden als bei der oben beschriebenen Sol-Gel-Methode [123]. Die Unterschiede zwischen den Systemen **K20** (567 m²/g), **K38** (608 m²/g), **K39** (615 m²/g), **K40** (554 m²/g), die alle in einem ähnlich hohen Bereich liegen, und den Systemen **K36** und **K37** (351 m²/g und 413 m²/g), sind auf die geringere Temperatur während des Herstellungsprozesses zurückzuführen [123]. Zhou *et al.* untersuchten die Auswirkungen der Temperatur auf die Ausbildung von Kristallstrukturen bei der Synthese von Zeolithen und konnten zeigen, dass eine Erhöhung von 90 °C auf 160 °C zum Teil gravierende Änderungen der gebildeten Systeme mit sich brachte [124]. **K36** beinhaltet den Ausgangskomplex [Cu(Salen)CoCl₂], welcher einen Teil des Porensystems belegt. Der organische Anteil des Komplexes wird bei der Überführung in **K37** durch Kalzinierung entfernt und die Poren dadurch frei. Dies erklärt die Zunahme der BET-Oberfläche um 62 m²/g.

6.2 Einfluss der Präparationsmethode auf das Reduktionsverhalten der Katalysatorvorstufen

Die oxidischen Katalysatorprecursoren wurden auf ihr Reduktionsverhalten mittels TPR-Messungen untersucht (Kap. 5.2.6). Die Systeme wurden außerdem mittels XRD-Messungen (Kap. 5.2.5) sowohl nach ihrer Herstellung, als auch nach der Reduktion und nach dem Einsatz in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage (Kap. 5.7) untersucht. Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse der TPR-Messungen den Ergebnissen der XRD-Messungen gegenübergestellt und diskutiert. Wurde SiO_2 als Träger verwendet, so ist dies in den XRD-Aufnahmen als breiter Peak zwischen 10 und 30° erkennbar, was im Weiteren nicht gesondert betrachtet wird.

Die gewählten Bedingungen sowohl der TPR-Messungen als auch in der Laboranlage führten nicht zu einer Reduktion von ZnO , SiO_2 und Al_2O_3 . Wird in der nachfolgenden Diskussion von Reduktion gesprochen, handelt es sich somit um die vollständige oder teilweise Reduktion von Kupfer-, Cobalt- oder Eisenoxiden.

6.2.1 Katalysatorvorstufen K01-K16 und K21-K22

Die Systeme **K01-K16** und **K21-K22** wurden mittels wässriger Imprägnierung und anschließender Kalzinierung hergestellt (vgl. Kap. 5.4.1).

6.2.1.1 Binäre Katalysatorvorstufen K01-K03

Die Reduktionseigenschaften der binären Systeme **K01**, **K02** und **K03** werden maßgeblich von deren Zusammensetzung beeinflusst. Betrachtet man **K01**, welches CuO und ZnO beinhaltet, erkennt man ein Maximum des H_2 -Verbrauchs bei 190°C und dieses Signal besitzt eine Schulter bei etwa 203°C (Abbildung 17a). Van der Grift *et al.* untersuchten CuO/SiO_2 Katalysatoren und folgerten, dass fein verteiltes Kupferoxid einfacher zu reduzieren ist als CuO , welches im Bulk vorliegt [125]. Die Schulter deutet also auf eine heterogene Verteilung bezüglich des CuO hin [126,127] und diese Verteilung hängt stark von der Kupferkonzentration im System ab. Diese Erkenntnisse wurden ebenfalls von der Gruppe um Qi gemacht, der $\text{Cu-MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit zunehmendem Kupferanteil untersuchte [128]. Feinverteiltes CuO zeigt eine unterschiedliche Reduktionstemperatur verglichen mit CuO im Bulk und so kann das Peakmaximum bei 190°C dem im System fein verteilten

CuO und die Schulter dem CuO im Bulk zugeordnet werden [129]. Die XRD-Messungen nach der Kalzinierung und nach der TPR zeigen vor der Reduktion charakteristische Signale von ZnO und CuO und nach der Reduktion die von ZnO und elementarem Kupfer (Ref.code 01-089-2838) (Abbildung 17b). Auch nach dem Einsatz von **K01** in der Laboranlage ändert sich das Spektrum nicht weiter.

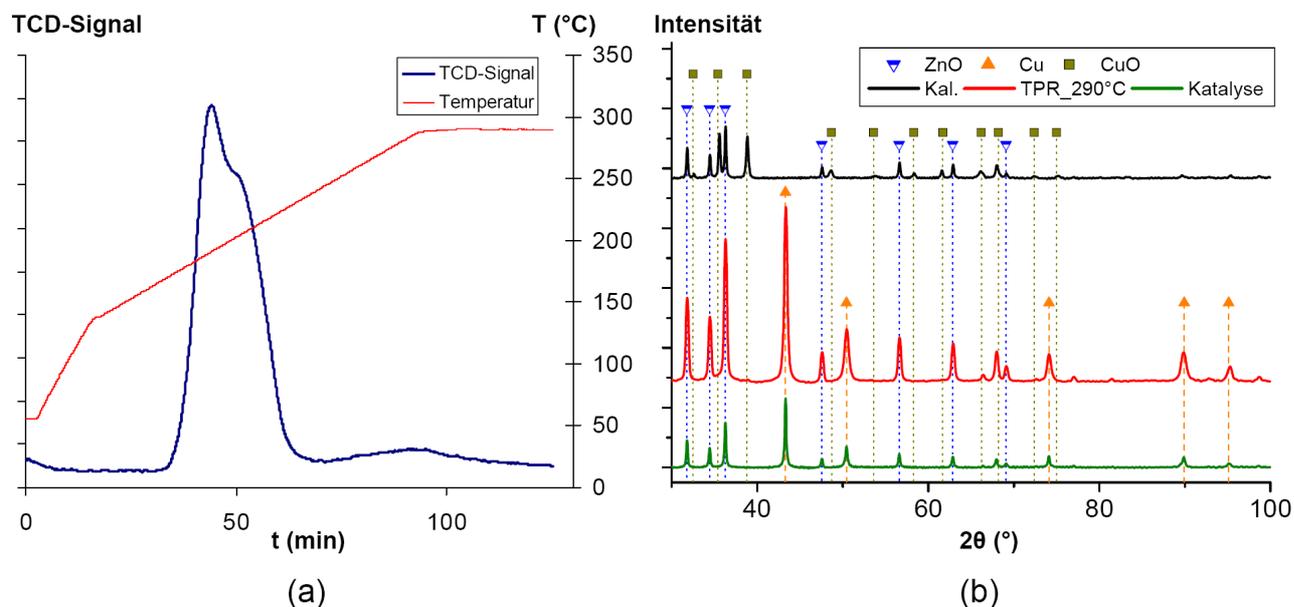


Abbildung 17: (a) TPR-Ergebnisse und (b) XRD-Aufnahmen von **K01** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Die Katalysatorvorstufe **K02** enthält eine Kombination aus Cobalt- und Zinkoxid und zeigt bei der Reduktion einen Peak im H_2 -Verbrauch bei 330 °C (Abbildung 18a). Die XRD-Aufnahmen zeigen, dass dieses Maximum einer Reduktion von Cobalt(III)oxid in dem Spinell $ZnCo_2O_4$ zu Cobalt(II)oxid (Abbildung 18b) zugeordnet werden kann. Nach der Reduktion werden die schwachen Signale von ZnO von den Signalen des CoO (Ref.Code 00-048-1719) und dem Hintergrund überlagert. Die vollständige Reduktion des CoO zu elementarem Cobalt findet bei **K02** erst bei höheren Temperaturen statt und wird durch den Peak im H_2 -Verbrauch bei 568 °C verdeutlicht (Abbildung 18a). Im XRD sind nunmehr schwache Signale für das vorher gänzlich überlagerte ZnO und elementares Cobalt (Ref.code 00-015-0806) zu erkennen. Der kleinere Peak der TPR-Kurve bei 430 °C kann wahrscheinlich auf verschiedene Verteilungsgrade des CoO im System zurückgeführt

werden. Die Bedingungen in der Laboranlage reichen nicht aus um das System vollständig zu reduzieren, was in der dargestellten XRD-Aufnahme erneut deutlich wird.

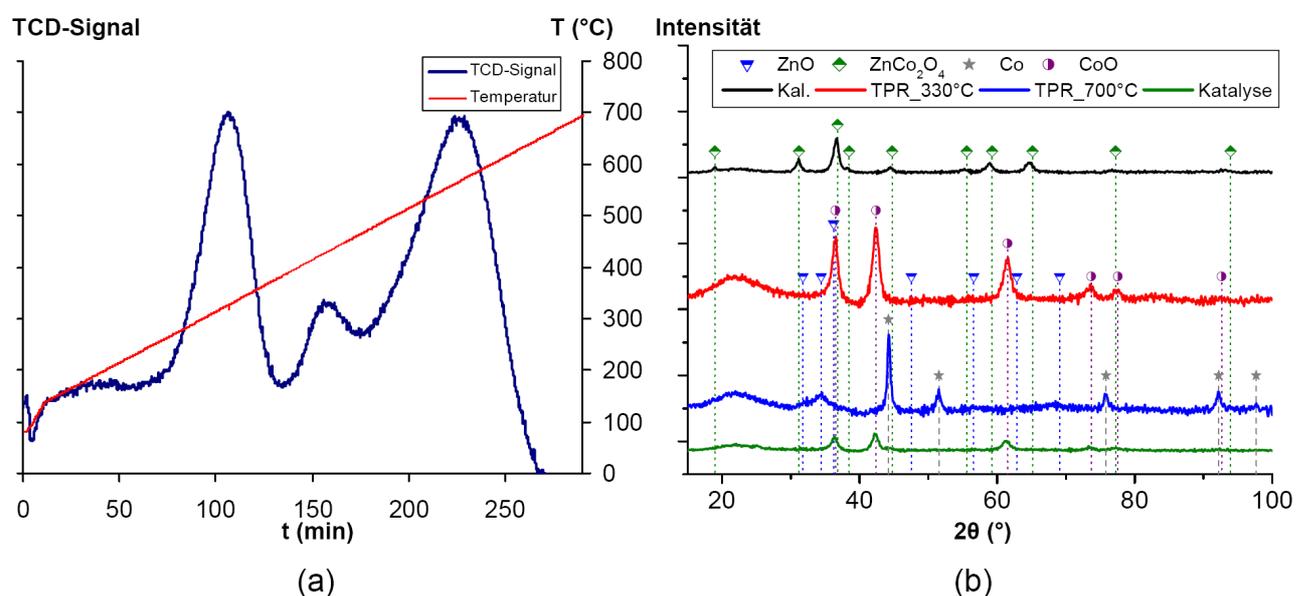


Abbildung 18: (a) TPR-Ergebnisse und (b) XRD-Aufnahmen von **K02** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Im Gegensatz zu **K02** zeigt **K03** ein verhältnismäßig großes Signal mit zwei Maxima bei 213 und 233 °C in der TPR-Kurve (Abbildung 19a). Der Katalysatorprecursor enthält Kupfer- und Cobaltoxid (Co₃O₄) und es scheint als erleichtere die Anwesenheit von CuO die Reduktion von Cobaltoxid durch einen synergistischen Effekt, welcher bereits von Chinchen *et al.* beschrieben wurde [130]. Diese Eigenschaft beruht auf einer Wechselwirkung von CuO mit der Co₃O₄ Spezies [131]. Für das System **K03** wurden nach der TPR sowohl Signale für elementares Cobalt als auch schwache Signale von CoO neben elementarem Kupfer im XRD gefunden (Abbildung 19b). Nach dem Einsatz in der Anlage und somit einer längeren Aktivierungsphase, sind nur noch die charakteristischen Signale der reduzierten Metalle sichtbar.

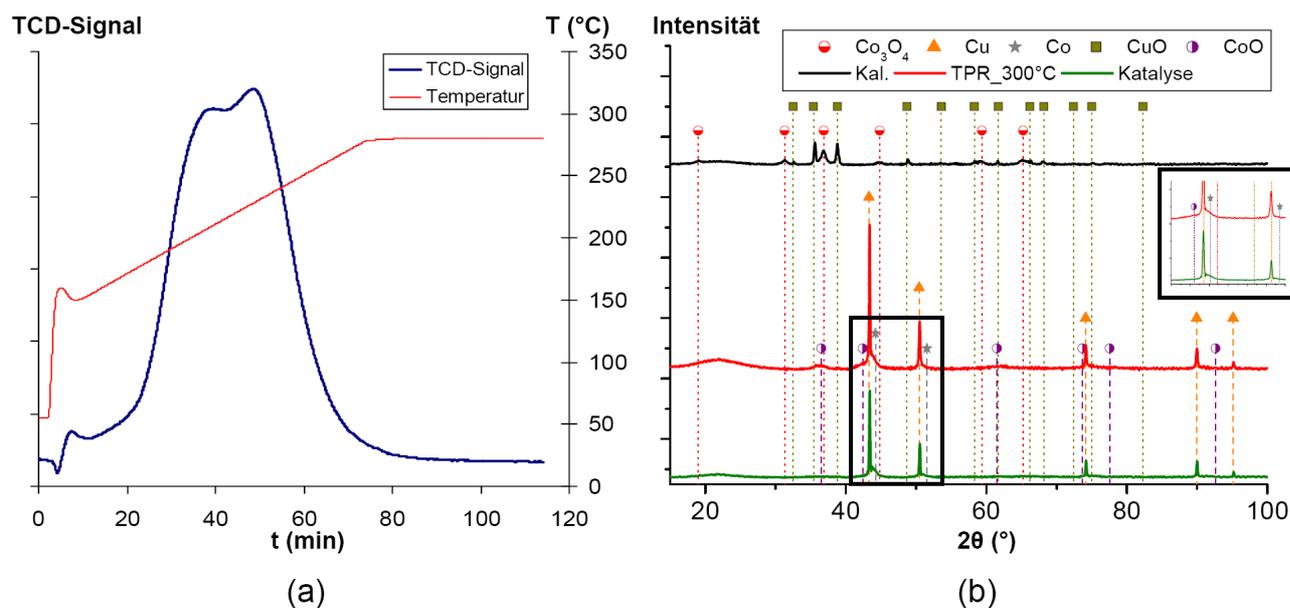


Abbildung 19: (a) TPR-Ergebnisse und (b) XRD-Aufnahmen von **K03** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

6.2.1.2 Variation der Metallanteile in den Systemen K04-K14

Die Katalysatorvorstufen **K04-K07** mit einem konstanten Cu/Zn-Verhältnis wurden während der Herstellung zunächst im ersten Schritt mit ZnO dotiert, gefolgt von CuO im nächsten Schritt und Co₃O₄ im finalen Schritt. Betrachtet man diese Systeme, beeinflusst ein steigender Cobaltoxidanteil im System die Reduktion von CuO nur wenig. Außer bei **K04** wurden sehr ähnliche Signale gefunden (Abbildung 20a). Die Reduktion des CuO in **K04** beginnt erst bei wesentlich höheren Temperaturen verglichen mit den anderen Systemen. Alle Messungen zeigen zwei Maxima oder mindestens ein Maximum (~170 °C) und eine Schulter (~190 °C) für die CuO-Reduktion, was wieder auf einen unterschiedlichen Verteilungsgrad in den Systemen schließen lässt. Bei jeder Katalysatorvorstufe gibt es ein weiteres Maximum im Bereich von 220 bis 230 °C, welches der Reduktion von Co₃O₄ zu CoO zugeordnet werden kann. Die Reduktion von CoO zu elementarem Cobalt ergibt ein sich anschließendes langgezogenes Signal. Offensichtlich ist die Reduktion von CoO unter den gewählten Bedingungen nicht vollständig. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen, welche sowohl die charakteristischen Signale von elementarem Cobalt als auch diejenigen von CoO nach der TPR zeigen. Weiter sind die Signale von ZnO und elementarem Kupfer klar erkennbar. Nach dem Einsatz in der Laboranlage ist eine weiter fortgeschrittene Reduktion des CoO erkennbar, was wieder auf die längere

Aktivierungsphase zurückgeführt wird. Exemplarisch sind nur die XDR-Signale von **K06** in Abbildung 20b gezeigt. Die anderen Systeme zeigen nahezu identische Diffraktogramme.

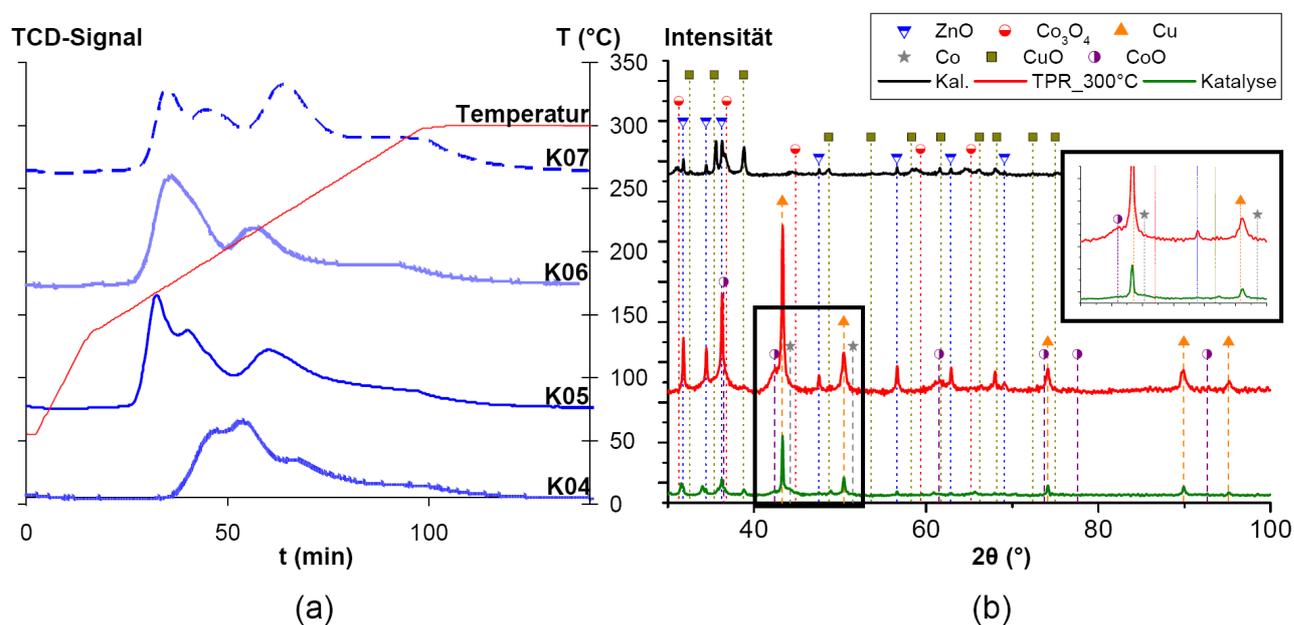


Abbildung 20: (a) TPR-Ergebnisse von **K04-K07** und (b) XRD-Aufnahmen von **K06** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Das Reduktionsverhalten der Katalysatorvorstufen **K08-K11** mit einem variierenden Kupferoxidanteil wurde ebenfalls untersucht (Abbildung 21a). Die zugehörigen TPR-Messungen machen deutlich, dass ein zunehmender CuO-Anteil eine Abnahme der Reduktionstemperatur für Co₃O₄ zu CoO mit sich bringt. Eine erhebliche Verschiebung von 271 °C im Fall von **K08** zu etwa 209 °C im Fall von **K11** wird beobachtet. Im letzten Fall überlagern sich der Peak der Co₃O₄-Reduktion mit dem der CuO-Reduktion. Die Gruppe um Jacobs untersuchte cobalthaltige Systeme für Fischer-Tropsch Synthesen. Dabei wurde ein starker Einfluss verschiedener Promotoren auf die Reduzierbarkeit von Cobaltoxid festgestellt [132]. In Bezug auf die Katalysatorvorstufen **K08-K11** unterstützt die Anwesenheit von Kupferoxid die Reduzierbarkeit des Cobaltoxids, was auch von verschiedenen anderen Gruppen beschrieben wurde [133-135]. Die Reduktion von CoO zu elementarem Cobalt findet nicht, oder nur in sehr geringem Maße bei diesen Systemen unter den gewählten Bedingungen, statt. Die XRD-Messungen bestätigen dieses Verhalten. Die XRD-Aufnahmen von **K08** sind in Abbildung 21b exemplarisch abgebildet. Die anderen Systeme zeigen das gleiche Verhalten. Neben den charakteristischen Signalen von ZnO und

elementarem Kupfer, kann man auch deutlich die von CoO nach der TPR erkennen. Im Gegensatz zu den Precursoren **K04-K07** kam bei **K08-K11** eine andere Reihenfolge der Metallbeladung zum Einsatz. Nach ZnO im ersten Schritt, folgte Co_3O_4 und im finalen Schritt wurde CuO aufgebracht. Hierin ist das unterschiedliche Verhalten in der Reduktion des CoO begründet. Deng *et al.* untersuchten ebenfalls den Einfluss einer stufenweisen Imprägnierung mit Kupferoxid/Cobaltoxid-Gemischen und konnten einen Einfluss der Imprägniersequenz auf das Reduktionsverhalten dieser Systeme nachweisen [135]. Die XRD-Aufnahme nach dem Einsatz in der Laboranlage zeigt numehr sowohl die Signale von CoO als auch die von Co(0). Der Grund hierfür ist wieder die längere Aktivierungsphase in der Anlage.

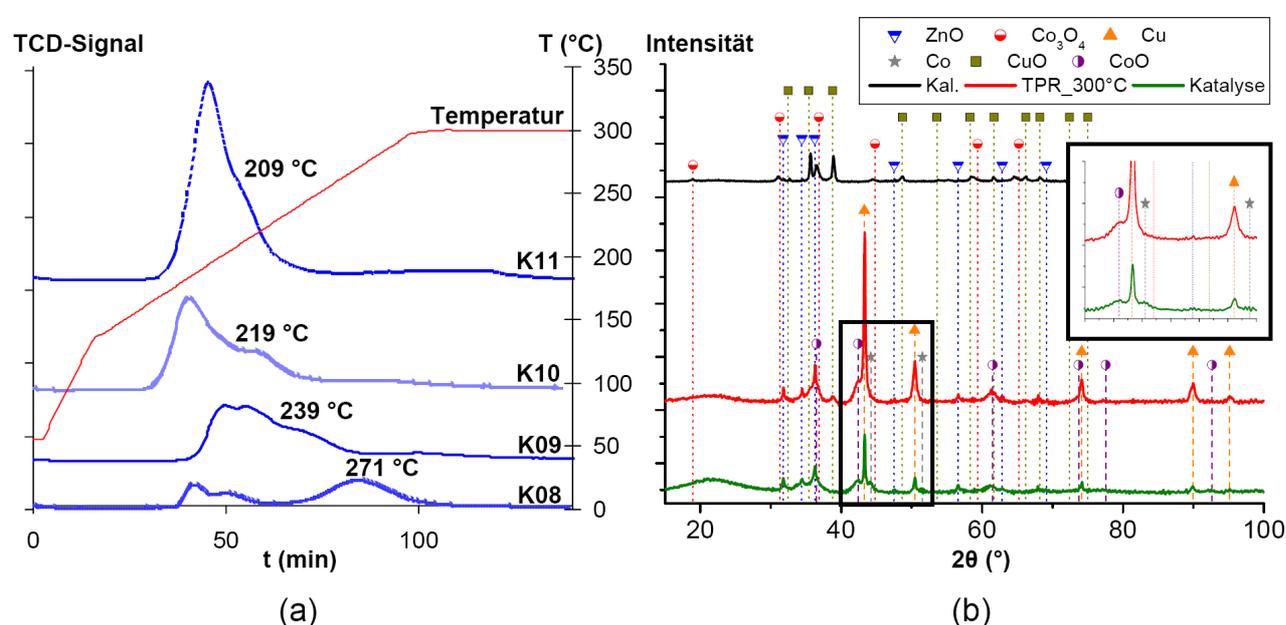


Abbildung 21: (a) TPR-Ergebnisse von **K08-K11** und (b) XRD-Aufnahmen von **K08** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Die TPR-Analysen der Systeme **K12-K14** mit einem konstanten Cu/Co-Verhältnis aber variierendem ZnO-Anteil zeigen, dass eine steigende ZnO-Beladung keinen merklichen Einfluss auf das Reduktionsverhalten der anderen beiden Metalloxide mit sich bringt (Abbildung 22a). Jedoch zeigen die Ergebnisse, dass sich die Verteilung des CuO im System mit steigendem ZnO-Anteil verändert. Im Fall von **K12** kann das ausgeprägte Signal bei etwa 178 °C fein verteiltem CuO zugeordnet werden. Betrachtet man dagegen die Reduktion der Katalysatorvorstufe **K13**, erscheint bei etwas höheren Temperaturen eine

Schulter, die sich im Fall von System **K14** zu einem neuen Peakmaximum bei etwa 200 °C ausbildet. Dieses beschreibt die Reduktion einer agglomerierten CuO Spezies im Bulk [126,127]. Yang *et al.* untersuchte einen mit ZrO_2 dotierten Cu/ZnO-Katalysator für die Methanolsynthese, bei dem von einer großen Peakfläche bei hohen Temperaturen berichtet wird, die auf eine kristalline CuO-Spezies hinweist [126]. Basierend auf diesen Ergebnissen kann zusammenfassend gesagt werden, dass im Fall der Systeme **K12-K14** die Verteilung des CuO von der ZnO-Konzentration beeinflusst wird.

Der Vergleich mit den Systemen, die oben beschrieben wurden (**K04-K11**), ist sehr interessant. In **K12-K14** wurde Zinkoxid im dritten Schritt der Synthese zugefügt und somit nach Kupferoxid und Cobaltoxid. Diese Durchführung hat einen Einfluss auf die Reduktion von CoO zu elementarem Cobalt, welche durch das zweite Maximum der TPR-Messungen repräsentiert wird (~270 °C). Es ist auffallend, dass die Reduktion von CuO und Co_3O_4 bei den gewählten Bedingungen vollständig ist. Die XRD-Messungen bestätigen dieses Verhalten (Abbildung 22b). Nach der Kalzinierung sind die charakteristischen Signale von ZnO, CuO und Co_3O_4 sichtbar und nach der Reduktion deutlich diejenigen von ZnO, elementarem Kupfer und elementarem Cobalt. Der Peak für den H_2 -Verbrauch der Reduktion von Co_3O_4 zu CoO überlappt hier mit den anderen beiden Signalen.

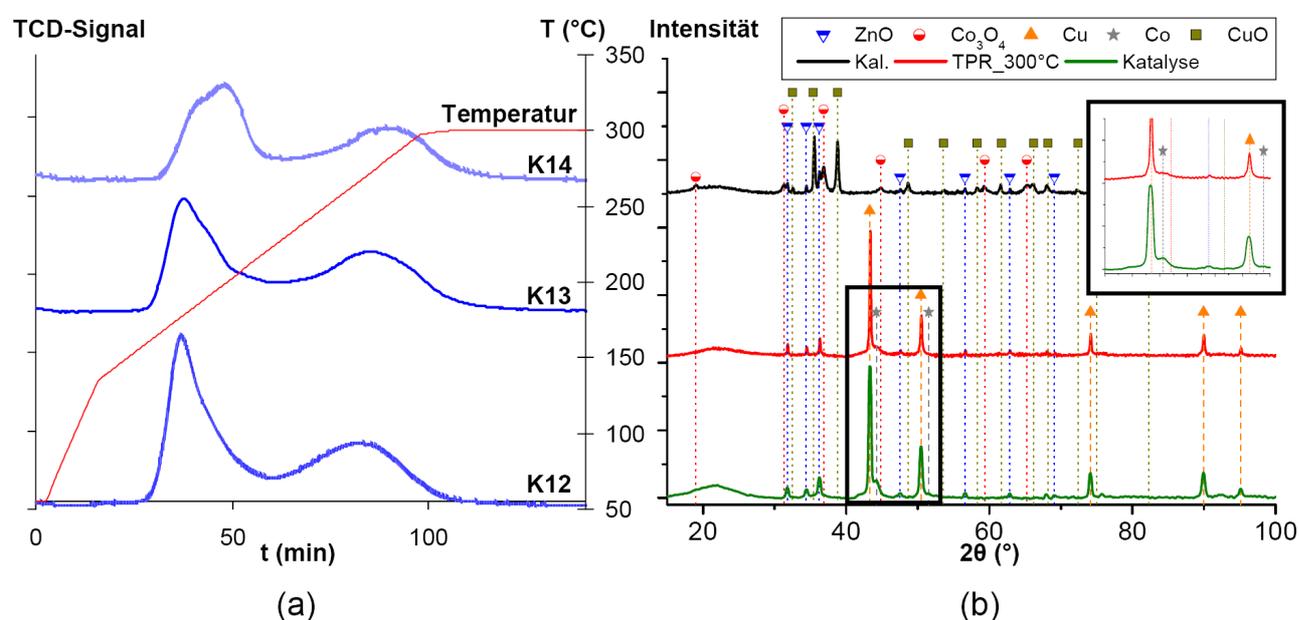


Abbildung 22: (a) TPR-Ergebnisse von **K12-K14** und (b) XRD-Aufnahmen von **K12** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

An **K15** wurden weder TPR-Messungen durchgeführt noch wurde das System in der Umsetzung von Synthesegas getestet. Es diente nur zur Untersuchung von Auswirkungen der Imprägnierung auf die spezifische Gesamtoberfläche (vgl. Kap. 6.1).

6.2.1.3 Untersuchung der einzelnen Synthesewechselstufen von K16 und Untersuchungen des Systems zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthesegasumsetzung

Im Fall von **K16** wurden die einzelnen Stufen während der Katalysatorherstellung separat untersucht. Dabei wird erneut deutlich, welchen Einfluss die Anwesenheit von CuO im System auf die Reduzierbarkeit der vorhandenen Cobaltoxidspezies hat. In Abbildung 23 sind die XRD-Aufnahmen der einzelnen Zwischenstufen dargestellt. Im Syntheseschritt 1 (**K16_I**) wurde der Träger zunächst mit Cobaltoxid dotiert und nach der Kalzinierung sind die charakteristischen Signale von Co_3O_4 im Diffraktogramm deutlich erkennbar. Im zweiten Schritt wurde der Precursor mit Kupferniträt beladen, was nach erneuter Kalzinierung zu den charakteristischen CuO-Signalen im Diffraktogramm führt (**K16_II**). Auch das Einbringen von ZnO ins System im finalen Herstellungsschritt ist durch die XRD-Signale erkennbar (**K16_III**).

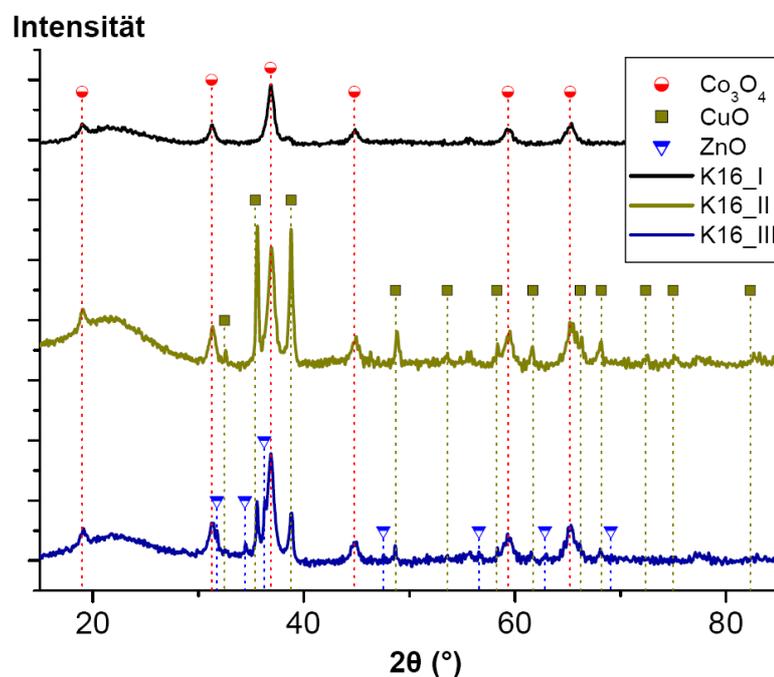


Abbildung 23: XRD-Aufnahmen der einzelnen Zwischenstufen bei der Herstellung von **K16**. Stufe 1 (**K16_I**) Co_3O_4 ; Stufe 2 (**K16_II**) Co_3O_4 und CuO; Stufe 3 (**K16_III**) Co_3O_4 , CuO und ZnO.

An allen drei Zwischenstufen wurde eine TPR-Messung durchgeführt. Die TPR-Messungen zeigen deutlich den bereits erwähnten Effekt von Kupfer- und Cobaltoxid bezüglich des Reduktionsverhaltens (Abbildung 24a). In der Kurve von **K16_I** mit reinem Co_3O_4 kann das erste Peakmaximum ($\sim 280^\circ\text{C}$) der Reduktion des Spinells Co_3O_4 zu CoO zugeordnet werden. Das zweite Maximum ($\sim 330^\circ\text{C}$) entspricht dem Wasserstoffverbrauch für die Reduktion des entstandenen CoO zu $\text{Co}(0)$. Das Abknicken der Kurve am Ende deutet auf eine unvollständige Reduktion bei der gewählten Endtemperatur von 370°C hin. Dies wird auch durch die Anwesenheit der Signale sowohl von elementarem Cobalt als auch CoO in der XRD-Aufnahme deutlich (Abbildung 24b). Die zweite Zwischenstufe (**K16_II**) zeigt in der TPR-Untersuchung Maxima bei $\sim 170^\circ\text{C}$ für im System fein verteiltes CuO und bei $\sim 190^\circ\text{C}$ für CuO , welches als Bulk vorliegt. Die schwach erkennbare Schulter in diesem Peak weist auf den Zerfall des Co_3O_4 -Spinells mit gleichzeitiger Reduktion zu CoO hin, welches dann bei etwa 278°C zu elementarem Cobalt reduziert wird. Damit ergibt sich durch die Anwesenheit des CuO im System eine um über 50°C geringere Temperatur für das Maximum der CoO -Reduktion. Das Zufügen von ZnO in **K16_III** führt zu keiner maßgeblichen Veränderung an der Form der TPR-Kurve. Die drei Maxima sind lediglich um etwa 5°C zu höheren Temperaturen verschoben was auf die durch das ZnO verursachte schwerere Zugänglichkeit der zu reduzierenden Metalloxide zurückgeführt werden kann.

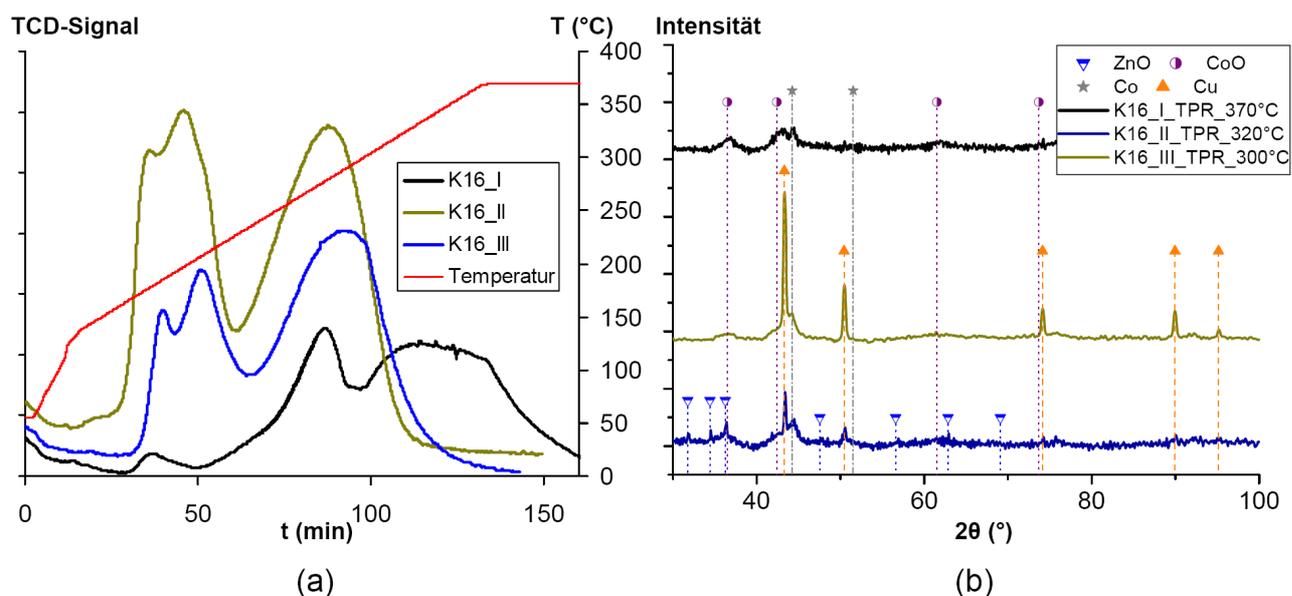


Abbildung 24: (a) TPR-Ergebnisse von **K16_I-III** und (b) XRD-Aufnahmen von **K16_I-III** nach der TPR-Messung.

Die Anwesenheit der charakteristischen Signale sowohl von CoO als auch von Co(0) in den XRD-Aufnahmen von **K16_II** und **K16_III** liegt daran, dass bei den vermessenen Systemen die jeweilige Endtemperatur der Reduktion nur bei 320 °C bzw. 300 °C lag und hier die Reduktion nicht vollständig beendet ist, wie Abbildung 24a zeigt.

Der Katalysator **K16** wurde auch in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage in der Umsetzung von Synthesegas getestet. Die Reaktion wurde dabei zu verschiedenen Zeiten unterbrochen und das System mittels XRD-Messungen charakterisiert. In Abbildung 25 sind Aufnahmen des Systems nach der Aktivierung (300 °C), nach 1 h, 3 h, 6 h und 30 h Reaktionszeit dargestellt. Alle Aufnahmen zeigen die charakteristischen Signale von ZnO, CoO, elementarem Cobalt und elementarem Kupfer. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus Abbildung 24 überein. Die Diffraktogramme unterscheiden sich nicht maßgeblich voneinander, was darauf hindeutet, dass sich auf diese Weise hergestellte Systeme während der Reaktion in ihrer Zusammensetzung nicht maßgeblich verändern.

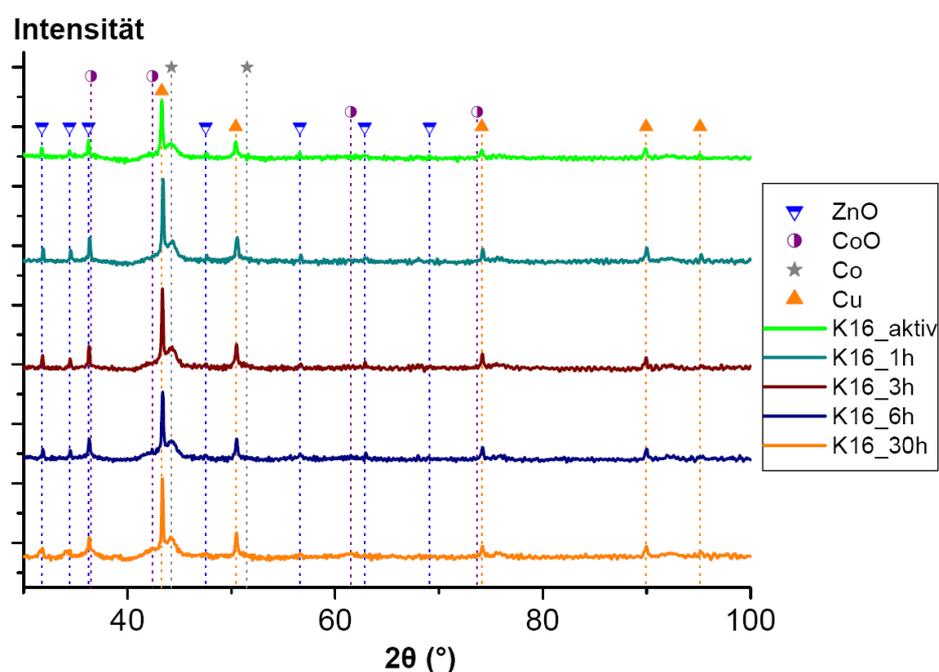


Abbildung 25: XRD-Aufnahmen von **K16** nach der Aktivierung und nach verschiedenen Reaktionszeiten (1 h, 3 h, 6 h und 30 h) in der Laboranlage.

6.2.1.4 Dotierung mit Eisenoxiden

Die oxidischen Katalysatorprecursoren von **K21** und **K22** beinhalten Eisenoxid anstelle von Cobaltoxid. Die TPR-Messung von **K21** zeigt einen sehr scharfen Peak bei 145 °C (Abbildung 26a). Dieser kann der Reduktion von Fe(III) im Fe_2O_3 hin zu Fe(II) im Mischoxid Fe_3O_4 (Ref.code 00-019-0629) zugewiesen werden. Dies wird aus den XRD-Aufnahmen in Abbildung 26b deutlich. Das Maximum bei 170 °C entspricht wieder der Reduktion des CuO zu elementarem Kupfer. In der XRD-Aufnahme nach der TPR-Messung sind neben den genannten auch die charakteristischen Signale von elementarem Eisen erkennbar (Ref.code 00-0696). Bei etwa 320 °C ist auch der Beginn des entsprechenden Maximums in der TPR-Kurve erkennbar, jedoch ist die Reduktion bei den gewählten Bedingungen unvollständig. Auch die Reaktionsbedingungen in der Laboranlage führen nicht zur vollständigen Reduktion zu elementarem Eisen.

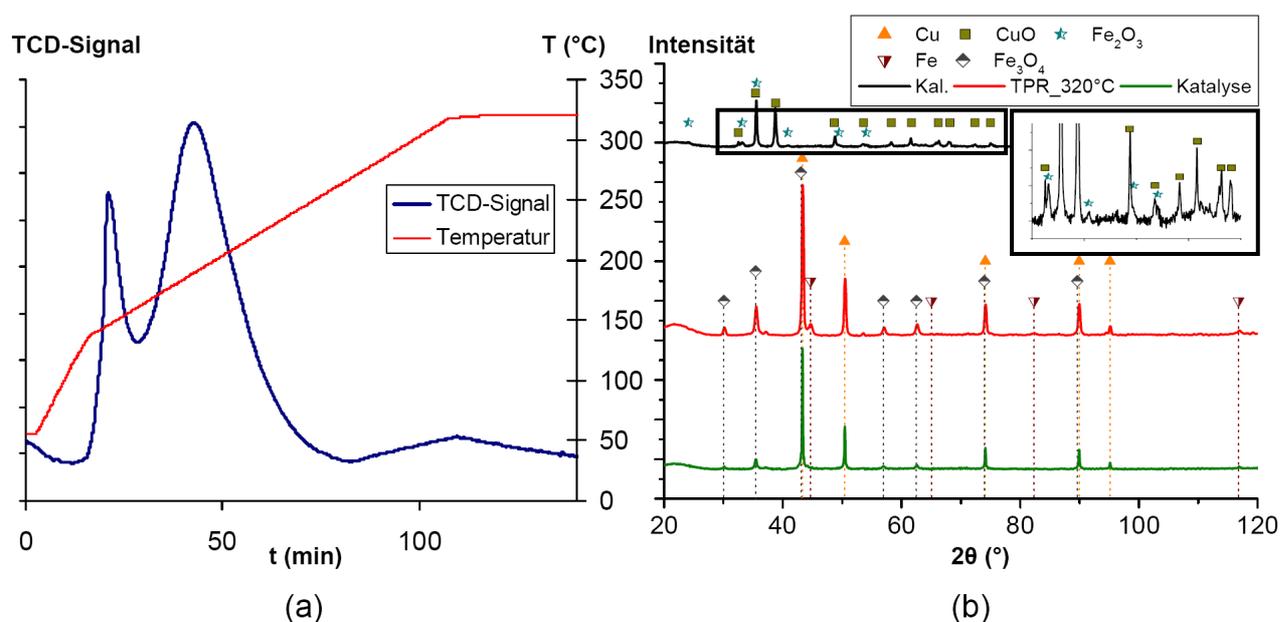


Abbildung 26: (a) TPR-Ergebnisse von **K21** und (b) XRD-Aufnahmen von **K21** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Im Fall von **K22** ist zusätzlich zu Eisen- und Kupferoxid auch ZnO im System. Auch hier findet die partielle Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 statt. Das entsprechende Maximum des H_2 -Verbrauches in der TPR-Kurve ist jedoch in diesem Fall weniger scharf als bei **K21**, sondern langgezogen und vom Signal der CuO-Reduktion (Abbildung 27a) überlagert. Eine mögliche Erklärung ist die schlechtere Zugänglichkeit des zu reduzierenden Fe_2O_3 .

durch die Beschichtung im finalen Syntheseschritt mit ZnO. Ein weiteres Maximum ($\sim 480^\circ\text{C}$) zeigt die Reduktion zu elementarem Eisen an, was durch XRD-Aufnahmen bestätigt wird (Abbildung 27b). Auch in diesem Fall reichen die Reaktionsbedingungen der Katalyse nicht aus um das System vollständig zu reduzieren und die Signale von Fe_3O_4 sind im XRD, neben denen von ZnO und elementarem Kupfer, sichtbar.

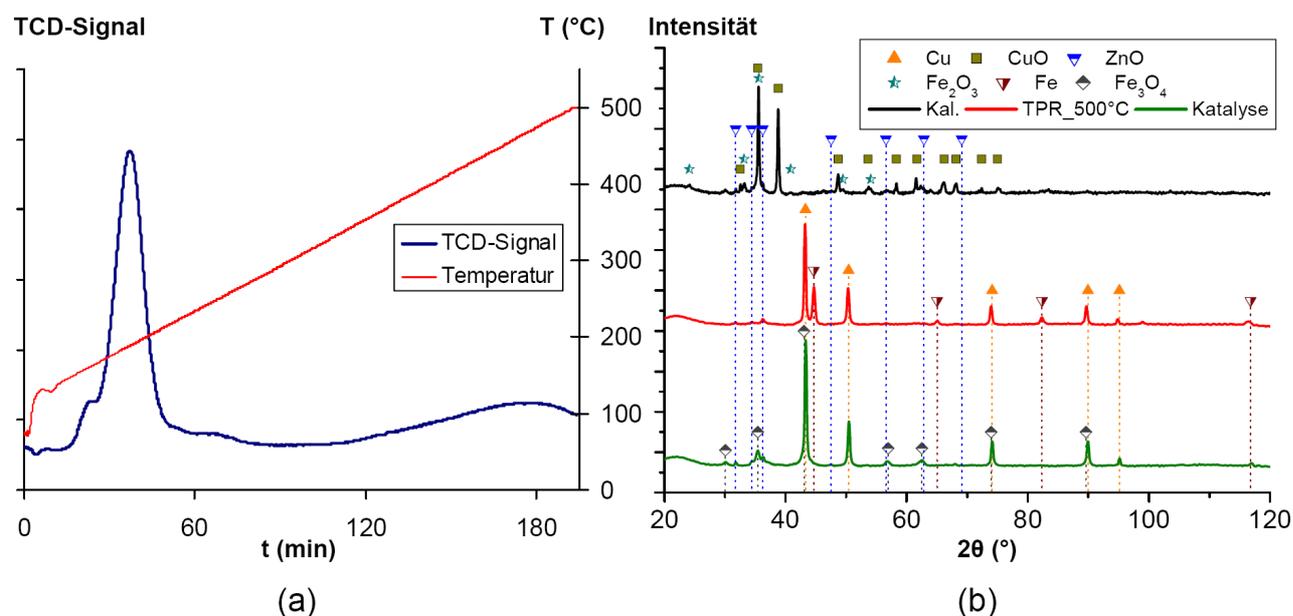


Abbildung 27: (a) TPR-Ergebnisse von **K22** und (b) XRD-Aufnahmen von **K22** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

6.2.2 Katalysatorvorstufen K18-K19 und K24

Im Vergleich zu den in Kap. 6.2.1 beschriebenen Systemen, zeigt sich bei der Betrachtung der TPR- und XRD-Messungen der Systeme, die mittels Fällungstitation hergestellt wurden, ein abweichendes Verhalten. Durch die Methode der Fällung und der anschließenden Kalzinierung (Kap. 5.4.2) entstehen in der kalzinierten Form Spinellverbindungen der jeweiligen Metalloxide miteinander. Die XRD-Signale dieser Spinelle liegen alle im selben Bereich und überlagern daher.

In Abbildung 28 sind die mit **K18** erhaltenen Ergebnisse aufgezeigt. Die Signale der Spinelle des kalzinierten Systems können nicht eindeutig zugeordnet werden. Aufgrund des Verhaltens des Systems während der TPR-Untersuchung und während der Reaktion in der Laboranlage und aufgrund der Abwesenheit anderer charakteristischer Signale (z.B.

ZnO oder CuO), kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich um ein Gemisch aus ZnCo_2O_4 , CuAl_2O_4 und ZnAl_2O_4 handelt (Abbildung 28b). Die TPR-Kurve zeigt ein Maximum bei etwa 200 °C mit einer leichten Schulter, welches im Bereich der CuO-Reduktion liegt und somit dem Zerfall des CuAl_2O_4 -Spinells mit der einhergehenden Reduktion zu elementarem Kupfer zugeordnet werden kann (Abbildung 28a). Die weiteren Maxima bei 298 und 403 °C können dementsprechend dem Zerfall der anderen Spinelle und ihrer partiellen Reduktion zugeordnet werden. Die XRD-Aufnahme nach der TPR-Messung ist, ebenso wie die des oxidischen Precursors nicht eindeutig. Es ist lediglich erkennbar, dass elementares Kupfer sowie Cobalt im System neben einem Spinell (ev. ZnAl_2O_4) vorliegen. Nach längerer Zeit bei höherer Temperatur und unter Synthesegas in der Laboranlage sind im Diffraktogramm deutlich die Signale von ZnO, und den Elementen Kupfer und Cobalt erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass ZnAl_2O_4 und damit auch die getesteten Systeme unter Reaktionsbedingungen nicht stabil sind und sich verändern. Dies stimmt auch mit den in Kap. 6.3.2 beschriebenen Ergebnissen der Synthesegasumsetzung überein.

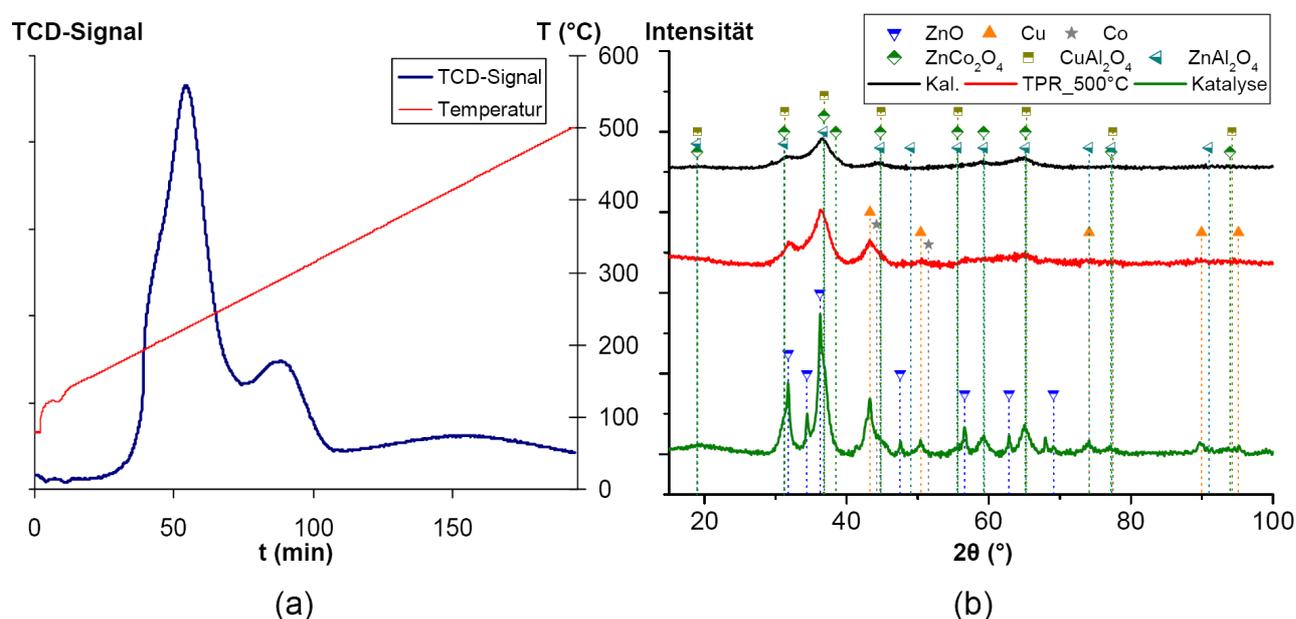


Abbildung 28: (a) TPR-Ergebnisse von **K18** und (b) XRD-Aufnahmen von **K18** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Für die Katalysatorvorstufe **K19**, in dem verglichen mit **K18** ein geringeres Cu/Co-Verhältnis zum Einsatz kam, zeigt sich ein ähnliches Bild. In der TPR-Kurve überlagern

sich die beiden Maxima (200 und 298 °C), die bei **K18** (Abbildung 28a) noch getrennt waren, zu einem Maximum bei 300 °C mit einer Schulter bei 280 °C (Abbildung 29a). Das Maximum bei 480 °C bleibt unverändert. Die XRD-Aufnahme nach der Reduktion zeigt wieder die Signale von elementarem Kupfer und Cobalt (Abbildung 29b). Im Gegensatz zu **K18** sind hier bereits deutlich die charakteristischen Signale von ZnO erkennbar, was auf einen höheren Anteil an ZnCo₂O₄ zurückzuführen ist. Auch **K19** verändert sich unter den Reaktionsbedingungen in der Laboranlage nochmals deutlich, was sich auch hier in einem sich stark ändernden Reaktionsverhalten äußert (Kap. 6.3.2).

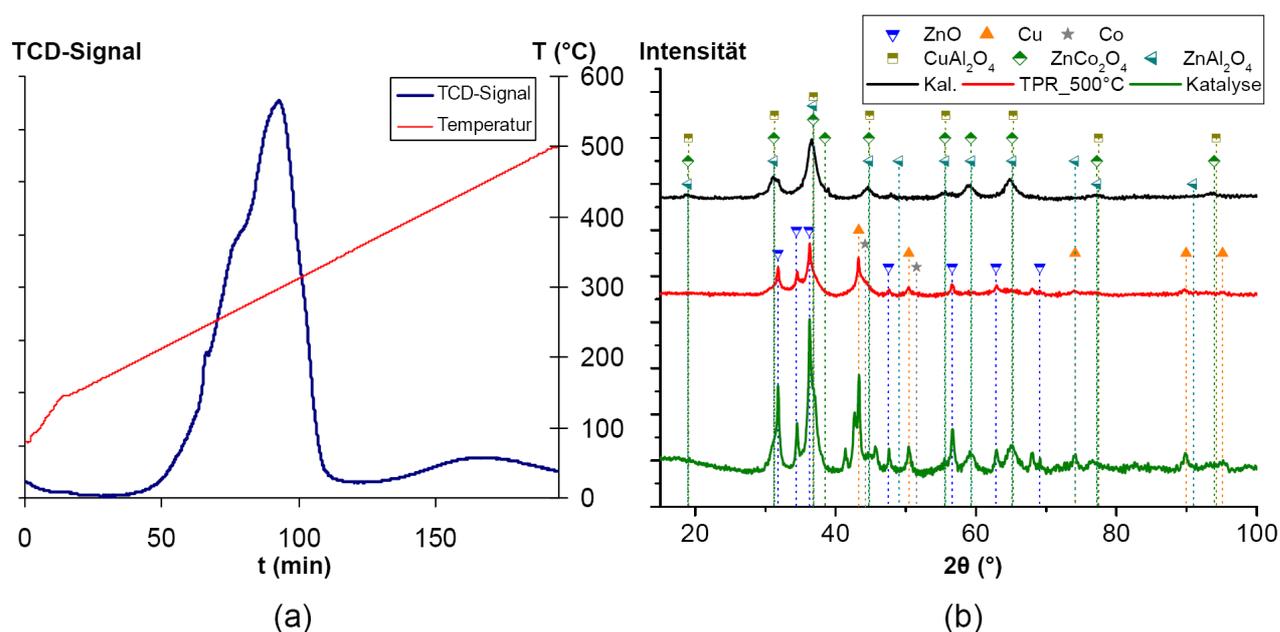


Abbildung 29: (a) TPR-Ergebnisse von **K19** und (b) XRD-Aufnahmen von **K19** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Im Fall von **K24** wurde erneut ein Austausch von Cobaltoxid gegen Eisenoxid im System durchgeführt und die Auswirkungen untersucht. Ähnlich wie bei **K18** und **K19** zeigt auch **K24** ein abweichendes Verhalten verglichen mit ähnlichen Systemen, die mittels wässriger Imprägnierung hergestellt wurden (vgl. **K21** und **K22** in Kap. 6.2.1). Auch hier überlagern sich in der XRD-Aufnahme des oxidischen Precursors die Signale verschiedener möglicher Spinelle (Abbildung 30b). Die Maxima im Verlauf der TPR-Kurve (Abbildung 30a) können hier nicht sicher zugeordnet werden. Vergleicht man das Diagramm mit dem in Abbildung 26, beschreibt das kleine scharfe Maximum bei etwa 190 °C die Reduktion einer Fe(III)oxid-Spezies zu einer Fe(II)oxid-Spezies, wobei beide in den XRD-Aufnahmen we-

gen der Überlagerung mit anderen Signalen nicht separat erkennbar sind. Das Maximum bei $\sim 205^\circ\text{C}$ liegt wieder im Temperaturbereich der Reduktion des Kupferoxides, was den Zerfall des Spinells CuAl_2O_4 voraussetzt. Welcher Reduktion oder Umlagerung das Maximum beim 275°C zuzuschreiben ist, wird aus den XRD-Aufnahmen nicht deutlich. Eindeutig zu erkennen ist dagegen, dass sich das System wieder sehr stark unter den gewählten Reaktionsbedingungen in der Laboranlage verändert. In dem dargestellten Diffraktogramm nach der Katalyse sind die Signale von ZnO, elementarem Kupfer und dem Spinell FeAl_2O_4 erkennbar.

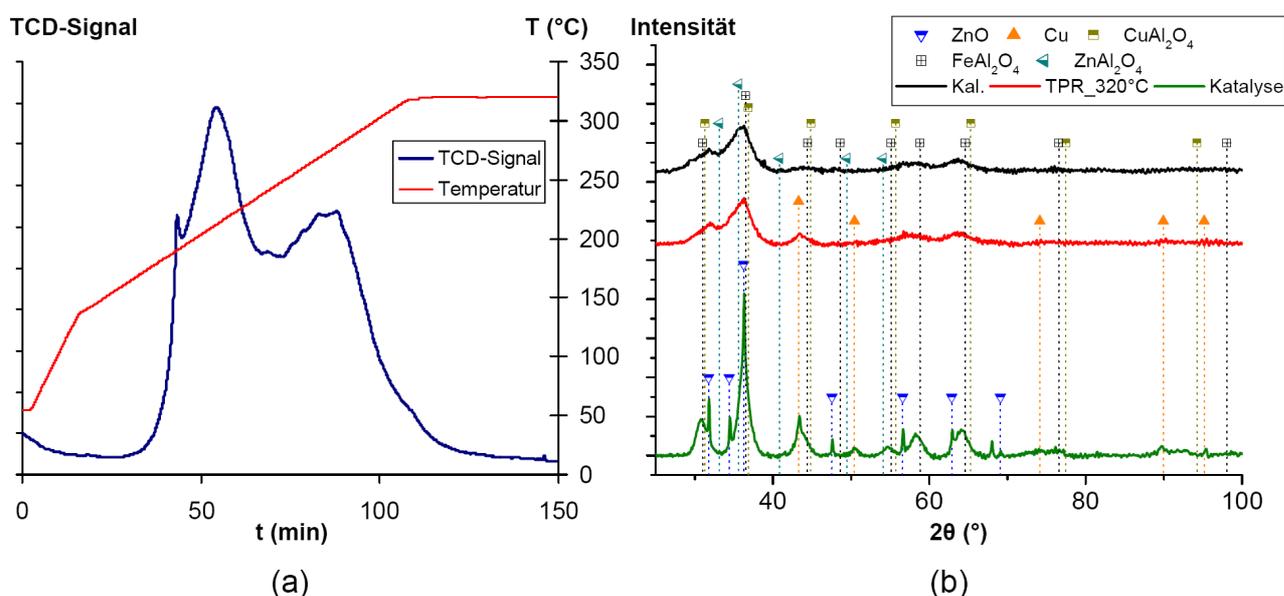


Abbildung 30: (a) TPR-Ergebnisse von **K24** und (b) XRD-Aufnahmen von **K24** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

6.2.3 Katalysatorvorstufen K17 und K23

Die Katalysatorvorstufen **K17** und **K23** wurden mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt (Kap. 5.4.3). **K17** zeigt in der XRD-Aufnahme nach der Kalzinierung die charakteristischen Signale von CuO und ZnCo_2O_4 (Abbildung 31b). Die Ausbildung des Spinells ist in diesem Fall dadurch zu erklären, dass die Metalle während der Herstellung verfahrensbedingt alle gleichzeitig in das System eingebracht wurden. Das Maximum der TPR-Kurve bei 200°C mit der leichten Schulter auf der Hochtemperaturseite ist, wie bei den Systemen **K01-K16** und **K21-K22** (Kap. 6.2.1), der Reduktion von heterogen verteiltem CuO zu elementarem Kupfer zuzuschreiben (Abbildung 31a). Das zweite Maximum des H_2 -Verbrauchs bei

300 °C spiegelt den Zerfall von ZnCo_2O_4 mit gleichzeitiger Reduktion von Cobalt(III)- zu Cobalt(II)oxid wieder. Unter das Maximum fällt ebenfalls die weitere Reduktion des gebildeten CoO zu $\text{Co}(0)$. Diese läuft dabei bei relativ niedrigen Temperaturen ab, da wieder der Synergismus von Kupfer- und Cobaltoxid vorhanden ist (vgl. Kap. 6.2.1). Die XRD-Aufnahmen nach der TPR-Messung und nach dem Einsatz in der Laboranlage belegen diese Aussagen. Während nach der TPR-Messung die charakteristischen Signale von $\text{Cu}(0)$, $\text{Co}(0)$ und ZnO zu sehen sind, sind nach dem Einsatz in der Laboranlage auch die von CoO sichtbar. Die Bedingungen in der Laboranlage reichen mit 300 °C nicht aus um das entstehende CoO vollständig zu reduzieren. Die Peaks bei 18° im XRD nach der Kalzinierung und bei 29° im XRD nach der TPR-Messung konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, sind aber wahrscheinlich auf eine Siliciumoxidspezies zurückzuführen.

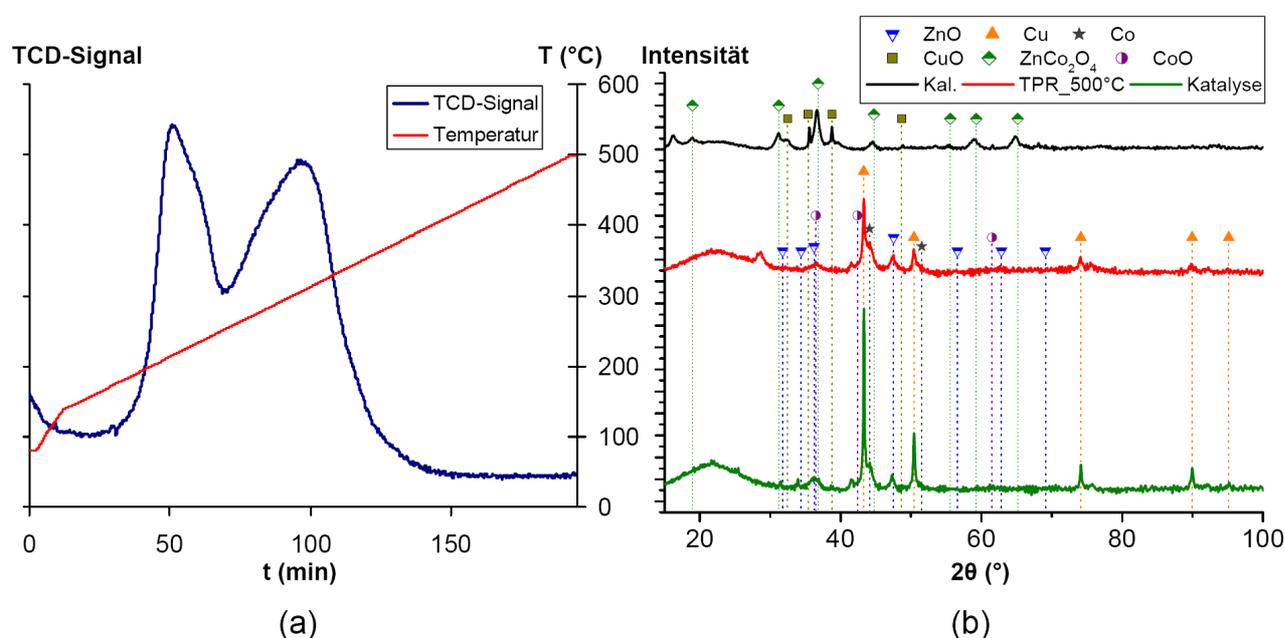


Abbildung 31: (a) TPR-Ergebnisse von **K17** und (b) XRD-Aufnahmen von **K17** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Im Precursor **K23** ist das Cobaltoxid durch Eisenoxid ersetzt. Das System zeigt in seinem Reduktionsverhalten und den erhaltenen Diffraktogrammen ähnliche Ergebnisse wie die Systeme **K21** und **K22**, welche mittels wässriger Imprägnierung hergestellt wurden (Kap. 6.2.1.4). Das Reduktionsverhalten ist entsprechend zu interpretieren. Das vorhandene CuO wird bei 200 °C zu $\text{Cu}(0)$ reduziert und gleichzeitig wird Eisen(III) in Fe_2O_3 zu Eisen(II)oxid umgewandelt (Abbildung 32). Die charakteristischen Signale von Fe_3O_4 in der vorliegen-

den XRD-Aufnahme nach dem Einsatz in der Laboranlage sind jedoch weniger ausgeprägt als im Fall von **K21**. Nach der TPR-Untersuchung sind deutlich die Signale von Fe(0) zu erkennen, was die Reduktion des gebildeten Fe₃O₄ bei den gewählten Bedingungen belegt (Abbildung 32b). Das zugehörige Maximum im H₂-Verbrauch in der TPR-Kurve liegt bei etwa 400 °C. Die Signale von ZnO sind in den Diffraktogrammen nicht eindeutig zu erkennen, was mit dem geringen Zinkoxidanteil in dem System zu begründen ist.

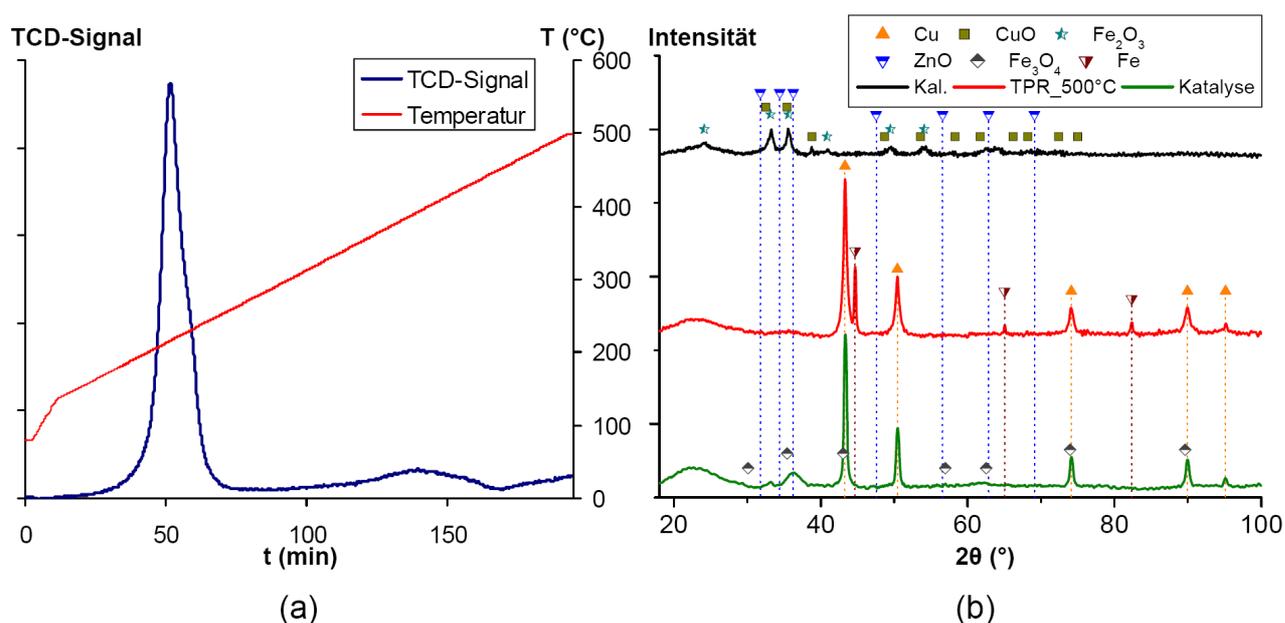


Abbildung 32: (a) TPR-Ergebnisse von **K23** und (b) XRD-Aufnahmen von **K23** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

6.2.4 Katalysatorvorstufe K20

Der Katalysatorprecursor **K20** wurde mittels Hydrothermalsynthese (Kap. 5.4.4) hergestellt. Ziel war es hierbei die Vorteile des mittels Sol-Gel-Verfahrens hergestellten Systems **K17**, welches einen relativ stabilen CO-Umsatz in der Laboranlage zeigt (vgl. Kap. 6.3.3), zu nutzen und durch die Ausbildung einer größeren spezifischen Oberfläche die Aktivität zu steigern. Die ICP-AES-Analyse von **K20** zeigt jedoch, dass die verwendeten Metallnitrate während der Synthese nicht vollständig in das Siliciumoxidgitter eingebaut wurden (Kap. 5.5.4). Dies wird auch an den Ergebnissen der TPR-Messung und den XRD-Aufnahmen deutlich (Abbildung 33). Die XRD-Aufnahme von **K20** nach der Kalzinierung

zeigt die charakteristischen Signale des Spinells ZnCo_2O_4 (Abbildung 33b). Ob auch die von Co_3O_4 vorhanden sind, ist nicht ersichtlich, da sich diese mit denen von ZnCo_2O_4 teilweise decken. Die Signale von ZnO sind nur leicht und die von CuO nicht erkennbar. Betrachtet man die TPR-Kurve (Abbildung 33a) und die entsprechende XRD-Aufnahme zeigt sich, dass CuO im System vorhanden sein muss. Dieses wird bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ zu $\text{Cu}(0)$ reduziert, was durch eine Schulter im TPR-Spektrum ersichtlich ist. Im weiteren Verlauf der Kurve sind drei sich überlagernde Maxima im Bereich von 300 bis etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$ erkennbar. Eine eindeutige Zuordnung ist hier nicht möglich. Betrachtet man jedoch die TPR-Aufnahme von **K02** in Abbildung 18, so kann eines der scharfen Maxima dem Zerfall von ZnCo_2O_4 mit der einhergehenden Reduktion von Cobalt(III)oxid im Spinell zu Cobalt(II)oxid zugeordnet werden. Das zweite scharfe Maximum entspricht dem Zerfall von Co_3O_4 und ebenfalls der einhergehenden Bildung von CoO .

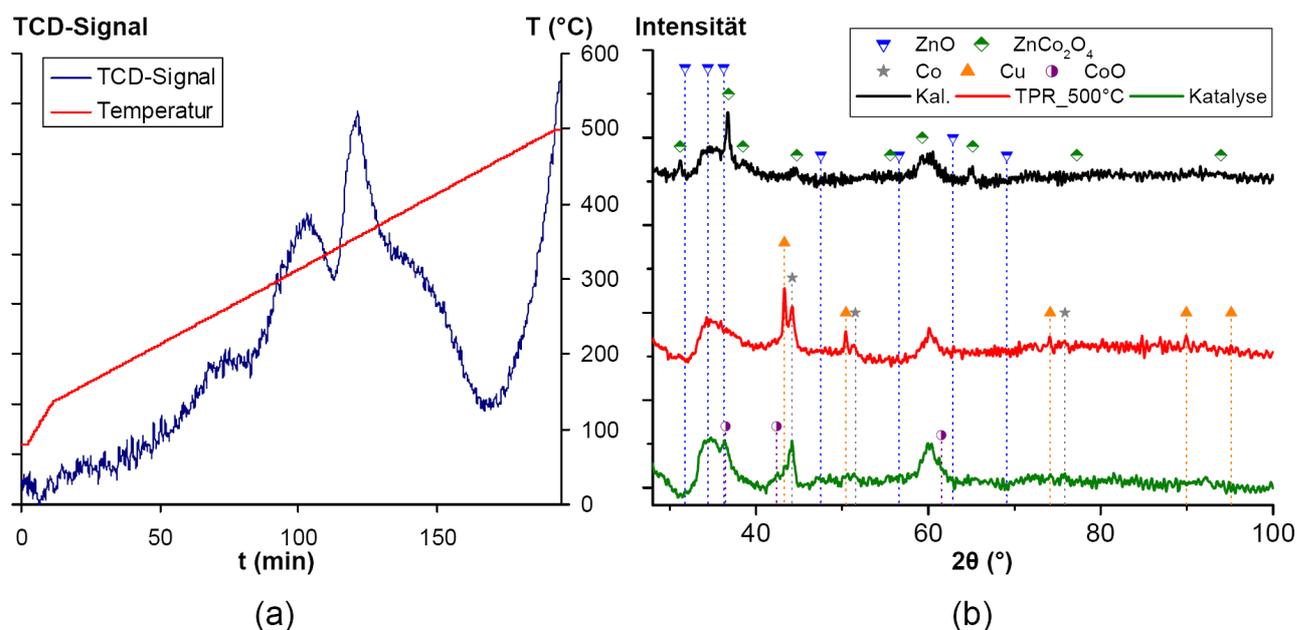


Abbildung 33: (a) TPR-Ergebnisse von **K20** und (b) XRD-Aufnahmen von **K20** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage

Die Anwesenheit von Kupfer im System führt nunmehr dazu, dass das gebildete CoO teilweise zu $\text{Co}(0)$ reduziert wird, was dem breiten Maximum in der TPR-Kurve bei etwa $370\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht. Bei $470\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt dann das Maximum der CoO -Reduktion, welches sich jedoch bei der gewählten Endtemperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ nicht vollständig ausbildet. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen von **K02** (Kap. 6.2.1.1) und der XRD-

Aufnahme von **K20** nach der TPR-Messung (Abbildung 33b), welche die Signale von elementarem Kupfer und Cobalt beinhaltet. Diejenigen von CoO sind hier weitgehend von denen des ZnO und dem Hintergrund überlagert, in der XRD-Aufnahme nach dem Einsatz in der Laboranlage jedoch erkennbar. Das Signal bei 60.5° in den Diffraktogrammen konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, gehört aber wahrscheinlich zu dem Siliciumoxidgitter und bleibt während der Untersuchungen unverändert.

6.2.5 Katalysatorvorstufen K25-K33

Vergleichend zu den bisher vorgestellten Synthesemethoden wird das Verhalten der Katalysatorvorstufen, die mittels Incipient Wetness-Methode hergestellt wurden (vgl. Kap. 5.4.5), im folgenden Abschnitt diskutiert. Die Systeme zeigen ein ähnliches Verhalten wie die mittels wässriger Imprägnierung hergestellten Systeme (Kap. 6.2.1). Der Unterschied liegt bei der Synthese zum einen darin, dass eine wesentlich geringere Wassermenge zum Lösen der Metallnitrate und damit auch eine unterschiedliche Trocknungsprozedur zum Einsatz kommt und zum anderen im Einsatz von Zitronensäure als Spacer (Kap. 5.4.5).

6.2.5.1 Effekte der Anwesenheit von Zitronensäure während der Präparation

Mittels der Systeme **K25** und **K26** wurden die Unterschiede, welche die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Zitronensäure während der Synthese mit sich bringt, untersucht. Beide Systeme wurden mit der gleichen Imprägnierreihenfolge hergestellt. Im ersten Schritt wurde dem System Cobalt-, im zweiten Kupfer- und im dritten Schritt Zinkoxid zugefügt. Die TPR-Kurve von **K25** zeigt zwei klare Maxima bei 171 und bei 243 °C (Abbildung 34a). Das zweite Maximum zeigt auf der Niedertemperaturseite bei 200 °C eine leichte Schulter. Die Zuordnung der Maxima entspricht der in Kap. 6.2.1 beschriebenen. Bei 171 °C läuft die Reduktion von CuO zu elementarem Kupfer ab. Die Abwesenheit einer Schulter hier deutet darauf hin, dass das CuO fein verteilt im System und nicht als Bulk vorliegt. Die Anwesenheit von Zitronensäure führt zu einer besseren Dispersion der Metallnitrate während der Herstellung, was auch von Takahashi *et al.* beschrieben wurde [122]. Die Gruppe um Li untersuchte ebenfalls die Auswirkungen einer Zugabe von Zitronensäure während der Synthese von NiW-Katalysatoren und beschreibt Einflüsse auf die Porenstruktur und die Aktivität der Systeme in der Hydrodesulfonierung [136]. Die Schulter des zweiten Maximums der TPR-Kurve ist der Reduktion von Cobalt(III) im Spinell Co_3O_4 zu Cobalt(II)oxid zuzuschreiben und das ausgeprägte Maximum (243 °C) der vollständigen Reduktion zu

elementarem Cobalt. Der synergistische Effekt zwischen CuO und Co_3O_4 ist bei diesem System ausgeprägt, was auf die homogene Verteilung der Salze im System zurückgeführt werden kann. Die XRD-Aufnahmen in Abbildung 34b zeigen, dass in **K25** nach der Kalzinierung die jeweiligen Metalloxide vorhanden sind. Die Aufnahme nach der TPR-Messung zeigt die charakteristischen Signale von ZnO und elementarem Kupfer und Cobalt. Dies bestätigt die Zuordnung der Maxima in der TPR-Kurve. Nach dem Einsatz in der Laboranlage und der Synthesegasumsetzung zeigt die XRD-Aufnahme neben ZnO, Cu(0) und Co(0) auch die charakteristischen Signale eines Silikates ($(\text{Zn},\text{Co})_2\text{SiO}_4$; Ref.code 00-046-1316). Aufgrund des hohen relativen Cobaltanteils im System handelt es sich wahrscheinlich um das entsprechende Cobaltspinnell. Durch die homogene Verteilung und den höheren Cobaltanteil im System findet die Ausbildung solcher Silikate leichter statt als in den bisher beschriebenen Systemen [137]. Li *et al.* untersuchten den Einfluss von Wasser auf die Umsetzung von Synthesegas im FT-Prozess über Co/SiO₂ Systemen und beschrieben ebenfalls das Auftreten einer Wechselwirkung von Co(0) mit dem Träger unter der Ausbildung von Cobalt-silikaten [138].

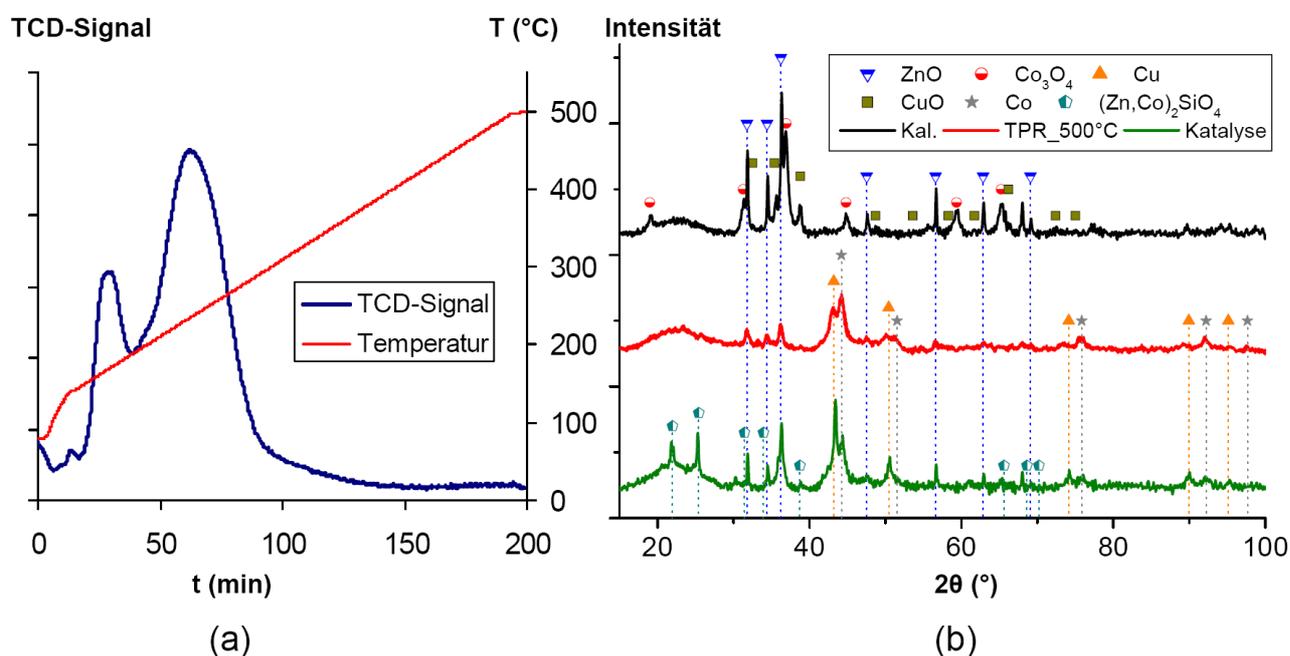


Abbildung 34: (a) TPR-Ergebnisse von **K25** und (b) XRD-Aufnahmen von **K25** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Betrachtet man dagegen System **K26**, deuten die Ergebnisse von TPR und XRD (Abbildung 35) darauf hin, dass die Anwesenheit von Zitronensäure während der Katalysatorpräparation für die feine Verteilung und damit auch für den ausgeprägten Synergismus zwischen Kupfer- und Cobaltoxid in **K25** ausschlaggebend ist. Die TPR-Kurve zeigt hier im Temperaturbereich von 150 bis 300 °C sich überlagernde Signale. Das Maximum bei etwa 200 °C kann wieder der CuO-Reduktion zu elementarem Kupfer zugeschrieben werden. Durch die Überlagerung kann kein eindeutiger Rückschluss auf den Verteilungsgrad des CuO gezogen werden. Die Peaks im weiteren Verlauf entsprechen dem Zerfall des vorhandenen Co_3O_4 mit der einhergehenden Reduktion zu CoO. Man erkennt ein weiteres langgezogenes Maximum bei 500 °C mit einer Schulter bei etwa 430 °C. Dieses entspricht der Reduktion des CoO im System, welches keine synergistische Wechselwirkung mit CuO zeigt. Die Schulter entspricht wieder der Reduktion von feinverteiltem CoO und das Maximum im Anschluss dem CoO im Bulk. Die Reduktion verläuft jedoch bei 500 °C nicht vollständig. Die Anwesenheit der charakteristischen Signale von CoO neben elementarem Cobalt in der XRD-Aufnahme nach der TPR Messung, bestätigen diese Aussage (Abbildung 35b).

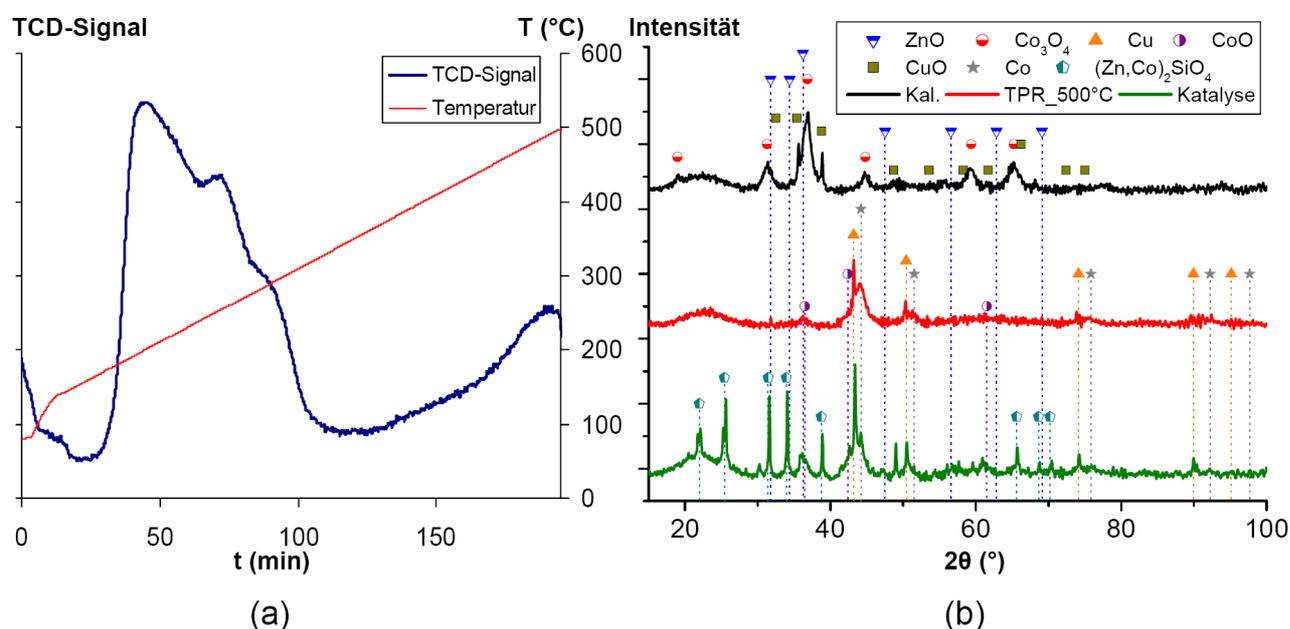


Abbildung 35: (a) TPR-Ergebnisse von **K26** und (b) XRD-Aufnahmen von **K26** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Auch das Diffraktogramm von **K26** nach der Synthesegasumsetzung zeigt, dass sich nach längerer Zeit bei 300 °C, das Silikat $(\text{Zn,Co})_2\text{SiO}_4$ bildet. Die Anwesenheit der Signale von elementarem Cobalt deutet darauf hin, dass ein Teil des vorhandenen CoO , welcher in Wechselwirkung mit dem CuO steht, auch schon bei Temperaturen bis 300 °C reduziert wird.

6.2.5.2 Effekte einer variierenden Imprägnierreihenfolge

Im Fall von **K27** wurde eine abweichende Imprägnierreihenfolge gewählt. Dem System wurde im ersten Schritt Kupfer-, dann Cobalt- und zuletzt Zinkoxid zugefügt. Die TPR-Kurve zeigt hier ein ähnliches Verhalten wie im Fall von **K26**, mit dem Unterschied, dass die Maxima wesentlich deutlicher zu erkennen sind, was auf eine gleichmäßigere Verteilung der Oxide im System schließen lässt (Abbildung 36a). Dies kann wieder auf die während der Synthese anwesende Zitronensäure zurückgeführt werden (vgl. Kap. 6.2.5.1). Im Fall von **K27** ist also die Reihenfolge der Imprägnierung maßgeblich für den weniger ausgeprägten Synergismus zwischen CuO und Co_3O_4 verantwortlich. Die XRD-Aufnahmen in Abbildung 36b zeigen die gleichen Signale wie im Fall von **K26** mit dem Unterschied, dass die Reduktion von CoO zu elementarem Cobalt bei den gewählten Bedingungen der TPR-Messung vollständig ist.

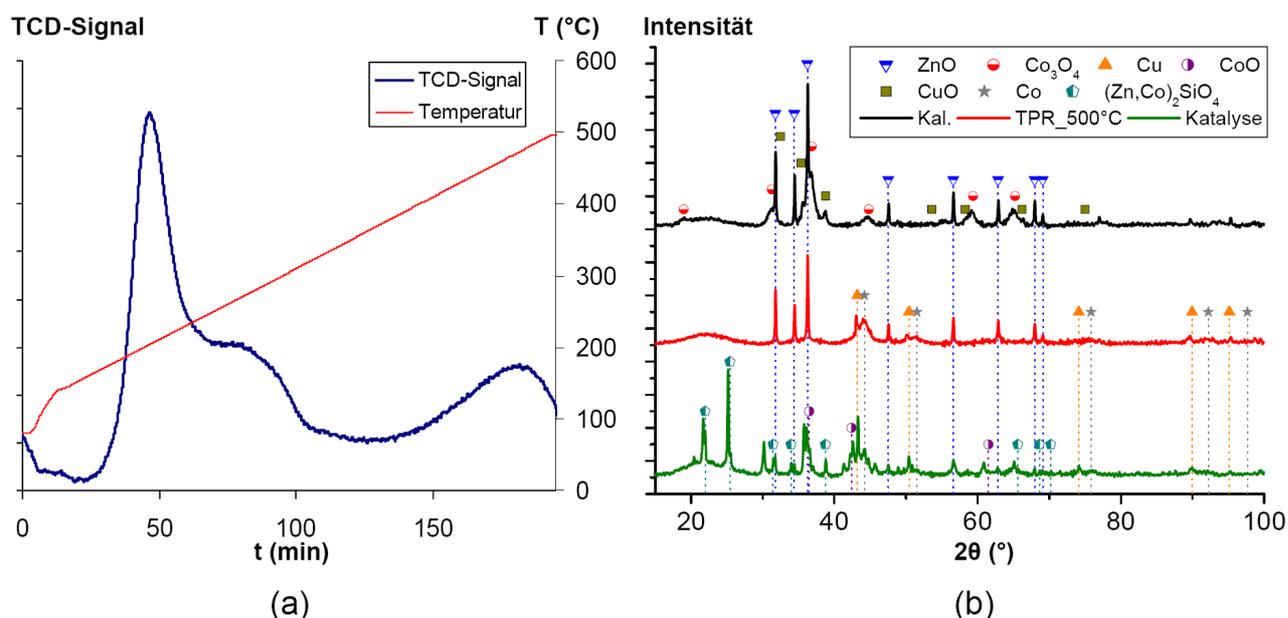


Abbildung 36: (a) TPR-Ergebnisse von **K27** und (b) XRD-Aufnahmen von **K27** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

An **K30** wurden ebenfalls Auswirkungen einer abweichenden Imprägnierreihenfolge untersucht. In diesem Fall wurde das System zunächst mit Zinkoxid, dann mit Kupferoxid und zuletzt mit Cobaltoxid dotiert. Die TPR-Kurve zeigt ein Maximum bei 230 °C, welches der Reduktion von CuO zu Cu(0) zuzuschreiben ist (Abbildung 37a). Auch hier führt die Anwesenheit von Zitronensäure während der Imprägnierung zu einer homogeneren Verteilung des CuO im System, was durch das Ausbleiben einer Schulter im ersten Maximum zu erkennen ist. Ein zweites Maximum bei 335 °C und die Schulter bei 385 °C sind der Reduktion von Cobalt(III) aus dem Spinell Co_3O_4 zu CoO und dessen weiterer Reduktion zu Co(0) zuzuordnen. Der Synergismus zwischen CuO und Co_3O_4 ist in diesem Fall sichtbar, aber nicht sonderlich ausgeprägt, was sich anhand der hohen Temperatur für die vollständige Reduktion des CoO (>500 °C) zeigt. In Abbildung 37b sind die XRD-Aufnahmen von **K30** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und nach der Aktivierung und dem Einsatz in der Laboranlage dargestellt. Nach der Kalzinierung sind wieder die Signale der Metalloxide erkennbar, wobei die von ZnO hier durch Überlagerung mit den anderen nur schwach erkennbar sind. Deutlich zu erkennen ist, dass Co_3O_4 und CuO nach der TPR-Messung nahezu vollständig reduziert vorliegen, was sowohl nach der Aktivierung als auch nach der Synthesegasumsetzung nur für Kupfer zutrifft. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der TPR-Messung. Nach längerer Zeit bei 300 °C in der Anlage bildet sich wieder das schon beschriebene Silikat ($(\text{Zn},\text{Co})_2\text{SiO}_4$).

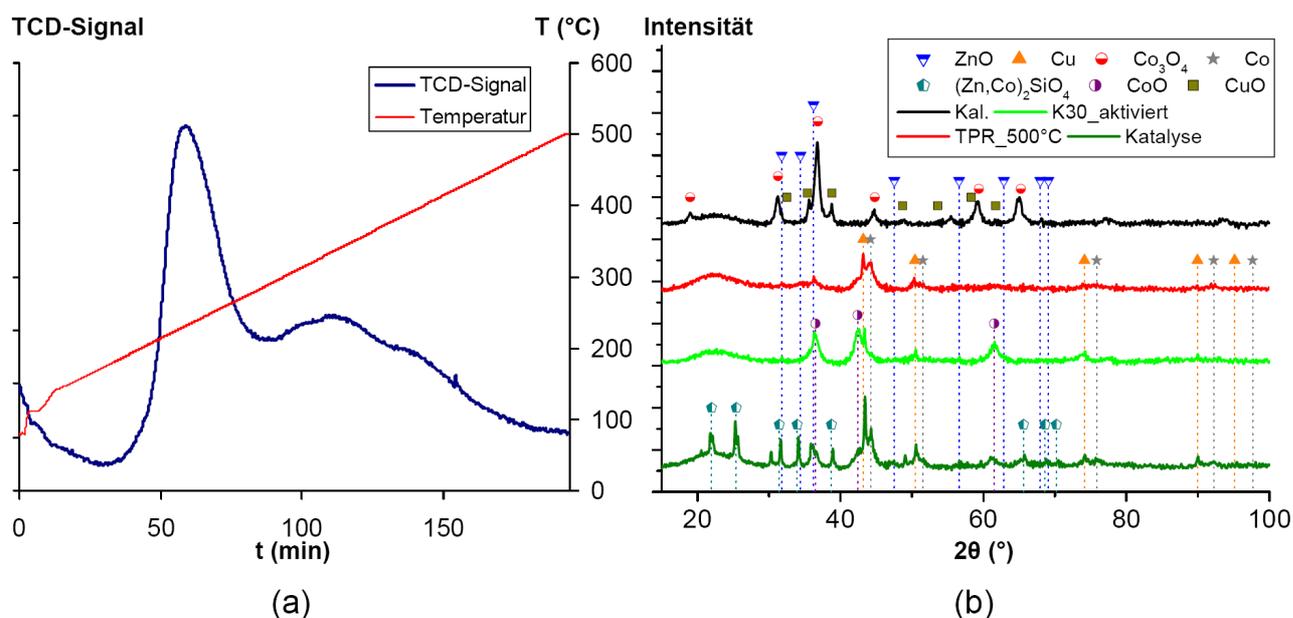


Abbildung 37: (a) TPR-Ergebnisse von **K30** und (b) XRD-Aufnahmen von **K30** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und der Aktivierung bzw. dem Einsatz in der Laboranlage.

Bei dem Katalysator **K28** wurden die drei Metallnitrate simultan und in einem Imprägnierschritt auf SiO_2 aufgebracht. Die XRD-Aufnahme der kalzinierten Form zeigt keine charakteristischen Signale von ZnO (Abbildung 38b). Stattdessen erkennt man deutlich die charakteristischen Signale der Spinellverbindung ZnCo_2O_4 , die auch schon im Fall von **K02**, **K17**, **K18** und **K19** gefunden wurde. Die Signale von CuO sind nur schwach zu erkennen und decken sich teilweise mit denen des Spinells. Die TPR-Kurve zeigt ein scharfes Signal bei 230°C und ein breites Maximum bei 300°C (Abbildung 38a). Das erste Maximum entspricht der Reduktion von CuO zu $\text{Cu}(0)$ und dem Zerfall von ZnCo_2O_4 mit der einhergehenden Reduktion von Cobalt(III)- zu Cobalt(II)oxid. Die Peaks der beiden Vorgänge überlagern sich im Fall von **K28**. Die XRD-Aufnahme nach der TPR-Messung zeigt die charakteristischen Signale von ZnO , elementarem Cu und Co und damit, dass das zweite Maximum der Reduktion von CoO zu elementarem Cobalt zuzuordnen ist. Auch hier besteht eine Wechselwirkung von CuO mit dem entstehenden CoO , was durch die vollständige Reduktion unterhalb von 400°C deutlich wird. Nach dem Einsatz in der Laboranlage sind im Diffraktogramm die Signale für ZnO , CoO , $\text{Cu}(0)$, $\text{Co}(0)$ und $(\text{Zn},\text{Co})_2\text{SiO}_4$ sichtbar. Die Reduktion ist somit unter den gewählten Bedingungen in der Anlage nicht vollständig.

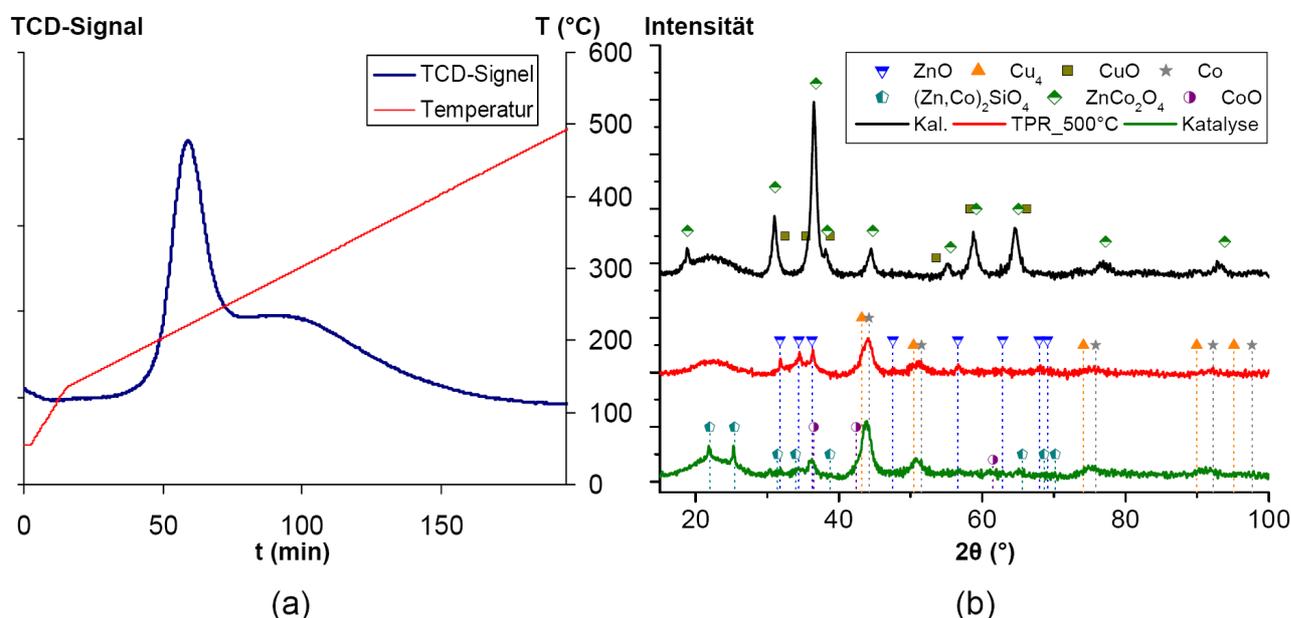


Abbildung 38: (a) TPR-Ergebnisse von **K28** und (b) XRD-Aufnahmen von **K28** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

6.2.5.3 Direkter Vergleich von wässriger Imprägnierung und Incipient Wetness-Methode

Das System **K29** wurde für einen direkten Vergleich der Methode der wässrigen Imprägnierung mit der Incipient Wetness-Technik herangezogen. **K29** hat im Vergleich zu den Systemen **K25-K28** und **K30** ein um 0.7 höheres Cu/Co-Verhältnis ($\text{Cu/Co} = 1.2$) und entspricht sowohl in seiner Imprägnierreihenfolge als auch in seiner Zusammensetzung dem Katalysatorsystem **K05** (Kap. 6.2.1). Vergleicht man die beiden Systeme, hat die unterschiedliche Präparation keinen gravierenden Einfluss auf die Ergebnisse der TPR- und XRD-Analytik (vgl. Abbildung 20 und Abbildung 39). Auch hier erkennt man in der TPR-Kurve ein Maximum des H_2 -Verbrauches bei $\sim 170^\circ\text{C}$ für die Reduktion von feinverteiltem CuO zu Cu(0). Die Schulter bei $\sim 190^\circ\text{C}$ entspricht wieder der Reduktion von als Bulk vorliegendem CuO. Im Gegensatz dazu führt diese im Fall von **K05** in der TPR Messung zu einem separaten Maximum (Abbildung 20a). Der Unterschied des Verteilungsgrades kann, wie bei dem Vergleich von **K25** mit **K26** deutlich wurde, auf die Anwesenheit von Zitronensäure während der Imprägnierung von **K29** zurückgeführt werden. Das Maximum der Kurve bei 258°C gehört wie bei **K05** zu dem Zerfall des Spinells Co_3O_4 und der Reduktion zu CoO. Die sich anschließende Reduktion des CoO zu Co(0) zeigt sich in beiden Fällen durch eine sich anschließende Schulter bei etwa 300°C .

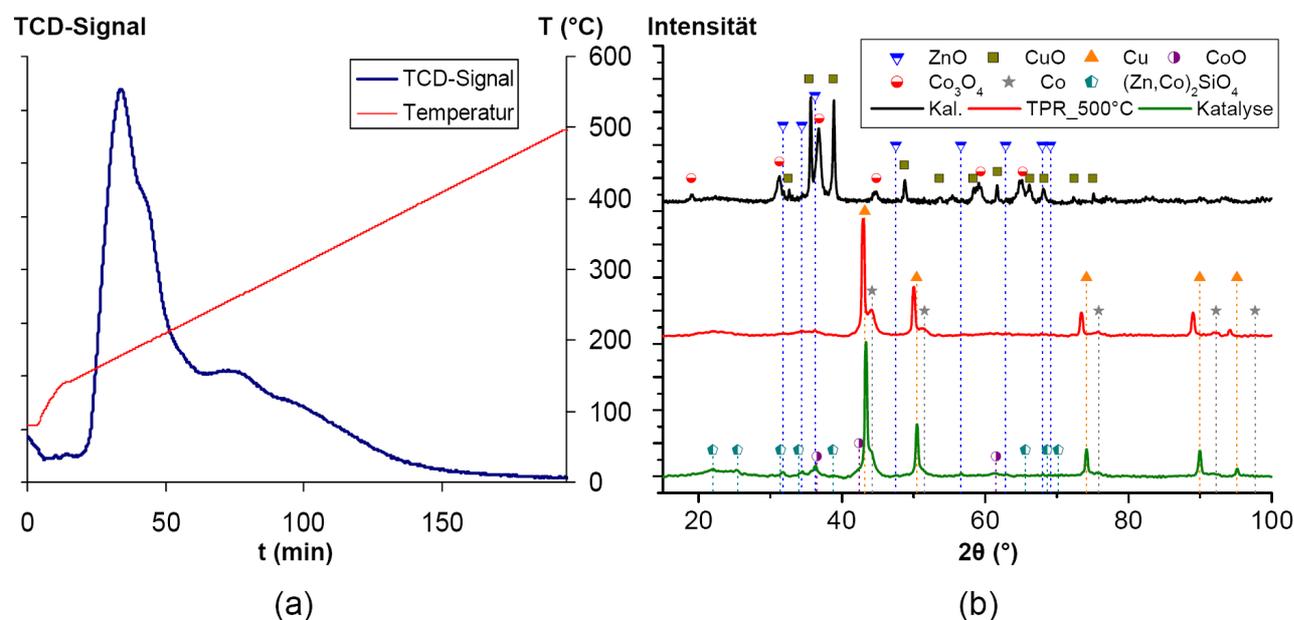


Abbildung 39: (a) TPR-Ergebnisse von **K29** und (b) XRD-Aufnahmen von **K29** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Die XRD-Aufnahmen von **K29** zeigen eine vollständige Reduktion des im System befindlichen Cobalt- und Kupferoxids. Nach der katalytischen Umsetzung in der Laboranlage bei 300 °C sind dagegen die Signale von Cu(0), Co(0) und CoO erkennbar, was sich auch hier mit den TPR-Ergebnissen deckt. Auffällig ist weiter, dass die Bildung des Silikats $(\text{Zn,Co})_2\text{SiO}_4$ wesentlich geringer ausgeprägt ist als bei den Systemen mit einem geringen Cu/Co-Verhältnis (**K25-K38** und **K30**; Cu/Co = 0.5).

Zur Untersuchung einer Alkalimetalldotierung auf die Synthesegasumsetzung (vgl. Kap. 6.3.5.3) wurde **K33** hergestellt, welches dem System **K29** mit zusätzlicher Kaliumcarbonatdotierung entspricht. Diese Dotierung hat ein unterschiedliches Reduktionsverhalten des Systems zur Folge. Die TPR-Kurve zeigt das Maximum der CuO-Reduktion erst bei 270 °C und damit um etwa 100 °C zu höheren Temperaturen verschoben als bei **K29** (Abbildung 40a). Das Maximum der Co_3O_4 Reduktion zu CoO bzw. die Schulter für die CoO Reduktion zu Co(0) liegen mit 328 bzw. 400 °C ebenfalls deutlich höher als im Fall von **K29**. Dies ist auf die schlechtere Zugänglichkeit der zu reduzierenden Oxide durch die Beschichtung in einem vierten Imprägnierschritt mit K_2CO_3 zu erklären.

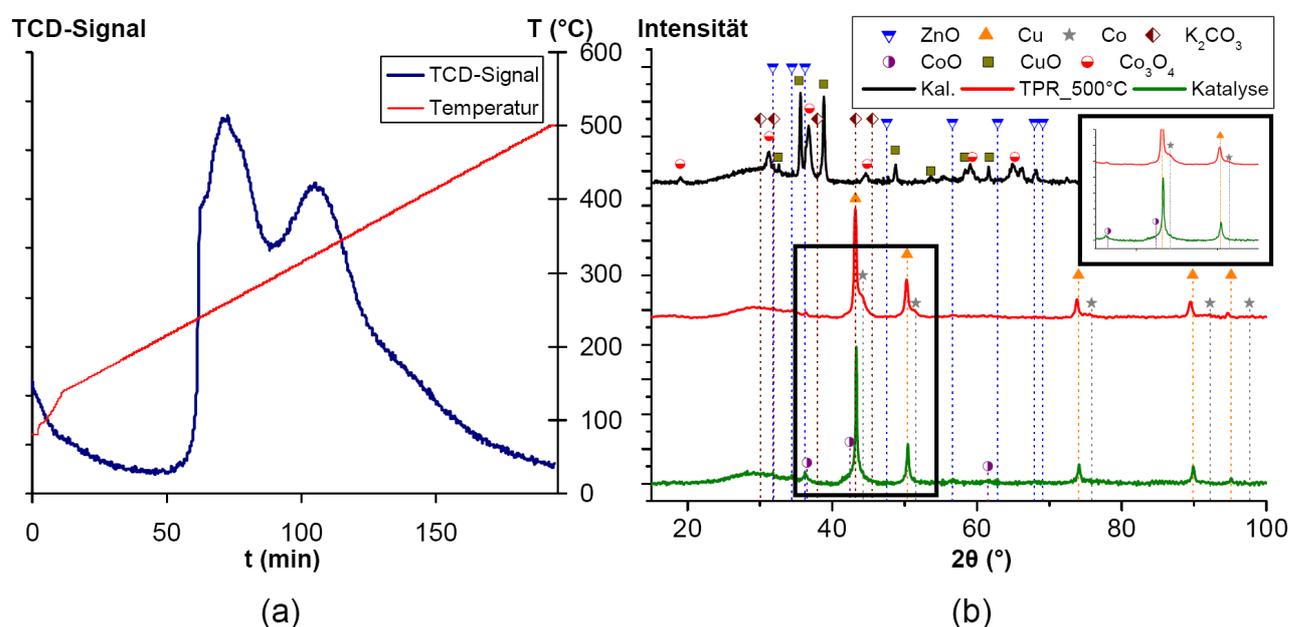


Abbildung 40: (a) TPR-Ergebnisse von **K33** und (b) XRD-Aufnahmen von **K33** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Die XRD-Aufnahmen zeigen keinen wesentlichen Unterschied zu denen von **K29**. Die Signale von K_2CO_3 sind von den anderen und dem Hintergrund überlagert. In dem

Diffraktogramm der kalzinierten Form sind die Oxide der anderen Metalle vorhanden. Nach der TPR-Untersuchung sind neben ZnO auch die Signale von Cu(0) und Co(0) sichtbar. Die Bedingungen in der Laboranlage reichten wieder nicht aus um das System vollständig zu reduzieren, was in der entsprechenden XRD-Aufnahme an dem zusätzlichen Auftreten der Signale von CoO zu erkennen ist.

6.2.5.4 Einsatz von Co- bzw. Co/Cu-Partikeln als Ausgangsmaterial

K31 unterscheidet sich von den anderen Systemen dadurch, dass das im System befindliche Cobalt in Form von Cobalt-Nanopartikeln aufgebracht wurde (Kap. 5.4.5) und im Anschluss daran Kupfer und Zink wie bisher als Nitrate aufgetragen wurden. Im Diffraktogramm der kalzinierten Form sind die charakteristischen Signale von CuO und Co_3O_4 deutlich zu erkennen (Abbildung 41b). Die Signale von ZnO werden in diesem und den beiden weiteren XRD-Aufnahmen von den anderen Signalen und dem Hintergrund überlagert. Betrachtet man die TPR-Kurve zeigt sich ein ähnliches Bild wie im Fall von **K28**. Das scharfe erste Maximum bei 180 °C kann auch hier der Reduktion des CuO zu Cu(0) zugeordnet werden. Der darauffolgende langgezogene Peak mit dem Maximum bei 230 °C setzt sich aus zwei sich überlagernden Signalen zusammen, das des Zerfalls von Co_3O_4 und der Reduktion von Cobalt(III)oxid zu Cobalt(II)oxid und das der vollständigen Reduktion zu Co(0). Dies wird auch von der zugehörigen XRD-Aufnahme belegt.

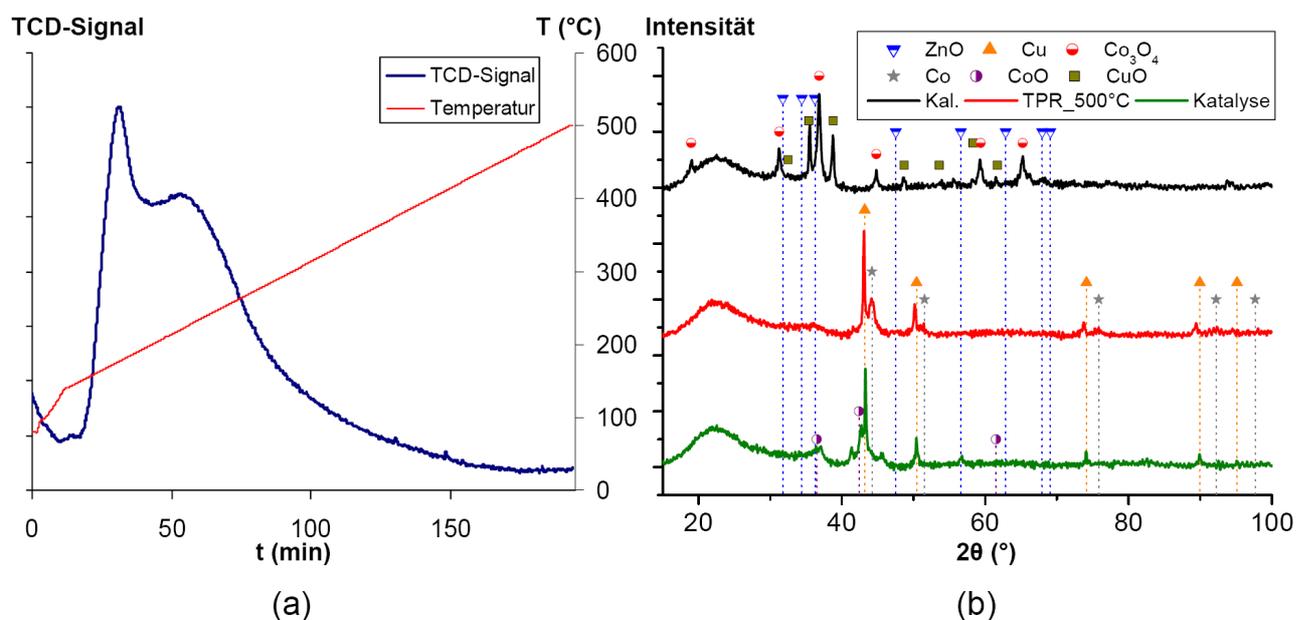


Abbildung 41: (a) TPR-Ergebnisse von **K31** und (b) XRD-Aufnahmen von **K31** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Das Diffraktogramm des Systems nach dem Einsatz in der Laboranlage zeigt neben den Signalen von ZnO, Cu(0) und Co(0) auch die von CoO. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TPR-Messung, da die Bedingungen der Aktivierung und der Katalyse nicht für eine vollständige Reduktion ausreichen.

Der Ansatz, Co-Partikel als Ausgangsmaterial für ein Katalysatorsystem zu nutzen, wurde auch in dem System **K32** umgesetzt (Kap. 5.4.5). Hier wurden ebenfalls Cu-Partikel als Ausgangsmaterial genutzt und zudem auf eine zusätzliche Dotierung mit ZnO verzichtet. In der TPR-Kurve sieht man das scharfe Maximum (~ 220 °C) der Reduktion von CuO zu elementarem Kupfer und ein langgezogenes Maximum bei 325 °C, welches dem Zerfall von Co_3O_4 und der Reduktion von Cobalt(III)oxid zu CoO zugeordnet werden kann (Abbildung 42a). Aufgrund der geringen Metalldotierung von je nur 4%, sind die charakteristischen Signale der XRD-Spektren teilweise nur sehr schwach. Die kalzierte Form enthält CuO und Co_3O_4 . Nach der TPR-Messung und nach dem Einsatz in der Laboranlage sind die Signale von Cu(0) und CoO zu erkennen. Ob auch elementares Cobalt vorliegt wird wegen der geringen Intensität und der Überlagerung mit den anderen Signalen nicht deutlich.

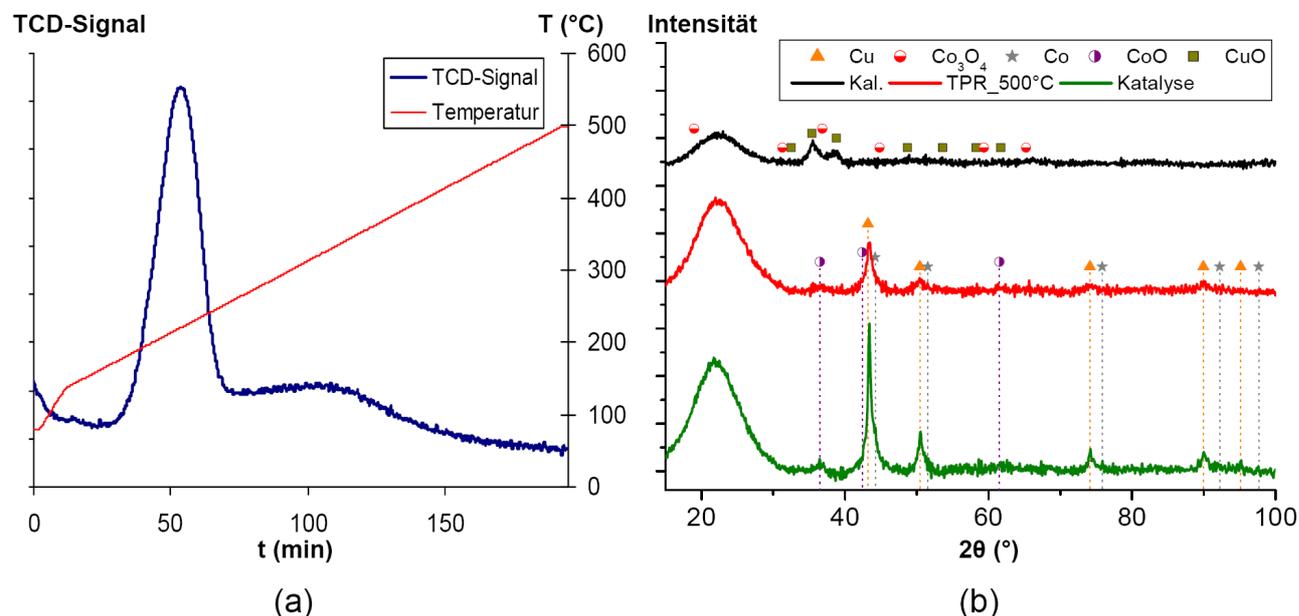


Abbildung 42: (a) TPR-Ergebnisse von **K32** und (b) XRD-Aufnahmen von **K32** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

6.2.6 Katalysatorvorstufen K34-K40

In den nachfolgend beschriebenen Systemen wurde $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ als Edukt für die Katalysatorvorstufen verwendet (vgl. Kap.5.5.6). Ziel hierbei war, die Metalle in eine enge räumliche Nähe zueinander zu bringen. Dies soll zum einen den synergistischen Effekt der Oxide von Kupfer und Cobalt in den Systemen bezüglich ihres Reduktionsverhaltens verbessern und zum anderen die Bildung von Methan während der Synthesegasumsetzung verringern. Es konnte nicht erreicht werden den Komplex $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ in Lösung zu bringen ohne dass er sich dabei zersetzt, daher konnten die bisher beschriebenen Synthesewege nicht oder nur mit Abwandlungen zum Einsatz kommen (Kap. 5.5.6). Auf eine Dotierung mit Zinkoxid wurde zudem verzichtet.

Der Katalysatorprecursor **K34** wurde durch mechanisches Mischen des Trägers SiO_2 mit $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ hergestellt und anschließend kalziniert. In Abbildung 43 sind die Ergebnisse der TPR-Untersuchung und der XRD-Analyse dargestellt. Die TPR-Kurve zeigt ein Maximum des H_2 -Verbrauchs bei $260\text{ }^\circ\text{C}$, welches wieder der Reduktion des im System vorhandenen CuO zu elementarem Kupfer zugeschrieben werden kann. Das Maximum zeigt eine leichte Schulter sowohl im Niedertemperaturbereich sowie im Bereich höherer Temperatur, was auf einen weiteren Peak unter dem Maximum selbst hindeutet.

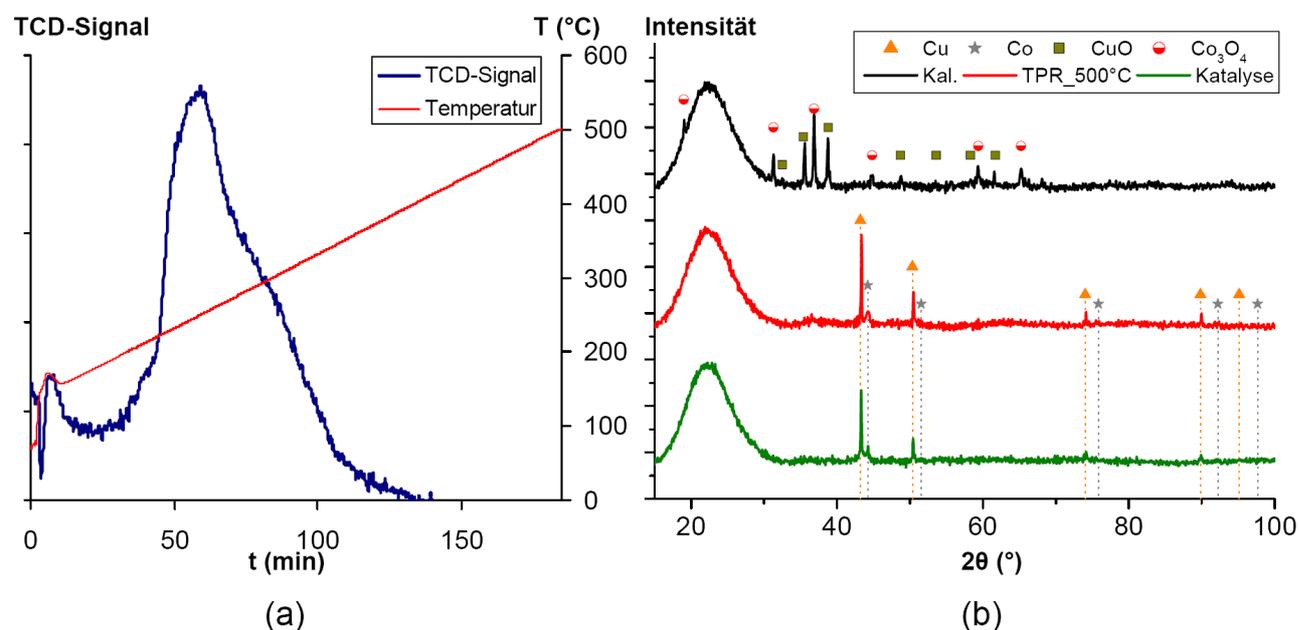


Abbildung 43: (a) TPR-Ergebnisse von **K34** und (b) XRD-Aufnahmen von **K34** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Da in der XRD-Aufnahme nach der TPR-Untersuchung deutlich die charakteristischen Signale von elementarem Kupfer und Cobalt zu sehen sind, lässt sich dieses überlagerte Maximum (bei etwa 290 °C) dem Zerfall von Co_3O_4 mit gleichzeitiger Reduktion zu CoO und der weiteren Reduktion zu $\text{Co}(0)$ zuordnen. Zwischen der XRD-Aufnahme nach der TPR-Messung und nach dem Einsatz in der Laboranlage sind keine Unterschiede erkennbar.

Der Precursor **K35** wurde mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt, indem der pulverförmige Komplex während des Gelprozesses aufgeschlämmt wurde. Der Einbau des Komplexes in das SiO_2 -Gitter auf diese Art hatte im Vergleich zu **K34** verschiedene Auswirkungen. Die XRD-Aufnahme der kalzinierten Form (Abbildung 44b) zeigt die gleichen Signale (CuO und Co_3O_4) wie im Fall von **K34**. Durch den festen Einbau der Metalloxide in das Gitter und der damit verbundenen heterogenen Verteilung und Zugänglichkeit im System verändert sich die TPR-Kurve jedoch stark (Abbildung 44a). Sie zeigt Maxima bei 215, 315 und 356 °C und eine Schulter bei 396 °C. Die Peaks überlagern sich zusätzlich. Eine genaue Zuordnung der Peaks ist schwierig. Die Reduktion des CuO zu $\text{Cu}(0)$ ist wieder den Maxima bei niedrigeren Temperaturen zuzuweisen, die von Co_3O_4 zu CoO und dessen Reduktion zu $\text{Co}(0)$ den Peaks bei höheren Temperaturen. Die XRD-Aufnahme nach der TPR-Messung bestätigt die vollständige Reduktion der Metalle. Eine mögliche Erklärung für den Verlauf der TPR-Kurve ist das Vorhandensein von CuO und Co_3O_4 mit unterschiedlicher Zugänglichkeit. So beginnt zunächst die Reduktion der zugänglicheren Oxide im Bereich von 175 bis 265 °C. Bevor diese jedoch vollständig ist, beginnt auch die Reduktion der schlechter zugänglichen Oxide. Auch in der XRD-Aufnahme des Systems nach dem Einsatz in der Laboranlage zeigen sich Unterschiede zu **K34**. Neben den charakteristischen Signalen von $\text{Cu}(0)$ sind auch diejenigen von CoO und elementarem Cobalt mit einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur zu sehen. Diese Art von elementarem Cobalt konnte bisher bei allen beschriebenen Systemen, in denen $\text{Co}(0)$ vorliegt, beobachtet werden. Im Fall von **K35** sind zusätzlich auch die charakteristischen Signale von Cobalt in einer hexagonal-dichtesten Kristallstruktur deutlich vorhanden (Ref.code 01-089-4308). Diese Allotropie ist für Cobalt bekannt [139]. Die hexagonal-dichteste Kristallstruktur wandelt sich bei höheren Temperaturen in das Cobalt mit der kubisch-flächenzentrierten Struktur um [139] und erklärt so die Abwesenheit bzw. die sehr schwachen Signale von $\text{Co}(0)_{\text{hexagonal}}$ in der Aufnahme nach der TPR-Messung. Die Bildung von $\text{Co}(0)_{\text{hexagonal}}$ setzt das Vorhandensein einer CuCo_2O_4 -Spezies voraus, dessen Signale sich mit denen von

Co_3O_4 decken. Dieser Sachverhalt wird anhand der Systeme **K36-K40** im Folgenden ausführlich diskutiert.

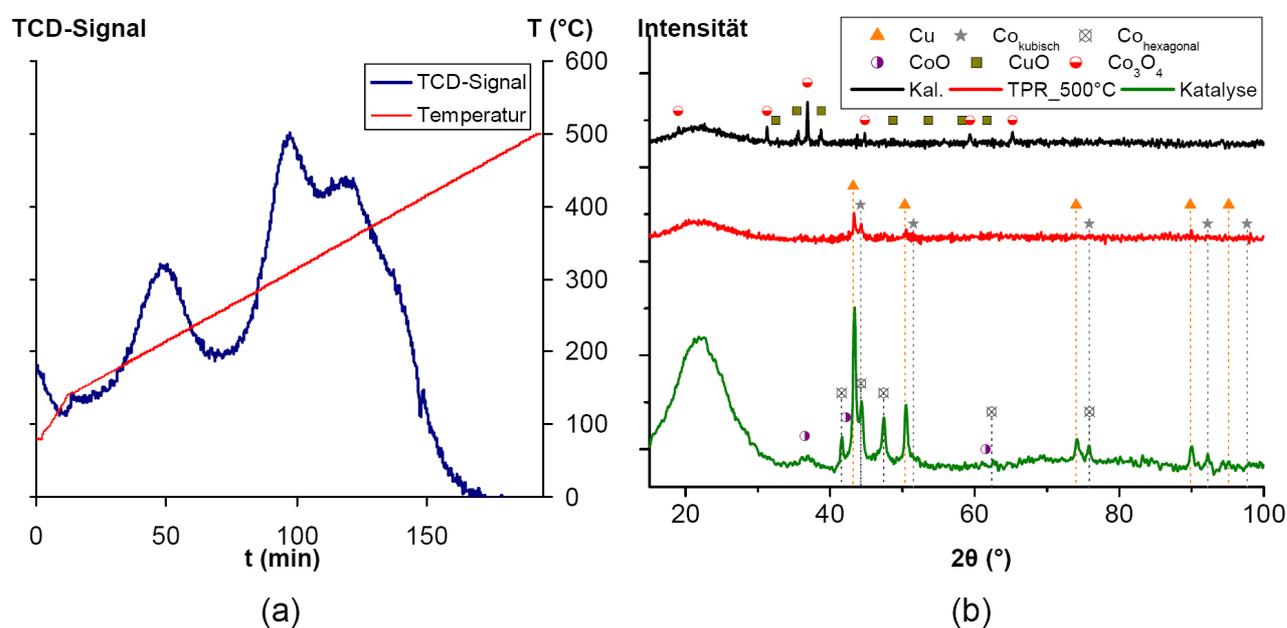


Abbildung 44: (a) TPR-Ergebnisse von **K35** und (b) XRD-Aufnahmen von **K35** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Bei den Katalysatorvorstufen **K36** und **K37** wurde $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ mittels Hydrothermalsynthese in ein SiO_2 -Gitter eingebracht. Abbildung 45b zeigt eine XRD-Aufnahme von reinem $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ und dem System **K36** nach dem Einbringen in das SiO_2 -Gitter. Abgesehen von dem breiten Signal zwischen 10° und 30° , welches auf amorphes SiO_2 hinweist, sind die Spektren identisch. Der Komplex wurde somit erfolgreich in das Siliciumoxidgitter bei 120°C eingebaut, ohne sich zu zersetzen. Auch die charakteristische violette Farbe des Komplexes ist noch vorhanden. Die TPR-Kurve zeigt zwei scharfe Maxima bei 317°C und 372°C und einen breiten Peak bei 427°C . Diese Maxima entsprechen der Reduktion von $\text{Cu}(\text{II})$ und $\text{Co}(\text{II})$ zu $\text{Cu}(0)$ bzw. $\text{Co}(0)$. Weiter findet eine Reaktion bzw. Zersetzung des Salen-Liganden unter diesen Bedingungen statt. Da die XRD-Aufnahme des Systems nach dem Einsatz in der Laboranlage, bei dem Temperaturen bis 330°C erreicht wurden, die charakteristischen Signale von elementarem Kupfer und $\text{Co}(0)_{\text{hexagonal}}$ zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass die beiden scharfen Maxima der TPR-Kurve der jeweiligen Reduktion der Metallionen in $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ zuzuordnen sind. Nach der TPR-Messung sind die Signale von $\text{Cu}(0)$ und $\text{Co}(0)_{\text{kubisch}}$ im XRD zu se-

hen. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass sich das $\text{Co}(0)_{\text{hexagonal}}$ durch das Tempern bei 500 °C in $\text{Co}(0)_{\text{kubisch}}$ umlagert [139].

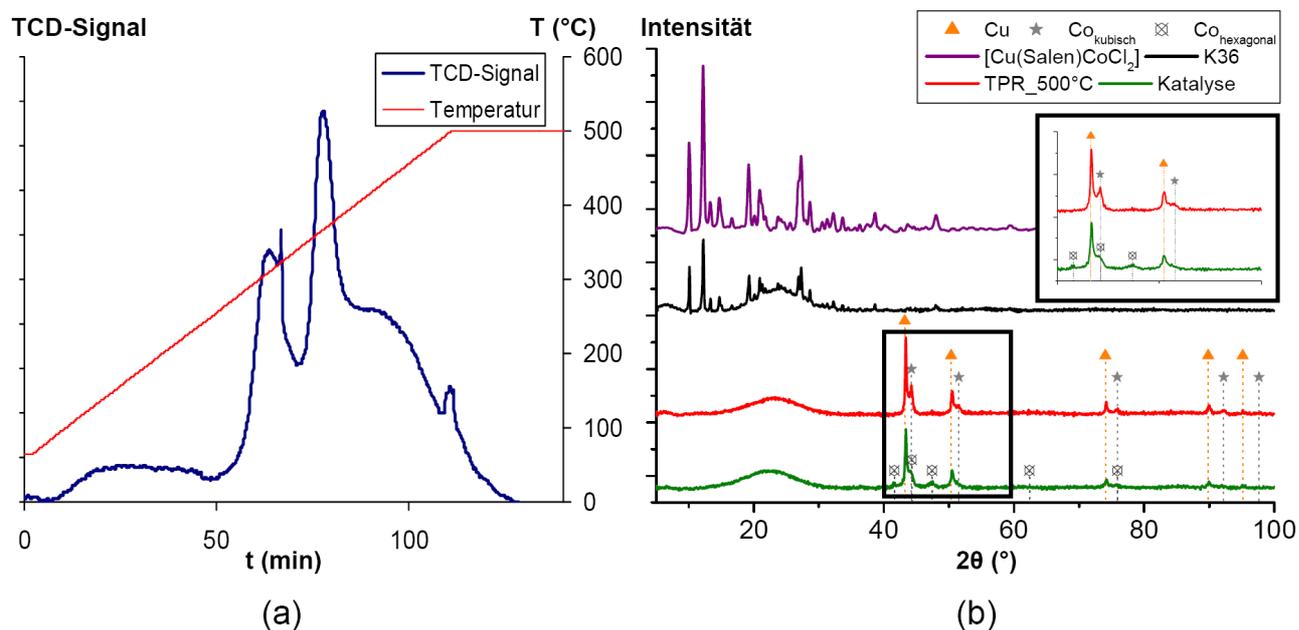


Abbildung 45: (a) TPR-Ergebnisse von **K36** und (b) XRD-Aufnahmen $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ und von **K36** nach der Synthese, nach der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Nach der Kalzinierung von **K36** erhält man **K37**. Die XRD-Aufnahme nach der Kalzinierung in Abbildung 46b zeigt im Gegensatz zu den Systemen **K34** und **K35** keine oder nur sehr schwache Signale für CuO. Die Charakterisierung mittels ICP-AES ergibt jedoch, dass Kupfer mit den gleichen Gew.% wie in den anderen Systemen vorhanden ist (Kap. 5.5.6). Die XRD-Aufnahme stellt ein klares Spektrum der Spinellverbindung CuCo_2O_4 dar, welche mit dem von Co_3O_4 formal zusammenfällt. Die Abwesenheit der charakteristischen Signale von CuO lässt jedoch schließen, dass es sich um das Spinell CuCo_2O_4 handelt. Da das Cu/Co-Verhältnis in dem System jedoch äquimolar ist, muss auch CuO im System vorhanden sein, dessen Signale im XRD aufgrund seiner geringen Menge nicht deutlich zu detektieren sind. Die TPR-Kurve zeigt ein Maximum ($\sim 205\text{ °C}$) mit einer Schulter bei etwa 250 °C (Abbildung 46a). Die XRD-Aufnahme nach einer TPR-Untersuchung, bei welcher nur bis 305 °C geheizt wurde, zeigt die Signale von CuCo_2O_4 und man erkennt zusätzlich schwache Signale von elementarem Kupfer. Dieses Verhalten führt zu dem Schluss, dass das erste Maximum der TPR-Kurve der Reduktion des im System befindlichen CuO zuzuschreiben ist. Das Auftreten einer Schulter kann hier wieder mit unterschiedlichen Vertei-

lungsgraden des CuO erklärt werden (vgl. Kap. 6.2.1). Sowohl die XRD-Aufnahme nach der TPR-Messung bei 500 °C als auch diejenige des Systems nach Einsatz in der Laboranlage, zeigen jetzt deutlich die charakteristischen Signale von Cu(0) und von Co(0)_{hexagonal}. Die TPR-Kurve zeigt zwei weitere sich überlagernde Maxima bei 370 °C. Diese Ergebnisse zeigen auf, dass sich die Spinellverbindung CuCo₂O₄ bei den gewählten Bedingungen zersetzt und gleichzeitig die Reduktion von Cu(II) und Co(III) hin zu Cu(0) und Co(0)_{hexagonal} abläuft. Die Tatsache der Anwesenheit von Co(0)_{hexagonal} nach den Untersuchungen an **K35** und **K36** lässt weiter den Schluss zu, dass auch hier teilweise das Spinell CuCo₂O₄ nach Temperaturbehandlung der Systeme vorliegt. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Ziel Kupfer und Cobalt durch die Komplexbildung in [Cu(Salen)CoCl₂] in engere räumliche Nähe zueinander zu bringen, zur Bildung von CuCo₂O₄ durch Kalzinierung geführt hat. Dies ergab jedoch eine Verschlechterung der katalytischen Aktivität bei der Umsetzung von Synthesegas (Kap. 6.3.6).

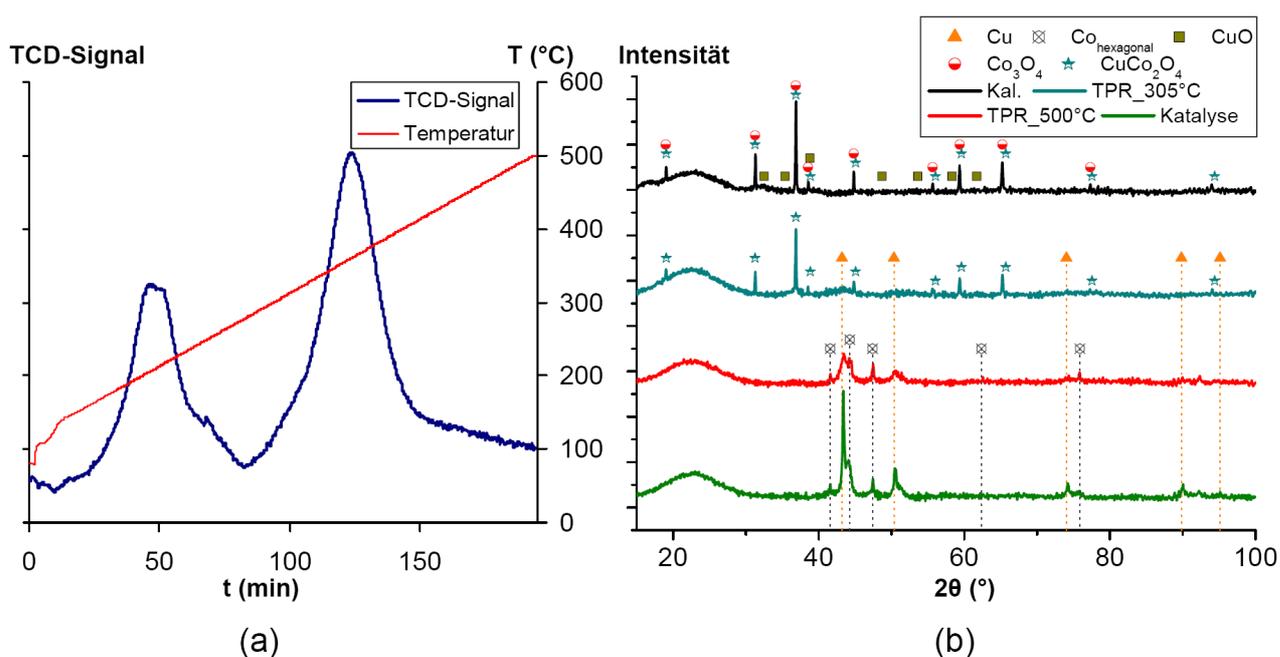


Abbildung 46: (a) TPR-Ergebnisse von **K37** und (b) XRD-Aufnahmen von **K37** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Bei der Herstellung der Systeme **K38** und **K39** wurde im Gegensatz zu **K36** und **K37** bei 170 °C und damit einer um 50 °C höheren Temperatur gearbeitet. In beiden Fällen hat sich eine andere Gitterstruktur des gebildeten SiO₂ ergeben, was sich durch eine Vergrößerung der spezifischen Gesamtoberfläche bemerkbar macht (vgl. Kap. 6.1). Im Unterschied

zu **K36/37** zeigt der Feststoff, der nach der Hydrothermalsynthese im Autoklaven erhalten wird, nicht mehr, oder nur teilweise, die charakteristische violette Färbung des $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$, sondern ist schwarz-braun. Der Komplex zersetzt sich somit teilweise unter den gewählten Reaktionsbedingungen ($170\text{ }^\circ\text{C}$ unter Einwirkung von Essigsäure). Um einen Einfluss der Essigsäure bei der sich anschließenden Kalzinierung auszuschließen, wurde das System **K38** vorher unter Hochvakuum getrocknet. Die XRD-Aufnahme des Systems nach der Kalzinierung zeigt eindeutige Signale von CuO und Co_3O_4 (Abbildung 47b). Ob auch hier die Spinellverbindung CuCo_2O_4 vorliegt, kann nicht eindeutig gesagt werden. Die Anwesenheit der Signale von $\text{Co}(0)_{\text{hexagonal}}$ neben denen von $\text{Co}(0)_{\text{kubisch}}$ und $\text{Cu}(0)$ in der XRD-Aufnahme nach der TPR-Messung lässt jedoch auf die Anwesenheit von beiden Spinellen (CuCo_2O_4 und Co_3O_4) schließen. Die TPR-Kurve zeigt sich überlagernde Maxima im Bereich von 200 bis $400\text{ }^\circ\text{C}$, welche keine eindeutige Zuordnung erlauben (Abbildung 47a). Die XRD-Aufnahme nach dem Einsatz in der Laboranlage zeigt die Signale für $\text{Cu}(0)$, $\text{Co}(0)_{\text{hexagonal}}$ und CoO . Auch dies spricht für die Anwesenheit beider Spinellspezies in der kalzinierten Form von **K38**. Die Bedingungen in der Laboranlage reichen somit aus um CuO und CuCo_2O_4 zu elementarem Kupfer und $\text{Co}(0)_{\text{hexagonal}}$ zu reduzieren, jedoch nur zur Reduktion von Co_3O_4 zu CoO . Da im Fall von **K34-K38** keine oder nur sehr schwache katalytische Aktivität in der Synthesegasumsetzung vorhanden ist (vgl. Kap. 6.3.6), kann daraus abgeleitet werden, dass $\text{Co}(0)_{\text{kubisch}}$ essentiell für diese ist.

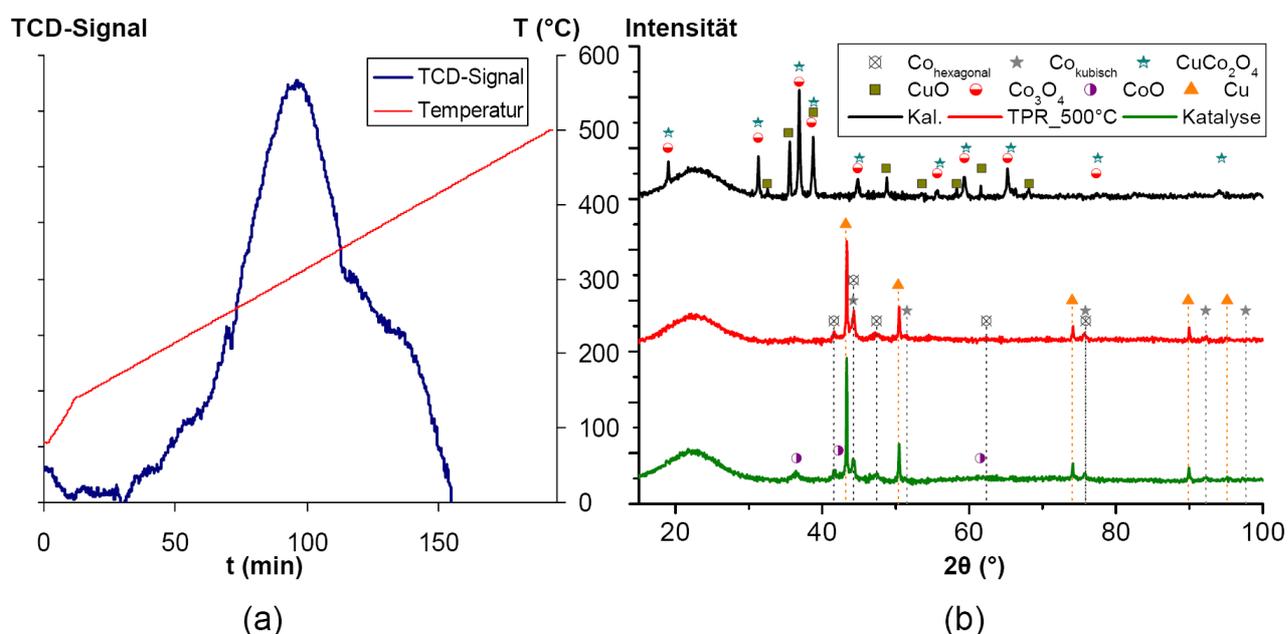


Abbildung 47: (a) TPR-Ergebnisse von **K38** und (b) XRD-Aufnahmen von **K38** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Diese These kann anhand des Systems **K39** weiter gefestigt werden. Dieses System zeigt hohe Aktivität in der Synthesegasumsetzung (Kap. 6.3.6). Die XRD-Aufnahme sowohl nach der TPR-Messung als auch nach dem Einsatz in der Laboranlage zeigen deutlich die Signale von Cu(0) und Co(0)_{kubisch} (Abbildung 48b). Nach der Kalzinierung sind die charakteristischen Signale von CuO und Co₃O₄ zu sehen. Auch der Verlauf der TPR-Kurve in Abbildung 48a zeigt wieder einen ähnlichen Verlauf wie bei den Systemen, die mittels Imprägnierungstechniken hergestellt wurden (vgl. Kap. 6.2.1 und 6.2.5). Das Maximum bei 200 °C mit der Schulter bei 180 °C ist der Reduktion von CuO mit verschiedenen Verteilungsgraden im System zuzuordnen und das breite Maximum bei 300 °C der Reduktion von Co₃O₄ zunächst zu CoO und dann weiter zu Co(0)_{kubisch}. Die vollständige Reduktion der Metalle deutet dabei auf einen ausgeprägten synergistischen Effekt der Oxide hin (vgl. Kap. 6.2.1). Der Grund für das Ausbleiben der Bildung von CuCo₂O₄ und damit auch von Co(0)_{hexagonal} kann durch die abweichenden Syntheseparameter verglichen mit **K36**, **K37** und **K38** begründet werden (Kap. 5.4.4). Die Katalysatorvorstufe **K39** wurde im Vergleich zu **K36** und **K37** bei einer um 50 °C höheren Temperatur hergestellt, was auch schon im Fall von **K38** zur partiellen Zersetzung von [Cu(Salen)CoCl₂] führte.

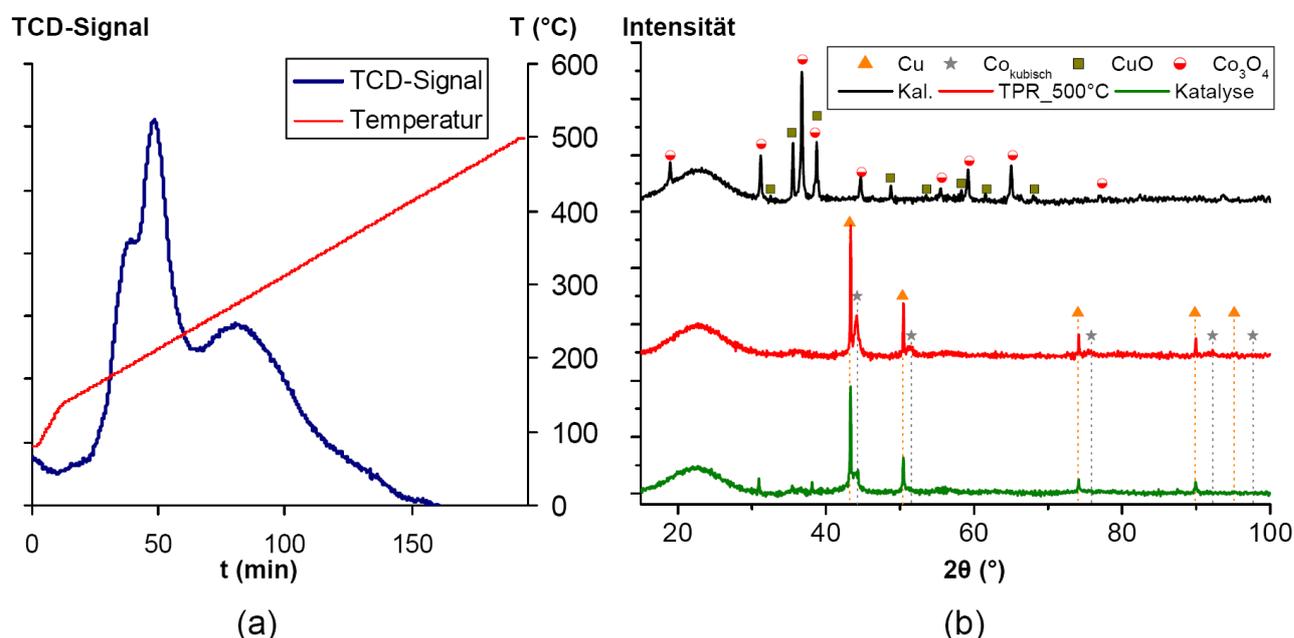


Abbildung 48: (a) TPR-Ergebnisse von **K39** und (b) XRD-Aufnahmen von **K39** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

Im Gegensatz zu **K38** wurde das System 48 h länger bei 170 °C in einer essigsäuren Umgebung gehalten und die Essigsäure wurde zudem vor dem Kalzinierschritt nicht entfernt. Diese Reaktionsbedingungen führten, trotz des Einbaus in das SiO₂-Gitter, letztendlich zur vollständigen Zersetzung von [Cu(Salen)CoCl₂] schon vor der Kalzinierung und somit zur Aufhebung der räumlichen Nähe der Metallionen zueinander.

Um den Einfluss der Essigsäure im Kalzinierschritt zu testen, wurde **K40** hergestellt und mit **K38** verglichen. Der Unterschied in der Synthese war hier, dass die Essigsäure vor dem Kalzinierschritt im Gegensatz zu **K38** nicht entfernt wurde. Die TPR-Messungen sowie die XRD-Aufnahmen von **K40** (Abbildung 49) zeigen nahezu identische Ergebnisse wie bei **K38** und können entsprechend interpretiert werden. Auch die Aktivität in der Synthesegasumsetzung ist sehr niedrig (vgl. Kap. 6.3.6). Damit wird deutlich, dass die längere Reaktionszeit während der Synthese im Fall von **K39** maßgeblich für die vollständige Zersetzung von [Cu(Salen)CoCl₂] bereits vor dem Kalzinierschritt verantwortlich ist.

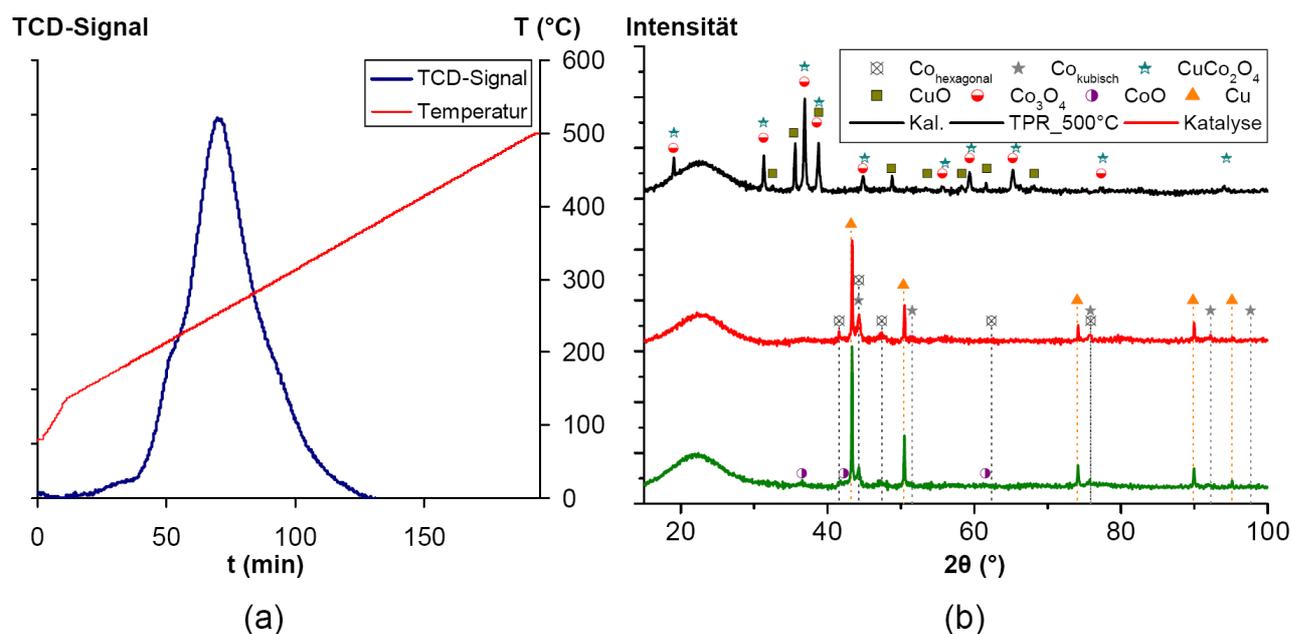


Abbildung 49: (a) TPR-Ergebnisse von **K40** und (b) XRD-Aufnahmen von **K40** nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.

6.3 Umsetzung von CO-reichem Synthesegas

Die Katalysatorsysteme wurden alle unter den gleichen Reaktionsbedingungen in der Laboranlage getestet (vgl. Kap. 5.7). Die Berechnung der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurde mittels der Gleichungen 1-3 aus Kap. 5.7 durchgeführt.

Der Fokus liegt bei der nachfolgenden Betrachtung der Ergebnisse auf dem Verhalten der Alkoholverteilung im Produktgemisch. Hierbei konnte der größte Einfluss der verschiedenen präparierten Katalysatorsysteme festgestellt werden. Weiter wird das Entstehen von Methan näher diskutiert. Die entstehenden höheren Alkane bestehen in den meisten Fällen zu etwa 95% aus C₂₋₄-Alkanen und sind somit in der Gasphase zu finden. Die restlichen Alkane (~5%, C₅₋₁₆) variieren in ihrer Zusammensetzung nur schwach und sind in der flüssigen Phase neben den Alkoholen zu finden. Das Verhältnis der Alkane und der Alkohole in der Flüssigphase wird im Nachfolgenden ebenfalls diskutiert. Zu beachten ist generell, dass es sich immer um einen einmaligen Durchgang des Synthesegasstromes durch eine Katalysatorschüttung von 0.85 g (falls nicht anders angegeben) des jeweiligen Katalysators handelt.

6.3.1 Katalysatoren K01-K16 und K21-K22

Die Katalysatorvorstufen **K01-K16** und **K21-K22** wurden mittels wässriger Imprägnierung hergestellt (Kap. 5.4.1) und alle unter den gleichen Reaktionsbedingungen in der Laboranlage in der Umsetzung von CO-reichem Synthesegas getestet (vgl. Kap. 5.7). Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 aufgelistet. Die Werte wurden jeweils nach 24 h Reaktionszeit gemessen.

Abbildung 50 zeigt die mit den Katalysatoren **K01-K14**, **K16** und **K21-K22** erreichten Verteilungen der Alkohole in den Produktgemischen. Dargestellt sind die Werte für Methanol, Ethanol und C₂₊-Alkohole. Die Metallgewichtsanteile sind in der Katalysatorbezeichnung angegeben. Nach dem Einleiten der Reaktionsprodukte in das Kühlfallensystem, erhält man eine flüssige Phase, in der sowohl lineare Alkane mit einer Kettenlänge größer als vier C-Atome als auch Alkohole vorliegen. Die Volumenanteile dieser Komponenten, in den mit den Systemen **K01-K04**, **K16** und **K21-K22** erhaltenen kohlenstoffhaltigen flüssigen Produkten, sind in Abbildung 51 dargestellt. Auch hier sind die Ergebnisse aus der

ICP-AES-Analyse der Katalysatorvorstufen für Kupfer, Cobalt und Zink in Gew.% in der Katalysatorbezeichnung angegeben.

Tabelle 20: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit den Katalysatoren **K01-K16** und **K21-K22** nach 24 h Reaktionszeit^a.

Kat.	U _{CO} ^b (%)	Selektivität (%)			Alkohelselektivität (%)							
		CH ₄	KW ^c	ROH ^d	CO ₂	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄ OH	C ₅ OH	C ₆ OH	C _{7,8} OH
K01	<1	n.b. ^e	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
K02	15	58	33	2	7	44	30	10	4	6	4	2
K03	22	42	32	9	17	34	38	15	6	4	2	1
K04	5	54	29	10	7	46	35	10	3	3	2	2
K05	8	56	26	13	5	55	29	9	3	2	1	1
K06	17	55	30	9	6	54	28	10	4	2	1	0
K07	31	55	27	7	11	45	33	13	5	2	1	0
K08	7	56	29	8	7	51	34	9	3	2	1	1
K09	18	50	32	10	8	44	34	12	5	3	1	1
K10	14	48	33	12	7	47	34	10	4	3	1	1
K11	14	50	31	11	8	46	33	12	4	3	1	1
K12	10	52	31	12	5	40	39	13	4	2	1	0
K13	9	48	33	13	6	44	39	11	3	1	1	0
K14	10	49	36	10	5	39	39	13	5	3	1	1
K15	nicht in der Laboranlage eingesetzt											
K16	31	46	42	4	8	44	34	14	5	2	1	0
K21	44	16	45	6	33	41	37	15	4	2	1	0
K22	18	24	42	8	26	53	32	10	3	1	1	0

^a Reaktionsbedingungen: T = 300 °C; p = 50 bar; H₂/CO/Ar = 4.5/4.5/1; Flow = 85 ml_N/min.

^b U_{CO} = CO-Umsatz.

^c KW = C₁₊ Alkane.

^d Es wurden hauptsächlich C₁ bis C₈ Alkohole wurden beobachtet. C₈₊ Alkohole wurden nur in Spuren detektiert.

^e n.b. = nicht bestimmt.

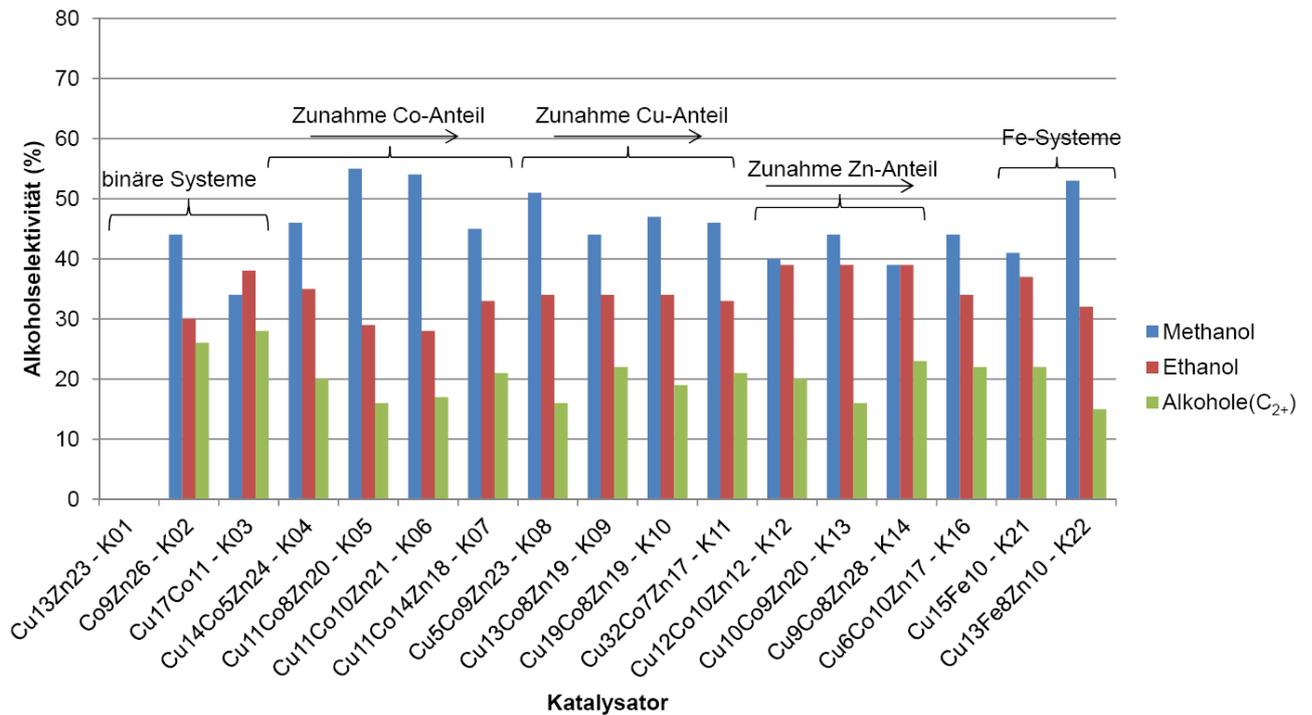


Abbildung 50: Graphische Darstellung der Alkoholeselektivitäten von K01-K14, K16 und K21-K22.

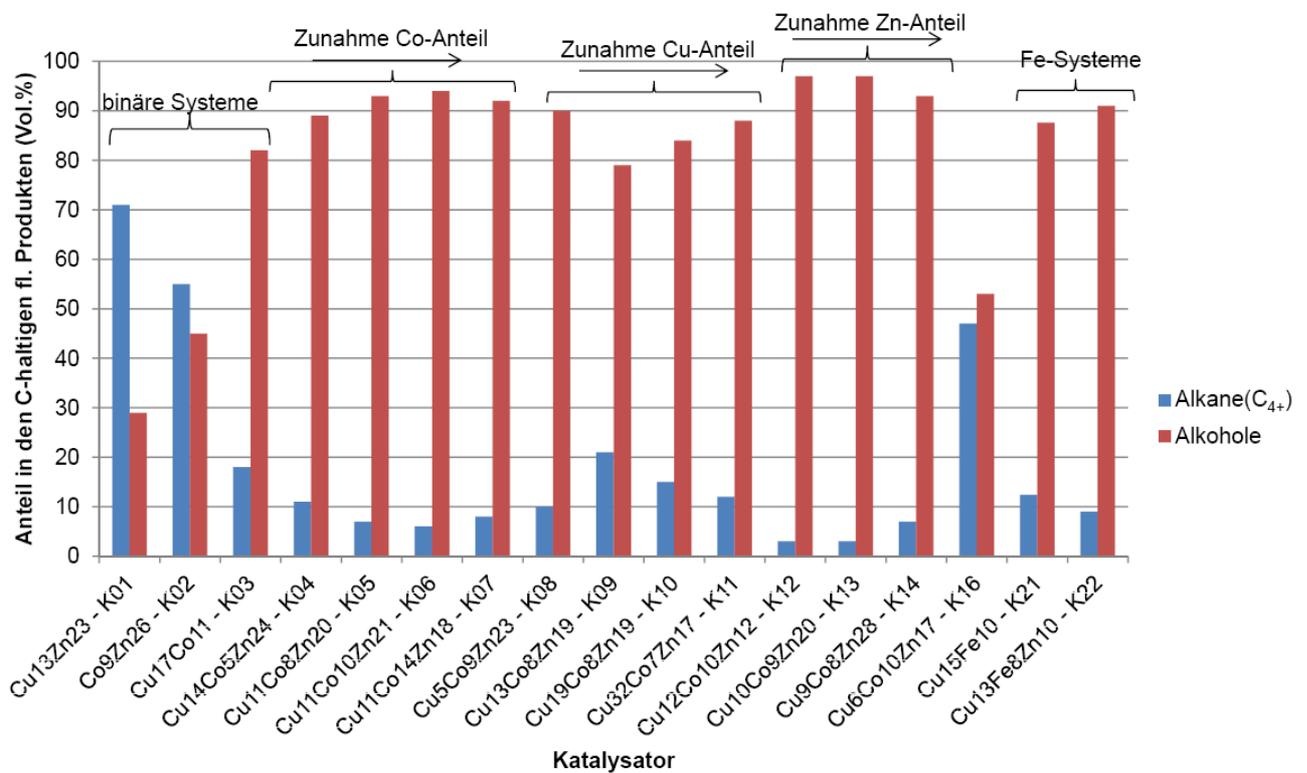


Abbildung 51: Volumenanteile von C₄₊-Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten von K01-K14, K16 und K21-K22.

6.3.1.1 Binäre Katalysatorsysteme K01-K03

Der Katalysator **K01** beinhaltet Cu(0) und ZnO. Diese Kombination ist typisch für Niederdruck Methanolkatalysatoren [131,140]. Jedoch wird mit diesem System unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur ein sehr geringer CO-Umsatz von unter 1% beobachtet (Tabelle 20). Die Produktselektivitäten können bei solch geringen Umsätzen mit der gewählten Analytik nicht genau bestimmt werden. Bei der Verwendung der anderen binären Systeme sind dagegen höhere CO-Umsätze von 15% im Fall des Co/Zn-Systems **K02** und 22% im Fall des Cu/Co-Systems **K03** zu verzeichnen. Betrachtet man die Bildung von Alkoholen, machen diese im ersten Fall 2% im Produktgemisch aus und im letzteren 9% mit Ethanol als dem dominierenden Alkohol. Daraus lässt sich schließen, dass bei dieser Art Katalysatoren die Kombination von Kupfer und Cobalt essentiell für die Bildung von höheren Alkoholen ist. Dies wird auch anhand der Abbildung 50 deutlich, in der klar zu sehen ist, dass erst diese Kombination zu einem kleineren Anteil an Methanol führt. Auch der Alkananteil in der flüssigen Phase verringert sich von **K01** nach **K03** (Abbildung 51). Die Zunahme von Alkoholen im Produktgemisch wird begleitet von einer Abnahme der Methanbildung von 58% (**K02**) zu 42% (**K03**). Der Anteil an höheren Alkanen ist mit 33 bzw. 32% nahezu konstant.

6.3.1.2 Variation der Metallanteile im System K04-K14 und K16

Der Einfluss einer steigenden Cobaltkonzentration in der Katalysatorzusammensetzung wurde mit den Systemen **K04-K07** untersucht (Tabelle 20). Eine Erhöhung des Cobaltanteils in der Katalysatorvorstufe von 5% in **K04** zu 14% in **K07** bei einem konstanten Cu/Zn-Verhältnis bewirkt eine Zunahme des CO-Umsatzes von 5 auf 31%. Betrachtet man die Bildung von Alkoholen, wurde mit 13% im Produktgemisch im Fall von **K05**, ein Maximum erreicht. Dies bringt jedoch gleichzeitig ein Maximum der Methanolbildung und ein Minimum für die Bildung von Ethanol und höheren Alkoholen mit sich (Abbildung 50). Hier wird auch erkenntlich, dass der Anteil an höheren Alkoholen mit einem höheren Anteil an Cobaltoxid im Precursor (**K06** und **K07**) zunimmt. Auch der Anteil an Alkanen in der flüssigen Phase spiegelt dieses Verhalten wieder (Abbildung 51). Das Kettenwachstum durchläuft ebenfalls ein Minimum bei **K05** und nimmt dann mit steigendem Co-Anteil wieder zu. Die Methanbildung wird nicht maßgeblich beeinflusst.

Der Kupferanteil im Katalysatorsystem wurde innerhalb der Systeme **K08-K11** bei einem konstanten Co/Zn-Verhältnis variiert. Hier zeigt das System **K09** mit 13% Kupfer den

höchsten CO-Umsatz (Tabelle 20). Der Umsatz fällt von 18% (**K09**) auf 14% mit den Systemen **K10** und **K11** ab. Die Alkoholselektivität erreichte mit 12% ihr Maximum mit dem System **K10**, jedoch war Methanol in allen Fällen die Hauptkomponente der Alkoholfraktion (Abbildung 50). Die Alkoholverteilung variiert mit steigendem CuO-Anteil im Precursor nur leicht und zeigt keinen eindeutigen Trend. Ein Zusammenhang zwischen der Bildung von Methan und der höherer Alkane und Alkohole kann beobachtet werden. Mit abnehmender Methanbildung nimmt der Anteil an höheren Alkoholen und Alkanen zu und umgekehrt. Dies wird auch am Anteil der Alkane in der Flüssigphase deutlich (Abbildung 51).

In den Systemen **K12-K14** nimmt der ZnO-Anteil bei gleichem Cu/Co-Verhältnis zu. Abgesehen von einer leichten Zunahme höherer Alkane sowohl im Produktspektrum (Tabelle 20) als auch in der flüssigen Phase (Abbildung 51), hat die Zunahme an ZnO im System nahezu keine Auswirkungen auf den Synthesegasumsatz. Jedoch erhält man, verglichen mit den anderen Systemen, mit 39% den höchsten Ethanolanteil in der Alkoholfraktion. Die höchste Alkoholselektivität mit 13% wird innerhalb dieser Systeme mit **K13** erreicht. Auch der Anteil an Alkanen in der flüssigen Phase war verglichen mit den Systemen **K01-K11** am geringsten. Diese Unterschiede können darauf zurückgeführt werden, dass ZnO während der Herstellung der Systeme im letzten Schritt zugefügt wurde (Kap. 5.5.1). Wie in Kap. 6.2.1.2 beschrieben wird, hat dies auch Einfluss auf das Reduktionsverhalten der Systeme. Weiter ist bekannt, dass die Ordnung der Metalle in Systemen bemerkenswerten Einfluss auf das Produktspektrum haben kann. Zum Beispiel wurden von Subramanian *et al.* verschiedene Co/Cu-Nanopartikel synthetisiert und miteinander verglichen [141]. *Cobalt core-copper shell* Systeme zeigten dabei eine Ethanolselektivität von 5.4% bei einer Methaneselektivität von 31.6%. Gemischte Co/Cu-Nanopartikel dagegen zeigten Selektivitäten von 2.4% für Ethanol und 60.6% für Methan. Der Einfluss einer stufenweisen Imprägnierung mit Kupfer- und Cobaltgemischen in der Herstellung von Katalysatoren für die CO-Hydrierung zu höheren Alkoholen, wurde auch von Deng *et al.* untersucht [135]. Die Studien ergaben einen Zusammenhang zwischen der Reihenfolge des Zufügens der Metallvorstufen in das System und dem Produktspektrum, was mit den hier vorgestellten Ergebnissen übereinstimmt. Jedoch wurden dort weder ternäre Systeme, die ZnO enthalten, noch die Einflüsse auf das Reduktionsverhalten im Detail beschrieben.

In **K16** wurde ein im Vergleich zu den anderen Systemen relativ hohes Co/Cu- und Co/Zn-Verhältnis und die Imprägnierreihenfolge Cobaltoxid, dann Kupferoxid und zuletzt Zinkoxid gewählt. Das System wurde mit einem hohen relativen Cobaltoxidanteil hergestellt, um mit

den vorhandenen Analysemethoden Veränderungen im System nach verschiedenen Reaktionszeiten besser untersuchen zu können (vgl. Kap. 6.2.1.3). In der Umsetzung von Synthesegas hat dieser hohe Co-Anteil verschiedene Auswirkungen. Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit denen von **K08**, der in etwa das gleiche Co/Cu-Verhältnis hat bei unterschiedlicher Imprägnierreihenfolge (1. ZnO, 2. Co₃O₄, 3. CuO), zeigen die beiden Systeme starke Abweichungen (Tabelle 20). Diese liegen hauptsächlich in dem zu verzeichnenden CO-Umsatz von 31% (**K16**) gegenüber 7% bei **K08**, dem Anteil an höheren Alkanen mit 42% bei **K16** und 27% bei **K08** und dem höheren Anteil an Alkoholen mit 10% bei **K08** und 4% bei **K16**. Der größte Effekt dieser abweichenden Imprägnierreihenfolge wird jedoch bei der Betrachtung der flüssigen Katalyseprodukte deutlich (Abbildung 51). Im Gegensatz zu den Systemen **K04-K14** zeigt diese im Fall von **K16** ein Alkan/Alkohol-Verhältnis von 0.88. Dieses Verhalten kann mit dem ausgeprägten Synergismus zwischen CuO und Co₃O₄ dieses Systems, welcher zu einer vollständigen Reduktion bei den gewählten Bedingungen führt, erklärt werden (6.2.1.3). Das Vorhandensein einer großen Menge an elementarem Cobalt im Verhältnis zu Kupfer in der aktivierten Form von **K16** hebt die Fischer-Tropsch-Eigenschaften des Cobalts hervor. Die Fähigkeit des Systems Alkohole zu bilden, welche aus dem Zusammenspiel aus Kupfer und Cobalt herrührt, ist dadurch weniger ausgeprägt.

Die ermittelten Werte in Tabelle 20 wurden nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden gemessen. Repräsentativ für die Katalysatoren **K01-K16** ist in Abbildung 52 der zeitliche Verlauf des CO-Umsatzes der Katalysatoren **K03**, **K05**, **K07**, **K11** und **K14** zwischen 6 und 26 h nach Reaktionsstart dargestellt. Die anderen Katalysatorsysteme zeigen keine maßgeblichen Abweichungen. Die Kurven haben alle einen ähnlichen Verlauf. Die ersten 6 Stunden benötigt das Reaktionssystem um sich einzufahren. Die beobachteten Werte schwanken in dieser Zeit zum Teil erheblich und sind nicht repräsentativ für das Verhalten der Katalysatoren. Anschließend nimmt der CO-Umsatz innerhalb einer Startphase von etwa 21 h generell ab. Nach 21 h wird diese Abnahme geringer.

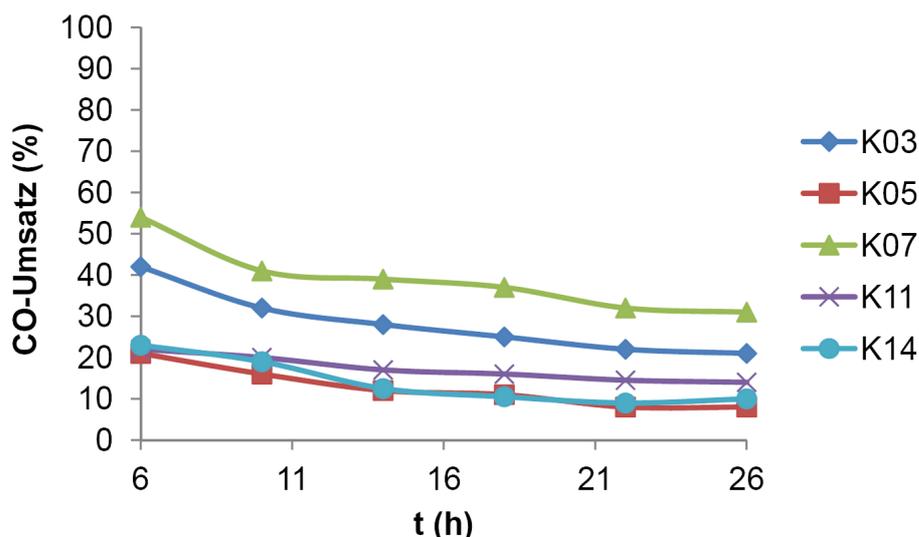


Abbildung 52: CO-Umsatz der Systeme **K03**, **K05**, **K07**, **K11**, **K14** zwischen 6 und 26 h nach Reaktionsbeginn.

In Kap. 6.2.1.3 wurde gezeigt, dass sich die beobachteten Signale in den XRD-Aufnahmen des Katalysators **K16** nach unterschiedlichen Reaktionszeiten nicht maßgeblich verändern und somit der Grund für die Abnahme des CO-Umsatzes an anderer Stelle gesucht werden muss. Repräsentativ für die Katalysatoren **K01-K14** wurden die spezifischen Gesamtoberflächen der Systeme **K3**, **K5**, **K7**, **K11** und **K14** nach dem Einsatz in der Laboranlage bestimmt und mit denen vor der Reaktion verglichen (Tabelle 21). Eine mögliche Erklärung des Umsatzrückganges ist die zum Teil deutliche Abnahme der BET-Oberflächen. Im Fall von **K11** und **K14** ist diese Abnahme geringer als die der anderen Systeme. Betrachtet man Abbildung 52 deckt sich das auch mit der geringsten Abnahme des CO-Umsatzes.

Tabelle 21: BET-Oberflächen (S_t) der Katalysatorsysteme **K03**, **K05**, **K07**, **K11** und **K14** vor und nach dem Einsatz in der Laboranlage.

Katalysator	S_t (m^2/g) vor Reaktion	S_t (m^2/g) nach Reaktion
K03	224	204
K05	117	99
K07	100	75
K11	54	53
K14	85	80

6.3.1.3 Dotierung mit Eisenoxid

In den Systemen **K21** und **K22** werden die Auswirkungen eines Austauschs von Cobaltoxid durch Eisenoxid in der Katalysatorvorstufe auf die Synthesegasumsetzung untersucht. Auf Eisen basierte Systeme werden in der Literatur als stabiler im Umsatz von Synthesegas beschrieben und zudem soll mit diesen Systemen die Bildung von Methan weniger ausgeprägt sein [18]. Die Ergebnisse in Tabelle 20 zeigen, dass mit den eisendotierten Systemen tatsächlich eine geringeren Methanbildung zu verzeichnen ist. Diese liegt mit 16% (**K21**) und 24% (**K22**) deutlich unter den Werten der Systeme mit Cobalt. In gleichem Maße wie die Methanbildung zurückgeht, steigen jedoch die Anteile von CO_2 und höheren Alkanen im Produktgemisch. Die Bildung von Alkoholen war mit 6% und 8% dagegen niedriger als im Fall der cobaltdotierten Systeme. Vergleicht man die Systeme **K21** und **K22** unter sich, hat die Anwesenheit von ZnO im System **K22** den Einfluss, dass der Umsatz von 44% auf 18% absinkt, was auf die geringere spezifische Oberfläche zurückgeführt werden kann (vgl. Kap. 6.1). Auch die Bildung höherer Alkohole ist mit dem zinkfreien System etwas höher (Abbildung 50). Bezüglich der Verhältnisse von Alkoholen zu Alkanen in der Flüssigphase zeigen beide Systeme ein ähnliches Verhalten und liegen hier in dem Bereich der Systeme **K03-K14** (Abbildung 51). Betrachtet man Abbildung 53 kann ein etwas stabilerer Umsatz mit den eisendotierten Systemen beobachtet werden als mit den cobaltdotierten Systemen (vgl. Abbildung 52), was mit den Angaben aus der Literatur übereinstimmt.

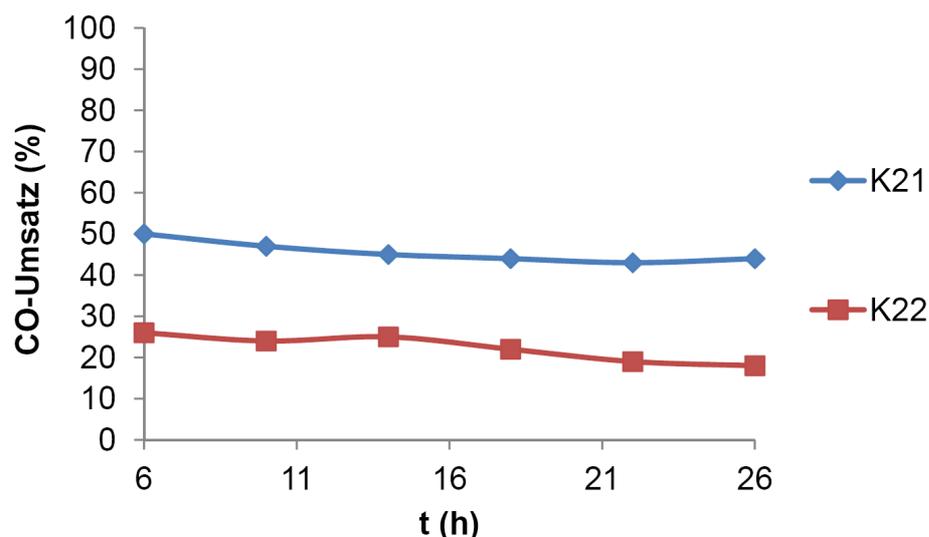


Abbildung 53: CO-Umsatz der Systeme **K21** und **K22** zwischen 6 h und 26 h nach Reaktionsbeginn.

6.3.1.4 Einfluss der Reaktionstemperatur im Fall von Katalysator K05

Das Katalysatorsystem **K05** zeigt eine vergleichsweise hohe Selektivität zu Methan und Alkoholen. Aus diesem Grund wurde dieses System gewählt um Einflüsse der Temperatur im Bereich von 240 bis 320 °C auf den Umsatz von Synthesegas zu untersuchen. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse dieser Reaktionen aufgelistet.

Tabelle 22: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit dem Katalysator **K05** bei verschiedenen Temperaturen^a.

T (°C)	U _{CO} ^b (%)	Selektivität (%)			Alkoholselektivität (%)							
		CH ₄	KW ^c	ROH ^d	CO ₂	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄ OH	C ₅ OH	C ₆ OH	C _{7,8} OH
240	<1	n.b. ^e	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
280	3	54	33	7	6	39	38	12	4	3	2	2
300	8	56	26	13	5	55	29	9	3	2	1	1
320	19	58	22	11	9	60	27	8	3	1	1	0

^a Reaktionsbedingungen: **K05**; p = 50 bar; H₂/CO/Ar = 4.5/4.5/1; Flow = 85 ml_N/min.

^b U_{CO} = CO-Umsatz.

^c KW = C₁₊ Alkane.

^d Es wurden hauptsächlich C₁ bis C₈ Alkohole wurden beobachtet. C₈₊ Alkohole wurden nur in Spuren detektiert.

^e n.b. = nicht bestimmt.

Betrachtet man den CO-Umsatz, erkennt man einen erheblichen Anstieg von unter 1% bei 240 °C zu 19% bei 320 °C. Die Alkoholselektivität erreicht dabei ein Maximum bei 300 °C (Tabelle 22). Der steigende CO-Umsatz wird begleitet von einer höheren Methanolbildung und einer sinkenden Selektivität für Ethanol und höhere Alkohole (Abbildung 54a). Das Phänomen eines steigenden CO-Umsatzes bei steigender Temperatur und der gleichzeitigen Abnahme in der Bildung höherer Alkohole wurde auch von Mahdavi *et al.* beobachtet [142]. Katalysatoren des Typs Cu-Co₂O₃/ZnO/Al₂O₃ wurden dabei mittels Fällungstitration hergestellt und es wurde berichtet, dass eine Temperaturerhöhung von 270 auf 355 °C eine Zunahme der Alkoholbildung um das dreizehnfache bewirkte. Jedoch führte diese Zunahme zu einem wesentlich höheren Methanolanteil und die Bildung höherer Alkohole sank von 75 auf 10%. Auch die Bildung höhere Alkane nimmt mit steigender Temperatur ab. Generell kann gesagt werden, dass die Kettenlänge der Produkte mit steigender Temperatur abnimmt. Dies wird auch an den Volumenanteilen der Alkohole und Alkane in der kohlenstoffhaltigen Flüssigphase deutlich (Abbildung 54b).

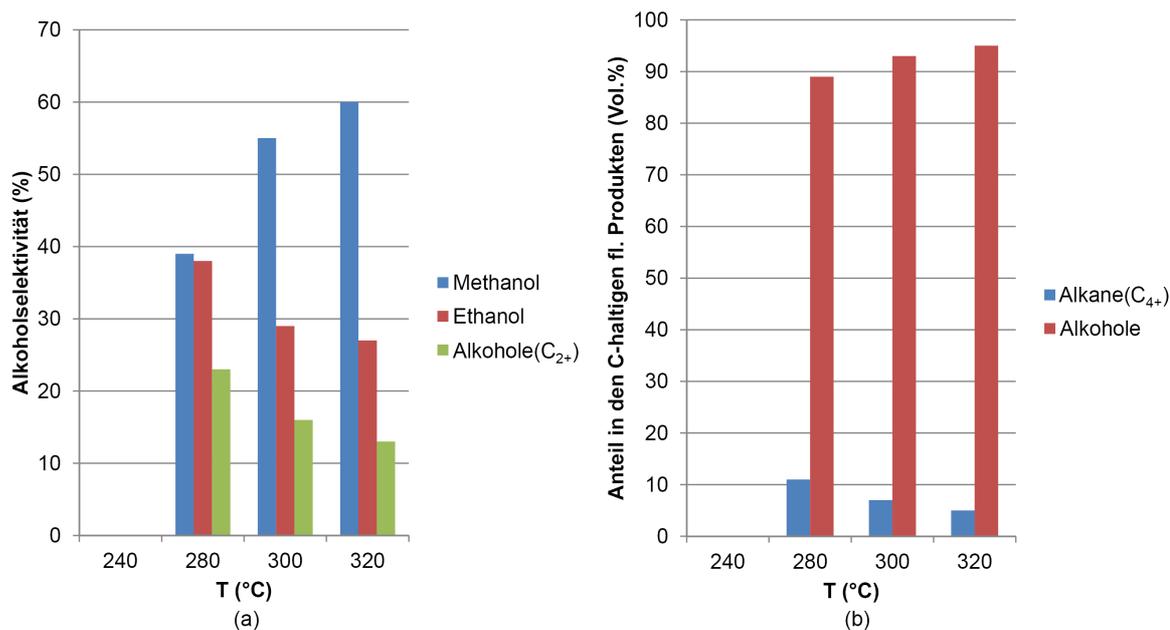


Abbildung 54: (a) Graphische Darstellung der Alkoholeselektivitäten und (b) Volumenanteile von C₄₊-Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Katalysator **K05**).

6.3.2 Katalysatoren K18-K19 und K24

Zur Herstellung der Katalysatorvorstufen **K18-K19** und **K24** kam die Technik der Fällungstitrations zum Einsatz (Kap. 5.4.2). Die Reaktionsbedingungen in der Laboranlage wurden für alle Systeme konstant gehalten (vgl. Kap. 5.7). Die Ergebnisse der Synthesegasumsetzung nach 24 h Reaktionszeit sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit den Katalysatoren **K18-K19** und **K24** nach 24 h Reaktionszeit^a.

Kat.	U _{CO} ^b (%)	Selektivität (%)				Alkoholeselektivität (%)						
		CH ₄	KW ^c	ROH ^d	CO ₂	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄ OH	C ₅ OH	C ₆ OH	C _{7,8} OH
K18	<1	n.b. ^e	n.b.	n.b.	n.b.	84	9	5	1	1	0	0
K19	<2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	24	33	17	12	7	4	3
K24	90	28	60	0	12	0	0	0	0	0	0	0

^a Reaktionsbedingungen: T = 300 °C; p = 50 bar; H₂/CO/Ar = 4.5/4.5/1; Flow = 85 ml_N/min.

^b U_{CO} = CO-Umsatz.

^c KW = C₁₊ Alkane.

^d Hauptsächlich C₁ bis C₈ Alkohole wurden beobachtet. C₈₊ Alkohole wurden nur in Spuren detektiert.

^e n.b. = nicht bestimmt.

Die Systeme **K18** und **K19**, die zwar in ihren Anteilen an Kupfer, Cobalt und Zink den Systemen **K04-K16** ähneln, aber mittels Fällungstitration hergestellt wurden, zeigen in der Umsetzung von Synthesegas ein abweichendes Verhalten. Die Systeme zeigen zu Beginn der Reaktion einen sehr hohen CO-Umsatz (>90%), wobei das Hauptprodukt CO₂ ist (Abbildung 55). Nach 6 bis 10 Stunden Reaktionszeit nimmt dieser extreme Umsatz schlagartig auf <2% ab. Im Anschluss sind ähnliche Produktgemische zu verzeichnen wie bei den imprägnierten Systemen, eine Bilanzierung war jedoch aufgrund der geringen Umsätze nicht möglich. Dieser plötzliche Rückgang des CO-Umsatzes lässt auf eine gravierende Veränderung der Katalysatorsysteme schließen. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Untersuchungen, die in Kap. 6.2.2 beschrieben sind, überein. Hier ist anhand der XRD-Aufnahmen der Systeme vor und nach dem Einsatz in der Laboranlage deutlich zu sehen, dass sich die im Katalysatorprecursor vorhandenen Spinellspezies während der Reaktion zersetzen. Die Verteilung der Alkohole mit den beiden Systemen ist trotz des geringen Umsatzes sehr interessant. Abbildung 56a zeigt die mit den Katalysatoren **K18-K19** und **K24** erreichten Verteilungen der Alkohole in den Produktgemischen. Dargestellt sind die Werte für Methanol, Ethanol und C₂₊-Alkohole. In Abbildung 56b sind die Verhältnisse der Volumenanteile von C₄₊-Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten aufgeführt. Die Ergebnisse aus der ICP-AES-Analyse für Kupfer, Cobalt und Zink sind in Gew.% in der Katalysatorbezeichnung angegeben. System **K18** hat ein Cu/Co-Verhältnis von 1.63 und **K19** von 0.67. Dies hat eine deutliche Auswirkung auf die Verteilung der Alkohole im Produktgemisch. Im Fall von **K18** macht Methanol mit über 80% den größten Anteil aus. Mit **K19** als Katalysator entsteht dagegen eine Alkoholfraktion, die zu 76% aus Ethanol und höheren Alkoholen besteht.

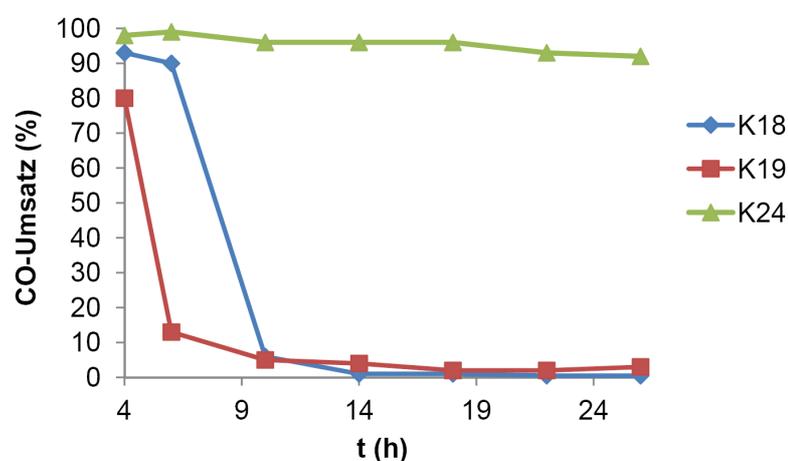


Abbildung 55: CO-Umsatz der Katalysatoren **K18**, **K19** und **K24** zwischen 4 und 26 h nach Reaktionsbeginn.

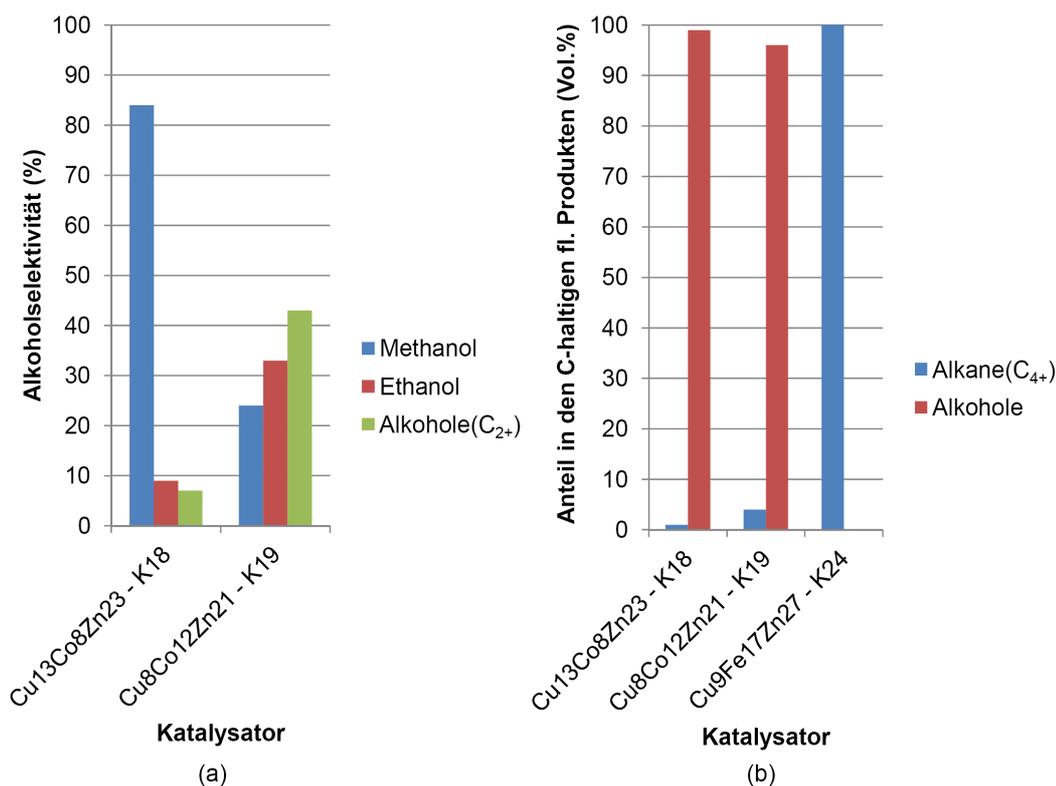


Abbildung 56: (a) Graphische Darstellung der Alkoholeselektivitäten und (b) Volumenanteile von C₄₊-Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten von **K18**, **K19** und **K24**.

Der Zerfall vorhandener Spinellspezies vor und nach dem Einsatz in der Laboranlage wird zwar auch bei dem eisenhaltigen Katalysator **K24** (Kap. 6.2.2) beobachtet, jedoch zeigt dieses System einen nahezu konstanten sehr hohen Umsatz von über 90% (Abbildung 56). Im Gegensatz zu den entsprechenden Systemen, die mittels wässriger Imprägnierung hergestellt wurden, entstehen hierbei aber keine Alkohole, sondern ausschließlich Methan, CO₂ und höhere Alkane (Tabelle 23). Es handelt sich bei **K24** um ein sehr aktives FT-System. Das Spektrum der flüssigen Katalyseprodukte ist dabei ein Gemisch aus gesättigten, ungesättigten, verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffverbindungen mit teilweise mehr als 20 C-Atomen. Die einzelnen Komponenten wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht genau charakterisiert und quantifiziert.

6.3.3 Katalysatoren K17 und K23

Die Katalysatorvorstufen **K17** und **K23** wurden mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt (Kap. 5.4.3) und unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie auch die vorangegangenen Systeme in der Laboranlage getestet (vgl. Kap. 5.7). Die Ergebnisse der Synthesegasumsetzung nach 24 h Reaktionszeit sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Tabelle 24: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit den Katalysatoren **K17** und **K23** nach 24 h Reaktionszeit^a.

Kat.	U _{CO} ^b (%)	Selektivität (%)				Alkoholselektivität (%)						
		CH ₄	KW ^c	ROH ^d	CO ₂	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄ OH	C ₅ OH	C ₆ OH	C _{7,8} OH
K17	13	49	40	5	6	67	25	6	2	0	0	0
K23	<1	n.b. ^e	n.b.	n.b.	n.b.	67	27	4	2	0	0	0

^a Reaktionsbedingungen: T = 300 °C; p = 50 bar; H₂/CO/Ar = 4.5/4.5/1; Flow = 85 ml_N/min.

^b U_{CO} = CO-Umsatz.

^c KW = C₁₊ Alkane.

^d Es wurden hauptsächlich C₁ bis C₈ Alkohole beobachtet. C₈₊ Alkohole wurden nur in Spuren detektiert.

^e n.b. = nicht bestimmt.

K17 zeigt einen im Vergleich zu den Systemen **K01-K16** sehr konstanten CO-Umsatz (Abbildung 57a). Das Produktspektrum ist ähnlich wie bei den bisher beschriebenen Systemen (Tabelle 24). Methan und höhere Alkane stellen mit 49% und 40% einen sehr großen Teil. Betrachtet man aber die flüssige Phase, liegt das Verhältnis der Volumenanteile von Alkoholen und Alkanen hier klar auf der Seite der Alkohole (Abbildung 57b). Dabei ist jedoch Methanol mit 67% die Hauptkomponente (Abbildung 57c). Eine ähnliche Verteilung der Alkohole zeigt sich auch beim Einsatz von **K23**, bei dem der Katalysator Eisen anstelle von Cobalt enthält. Der Anteil an Alkanen in der flüssigen Phase war hier allerdings wesentlich größer als bei **K17**. Der CO-Umsatz liegt hier unter 1%, was eine vollständige Bilanzierung nicht möglich macht.

Aufgrund des konstanten Umsatzes mit Katalysator **K17**, wurde die Herstellung mittels des Sol-Gel-Verfahrens im Weiteren versucht zu optimieren und eine Variante unter Druck und Temperatur entwickelt (Hydrothermalsynthese - Kap. 5.4.4).

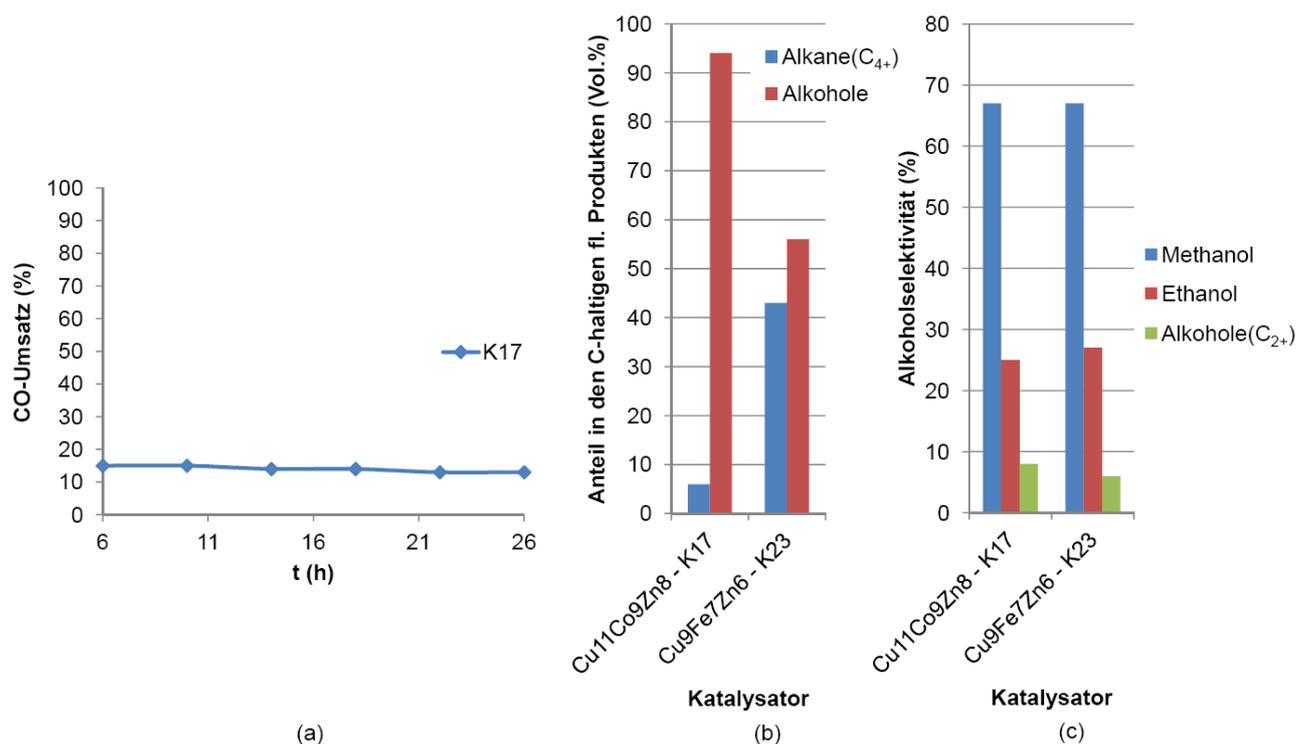


Abbildung 57: (a) CO-Umsatz mit **K17** zwischen 6 und 26 h, (b) Volumenanteile von C₄₊-Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten (**K17** und **K23**) und (c) graphische Darstellung der Alkoholeselektivitäten (**K17** und **K23**).

6.3.4 Katalysator K20

Die mittels Hydrothermalsynthese (Kap. 5.4.4) hergestellte Katalysatorvorstufe **K20** zeigt unter den gewählten Bedingungen keinen Synthesegasumsatz in der Laboranlage (Kap. 5.7). Das System hat durch das gewählte Herstellungsverfahren zwar eine wesentlich größere spezifische Gesamtoberfläche als die bisher beschriebenen Systeme, jedoch bewirkte dieser Syntheseweg gleichzeitig, dass der Kupferanteil in dem System sehr gering ist. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die verwendeten Nitrate der eingesetzten Metalle, speziell das von Kupfer, während der Bildung des SiO₂-Gitters nicht eingebaut werden, sondern in dem vorhandenen Ethanol gelöst bleiben. Dieser geringe Metallanteil in dem System ist auch der Grund dafür, dass keine katalytische Aktivität in der Umsetzung von Synthesegas zu verzeichnen ist. Die Tatsache der Ausbildung einer so hohen Oberfläche war jedoch ausschlaggebend dafür, dass die Methode der Hydrothermalsynthese modifiziert wurde und bei der Synthese der Katalysatorvorstufen **K36-K40** zum Einsatz kam (Kap. 5.5.6).

6.3.5 Katalysatoren K25-K33

Zur Herstellung der Katalysatorvorstufen **K25-K33** wurde die Incipient Wetness-Methode verwendet (Kap. 5.4.5). Die Durchführung der Synthesegasumsetzung in der Laboranlage war wieder die gleiche, wie bei den vorangegangenen Systemen (vgl. Kap. 5.7). Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 aufgelistet.

Tabelle 25: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit den Katalysatoren **K25-K33** nach 24 h Reaktionszeit^a.

Kat.	U _{CO} ^b (%)	Selektivität (%)				Alkohelselektivität (%)						
		CH ₄	KW ^c	ROH ^d	CO ₂	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄ OH	C ₅ OH	C ₆ OH	C _{7,8} OH
K25	36	53	31	5	11	39	36	15	6	3	1	1
K26	34	54	31	6	9	42	34	14	5	3	2	0
K27	25	55	32	6	7	45	31	13	5	3	2	1
K28	42	47	32	5	16	29	42	19	6	2	2	0
K29	15	57	28	10	5	57	28	9	3	2	1	0
K30	37	48	35	6	11	40	32	14	6	4	2	1
K31	3	63	10	13	14	72	23	4	1	0	0	0
K32	17	65	18	6	11	58	27	8	3	2	1	1
K33	<1	n.b. ^e	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

^a Reaktionsbedingungen: T = 300 °C; p = 50 bar; H₂/CO/Ar = 4.5/4.5/1; Flow = 85 ml_N/min.

^b U_{CO} = CO-Umsatz.

^c KW = C₁₊ Alkane.

^d Es wurden hauptsächlich C₁ bis C₈ Alkohole wurden beobachtet. C₈₊ Alkohole wurden nur in Spuren detektiert.

^e n.b. = nicht bestimmt.

Abbildung 58a zeigt die mit den Katalysatoren **K25-K33** erreichten Verteilungen der Alkohole in den Produktgemischen. Dargestellt sind die Werte für Methanol, Ethanol und C₂₊-Alkohole. Die Volumenanteile von Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalysaeprodukten sind in Abbildung 58b aufgeführt. Die Ergebnisse aus der ICP-AES-Analyse für Kupfer, Cobalt und Zink sind in Gew.% in der Katalysatorbezeichnung angegeben.

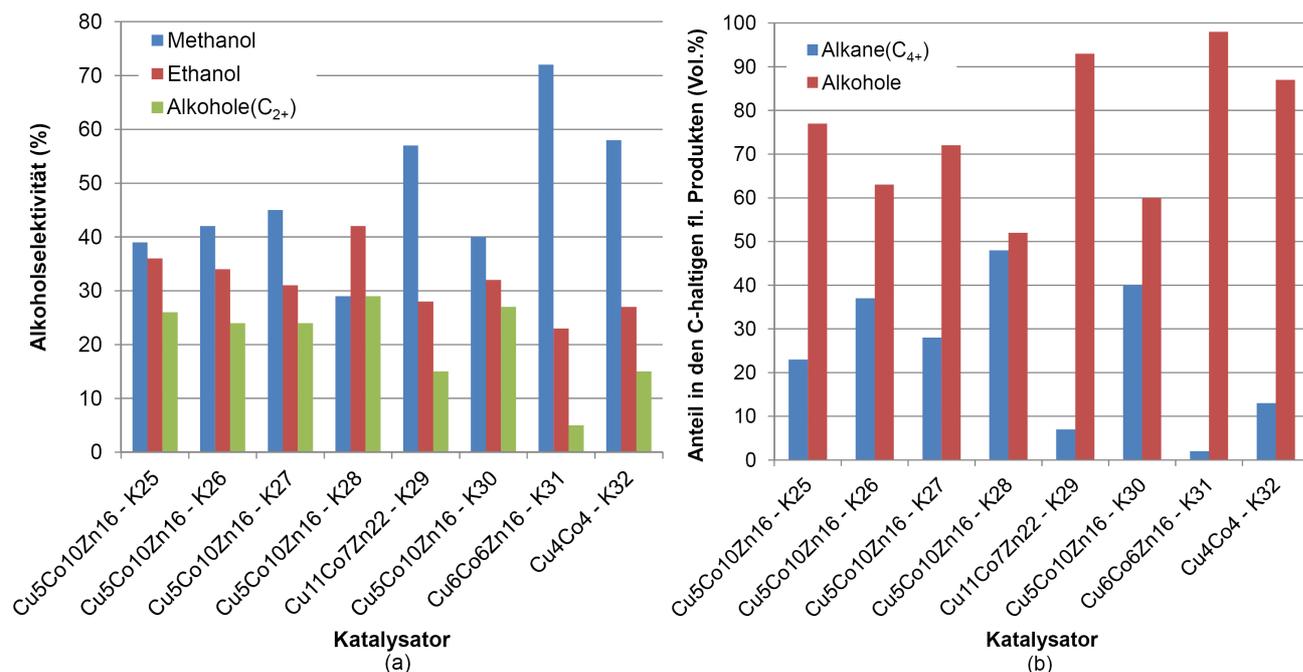


Abbildung 58: (a) Graphische Darstellung der Alkoholelektivitäten und (b) Volumenanteile von C₄₊-Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten (K25-K33).

6.3.5.1 Effekte der Anwesenheit von Zitronensäure während der Präparation der Katalysatorvorstufen

Katalysator **K25**, wobei der Precursor mit Zitronensäure als Spacer hergestellt wurde, zeigt im Vergleich zu dem System ohne Zitronensäure (**K26**) keinen wesentlichen Unterschied im Umsatz und den Produktselektivitäten (Tabelle 25). Einzig die Bildung höherer Alkane ist mit System **K26** stärker ausgeprägt, was an der Zusammensetzung der flüssigen Phase erkennbar ist (Abbildung 58b). Die Unterschiede können auf die in Kap. 6.2.5.1 beschriebenen Ergebnisse der besseren Metallverteilung und abweichenden Reduzierbarkeit von **K25** zurückgeführt werden. Die vollständige Reduktion und der damit verbundene höhere Anteil an elementarem Cobalt im aktiven Katalysatorsystem im Fall von **K25**, führt in Kombination mit dem geringen Cu-Anteil zu einer höheren FT-Aktivität.

6.3.5.2 Effekte einer variierenden Imprägnierreihenfolge

Die Katalysatoren **K27** und **K30** unterscheiden sich gegenüber **K25** nur durch die Reihenfolgen, in denen die einzelnen Metalloxide während der Präparation in die Systeme eingebracht wurden (Kap. 5.5.5). Die Systeme **K25** (Imprägnierreihenfolge: 1. Cobalt-, 2. Kupfer-, 3. Zinkoxid) und **K27** (1. Kupfer-, 2. Cobalt-, 3. Zinkoxid) zeigen sehr ähnliche Ergeb-

nisse in den Produktselektivitäten. Lediglich der CO-Umsatz mit **K27** ist mit 25% um 11% niedriger als mit **K25**. Dies kann mit Hilfe der Unterschiede in ihren Reduktionseigenschaften erklärt werden (vgl. Kap. 6.2.5.2). Wie anhand der Systeme **K04-K07** in Kap. 6.2.1.2 gezeigt wurde, hat ein steigender Cobaltanteil in mittels Imprägniertechniken hergestellten Systemen eine Zunahme des CO-Umsatzes zur Folge. Da jedoch die Reaktionsbedingungen in der Laboranlage nicht ausreichen um das gesamte Co_3O_4 zu elementarem Cobalt zu reduzieren (Abbildung 36), fällt dieser Effekt im Gegensatz zu **K25**, in dem das Co_3O_4 nahezu vollständig zu $\text{Co}(0)$ reduziert werden konnte, weniger ins Gewicht. **K30** (Imprägnierreihenfolge: 1.Zn-, 2.Cu-, 3.Co-Oxid) zeigt mit 37% einen ähnlich hohen CO-Umsatz wie **K25**. Auch hier wird bei den gewählten Bedingungen nicht das gesamte im System vorhandene Cobaltoxid zu elementarem Cobalt reduziert, jedoch wesentlich mehr als im Fall von **K27** (vgl. Kap. 6.2.5.2). In der Produktverteilung lässt sich kein wesentlicher Unterschied im Vergleich zu **K27** erkennen (Tabelle 25).

Ein anderes Bild ergibt sich mit dem Katalysator **K28**. Hier bestand der Unterschied in der Synthese der Katalysatorvorstufe darin, dass die Metallsalze alle in nur einem Imprägnierschritt in das System eingebracht wurden. Das System zeigt mit 47% den geringsten Anteil an Methan im Produktspektrum, dafür jedoch mit 5% auch mit den geringsten Anteil an Alkoholen (Tabelle 25). CO_2 entsteht mit 16%, den größten Anteil im Vergleich mit den anderen Systemen dieser Gruppe. Den deutlichsten Effekt hat die simultane Imprägnierung auf die Ausbildung von Produkten mit höheren Kettenlängen (Abbildung 58). Im Fall der Alkohole macht Ethanol mit 42% den größten Teil aus. Das Verhältnis der Volumenanteile an Alkanen und Alkoholen in der flüssigen kohlenstoffhaltigen Produkten wird jedoch negativ beeinflusst und liegt nahezu bei 1. Wie in Kap. 6.2.5.2 hat das simultane Aufbringen der Metalldotierungen auch starke Auswirkungen sowohl auf die gefundenen XRD-Phasen des kalzinierten Systems als auch auf die Reduzierbarkeit. Die Anwesenheit der hohen Menge an elementarem Cobalt im Vergleich zu Kupfer bewirkt, wie auch schon im Fall von **K16** (Kap. 6.2.1.2) und **K25**, eine höhere Fischer-Tropsch-Aktivität des Systems, was den Kettenwachstum der Alkane begünstigt.

6.3.5.3 Direkter Vergleich von wässriger Imprägnierung und Incipient wetness-Methode

Die Katalysatorvorstufe **K29** wurde mit den gleichen Metallanteilen und der gleichen Imprägnierreihenfolge wie **K05** hergestellt. Beim Vergleich der Ergebnisse der beiden Sys-

teme in der Umsetzung von Synthesegas zeigt sich, dass die beiden Katalysatoren, bis auf einen höheren CO-Umsatz bei **K29** (15%) im Vergleich zu **K05** (8%), sehr ähnlich sind (vgl. Tabelle 20 und Tabelle 25). Der höhere Umsatz kann auf die bessere Verteilung der Metalle im System durch die unterschiedliche Synthesemethode und die Anwesenheit von Zitronensäure als Spacer im Fall von **K29** zurückgeführt werden. Eine gleichmäßigere Verteilung der Metalloxide kann aufgrund der Ergebnisse der TPR-Messungen (vgl. Kap. 6.2.5.3) impliziert werden.

K33 entspricht dem System **K29** mit zusätzlicher Kaliumdotierung. Eine Beladung mit Alkalimetallen wird in der Literatur oft mit einem positiven Effekt auf die CO-Hydrierung hin zu höheren Alkoholen beschrieben [13,78,81,84,101]. Anhand von System **K33** kann dies nicht bestätigt werden, da nahezu kein Umsatz in der Synthesegasumsetzung erkennbar ist.

6.3.5.4 Einsatz von Co- bzw. Co/Cu-Partikeln als Ausgangsmaterial

Im Vergleich zu den Systemen **K25-K30** wurde dem System **K31** der Co-Anteil in Form von Co-Nanopartikeln zugefügt. Zink und Kupfer wurden wieder wie bisher in Form der Nitratsalze zugefügt (Kap. 5.4.5). Bei der Umsetzung von Synthesegas ergibt sich mit diesem Katalysator eine flüssige Phase in der nur ein sehr geringer Anteil an Alkanen vorliegt, der hohe Alkoholanteil jedoch zu 72% aus Methanol besteht. Der Anteil an Methan ist mit 63% ebenfalls sehr hoch und der CO-Umsatz mit 3% verglichen mit den anderen Systemen sehr gering (Tabelle 25).

Das System **K32**, in dem Cu/Co-Partikel in einem Schritt in das System eingebracht wurden (Kap. 5.4.5), zeigt trotz der, im Vergleich zu den anderen Systemen geringeren Metallbeladung, mit 17% einen hohen CO-Umsatz (Tabelle 25). Der Hauptanteil im Produktspektrum ist jedoch wieder Methan (65%) und in der Alkoholfraktion Methanol (58%). Die Gruppe um Subramanian *et al.* verwendeten auch Co/Cu-Partikel als Katalysatoren zur Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol und höheren Alkoholen [141]. Je nach Herstellungsmethode ergab sich hierbei ebenfalls ein Produktgemisch, welches bis zu 60.6% Methan lieferte.

In Abbildung 59 ist der zeitliche Verlauf der CO-Umsätze mit den Katalysatoren **K25**, **K26**, **K28**, **K29** und **K32** stellvertretend für die in diesem Kapitel diskutierten Katalysatorsysteme aufgezeigt. Die Katalysatoren, in die die Metalle über deren Nitrate in die

Katalysatorprecursoren eingebracht wurden, zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Aufgrund der Ähnlichkeit der Systeme **K04-K16** kann angenommen werden, dass die beobachtete langsame Abnahme des CO-Umsatzes auch hier auf die Abnahme der spezifischen Gesamtoberfläche zurückgeführt werden kann (vgl. 6.3.1.2). Katalysator **K32**, bei dem Cu/Co-Partikel als Ausgangsmaterial eingesetzt wurden, zeigt eine starke Abnahme des CO-Umsatzes im Verlauf der Reaktion. Dies kann möglicherweise auf das Zusammensintern der fein verteilten Kupferpartikel im System zurückgeführt werden [143,144]. Diese Sinterungsprozesse werden zudem bei **K32** nicht durch die Anwesenheit von ZnO minimiert, wie es von Kasatkin *et al.* beschrieben wird [145]. Einen Hinweis darauf geben die wesentlich schärferen Signale in der XRD-Aufnahme des Systems nach der Reaktion im Vergleich zu denen nach der TPR-Messung (Kap. 6.2.5.4; Abbildung 42b), die auf eine Veränderung der Partikelgröße hindeuten [146]. Dieser Sachverhalt wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

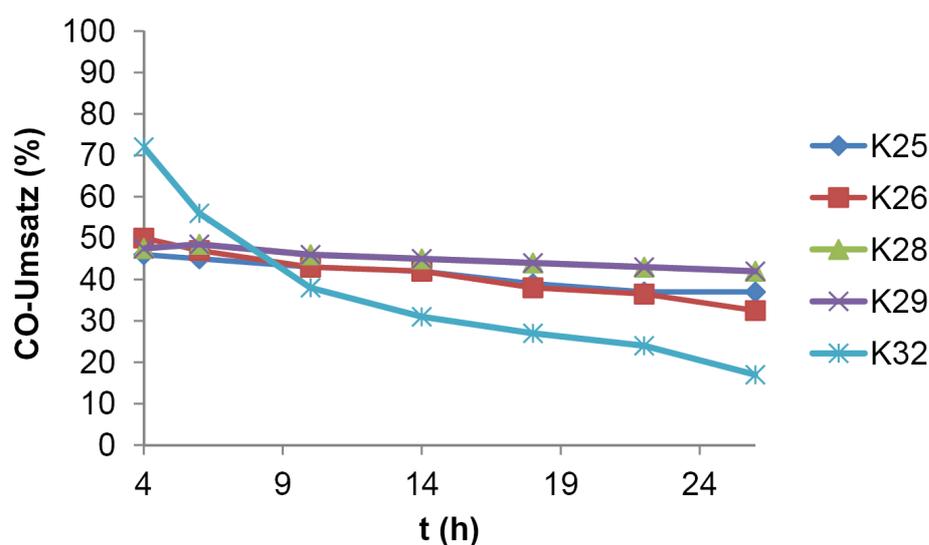


Abbildung 59: CO-Umsatz der Katalysatoren **K25**, **K26**, **K28**, **K29** und **K32** zwischen 4 h und 26 h nach Reaktionsbeginn.

6.3.6 Katalysatoren K34-K40

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der Katalysatorvorstufen **K34-K40** diente der Komplex $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$ (vgl. Kap. 5.5.6). Aufgrund der geringen Dichte von **K38-K40** wurden hiervon nur 0.6 g in den Reaktor eingebracht, was zu einer Schütthöhe von 4.5 cm führte. Alle anderen Reaktionsparameter entsprachen wieder denen der vorangegangenen

Tests (Kap. 5.7). Die Katalysatoren **K34-K38** und **K40** zeigen in der Umsetzung von Synthesegas sehr geringe Aktivität und damit einen CO-Umsatz unter 1%, was eine Bilanzierung der Produkte nicht möglich macht. Lediglich **K39** zeigt Aktivität in der CO-Hydrierung unter den gewählten Bedingungen. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten liegt in den Variationen der Katalysatorpräparation und dem damit verbundenen Vorliegen unterschiedlicher Cobalt-Spezies in den aktivierten Systemen. Die Katalysatoren **K34-K38** und **K40** enthalten elementares Cobalt mit hexagonal-dichtester Kristallstruktur und **K39** mit kubisch-flächenzentrierter Struktur. Dieser Sachverhalt wurde in Kap. 6.2.6 ausführlich diskutiert.

K39 wurde bei 240, 280 und 300 °C getestet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 26 aufgelistet. Die Werte wurden jeweils nach 24 h Reaktionszeit bei der entsprechenden Temperatur gemessen.

Tabelle 26: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit Katalysator **K39** bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen nach 24 h Reaktionszeit^a.

T (°C)	U _{CO} ^b (%)	Selektivität (%)			Alkoholsekktivität (%)							
		CH ₄	KW ^c	ROH ^d	CO ₂	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄ OH	C ₅ OH	C ₆ OH	C _{7,8} OH
240	<1	n.b. ^e	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
280	8	45	43	7	5	37	38	14	6	3	2	0
300	26	56	33	4	7	38	35	14	6	4	2	1

^a Reaktionsbedingungen: **K39** (0.6 g); p = 50 bar; H₂/CO/Ar = 4.5/4.5/1; Flow = 85 ml_N/min..

^b U_{CO} = CO-Umsatz.

^c KW = C₁₊ Alkane.

^d Es wurden hauptsächlich C₁ bis C₈ Alkohole beobachtet. C₈₊ Alkohole wurden nur in Spuren detektiert.

^e n.b. = nicht bestimmt.

Der Einfluss einer zunehmenden Reaktionstemperatur zeigt im Fall von **K39** andere Auswirkungen auf das Produktspektrum als bei Katalysator **K05**, wobei der Precursor mittels wässriger Imprägnierung präpariert wurde (Kap. 6.3.1.4). Mit **K05** nimmt mit steigender Temperatur der CO-Umsatz zu, aber gleichzeitig entstehen sowohl im Fall der Alkane als auch der Alkohole weniger langkettige Produkte. Bei **K39** wird ein ähnlicher Trend gefunden. Der CO-Umsatz nimmt von unter 1% bei 240 °C auf 26% bei 300 °C deutlich zu. Der Anteil an Methan im Produktspektrum und der an Methanol in der Alkoholfraktion nimmt ebenso mit steigender Temperatur zu (Tabelle 26). Im Vergleich zu **K05** ist jedoch ein Un-

terschied im Verhältnis der Volumenanteile an Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Produkten zu beobachten. Während dieses bei 280 °C zu 98% auf der Seite der Alkohole liegt, wird bei 300 °C ein etwas höherer Anteil an Alkanen gefunden (Abbildung 60b). Diese Beobachtung deckt sich auch mit einem Rückgang des gesamten Alkoholanteils von 7% bei 280 °C auf 4% bei 300 °C. Im Fall von **K39** konnte jedoch erreicht werden, dass sich bei einer Reaktionstemperatur von 280 °C ein CO-Umsatz von 8% einstellt. Gleichzeitig ist der Anteil an Alkoholen im Vergleich zu Alkanen in der flüssigen Phase hoch und die Alkoholfraktion besteht zu 63% aus Ethanol und höheren Alkoholen, wobei Ethanol mit 38% den größten Anteil ausmacht (Abbildung 60a).

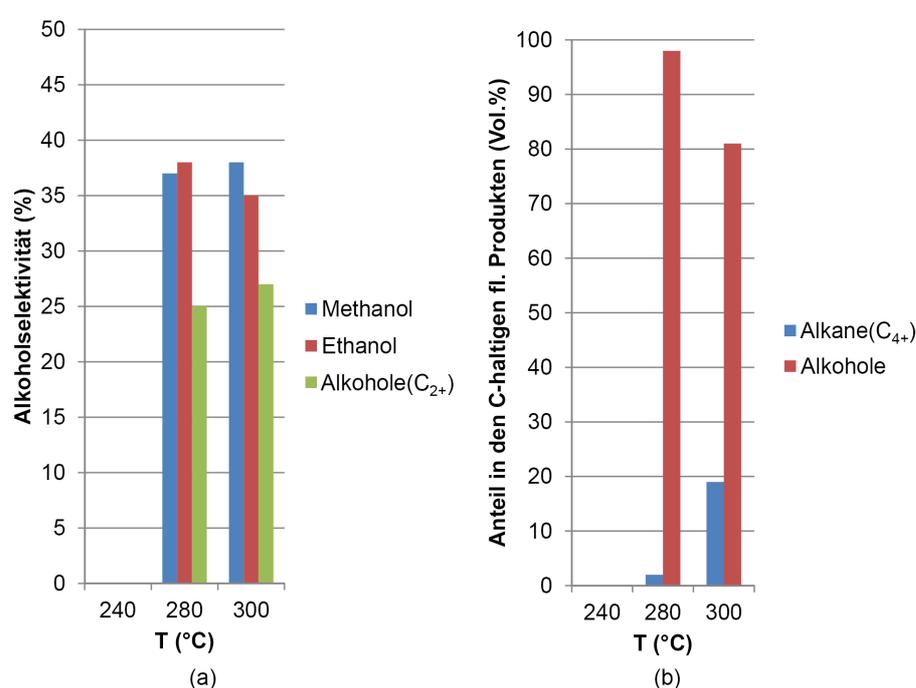


Abbildung 60: (a) Graphische Darstellung der Alkoholeselektivitäten und (b) Volumenanteile von C₄₊-Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (**K39**).

6.3.7 Versuche über 70 Stunden mit **K07**, **K30** und **K39**

Aus den Gruppen der Katalysatoren, deren Vorstufen mittels wässriger Imprägnierung, Incipient Wetness-Synthese und mit [Cu(Salen)CoCl₂] hergestellt wurden, wurden mit den Systemen **K07**, **K30** und **K39** die Synthesegasumsetzungen über einen Zeitraum von 70 h bei 300 °C durchgeführt. Der zeitliche Verlauf des CO-Umsatzes der Reaktionen ist in Abbildung 61 dargestellt. Bei allen drei Systemen nimmt der CO-Umsatz im Verlauf der Re-

aktion ab. Diese Abnahme ist im Fall von **K07** am stärksten ausgeprägt, nähert sich jedoch nach etwa 50 h einem konstanten Wert von 18%. Bei den Systemen **K30** und **K39** sinkt der Umsatz zwar langsamer, die Abnahme ist im Vergleich zu **K07** aber stetig und nähert sich im betrachteten Zeitraum keinem konstanten Wert.

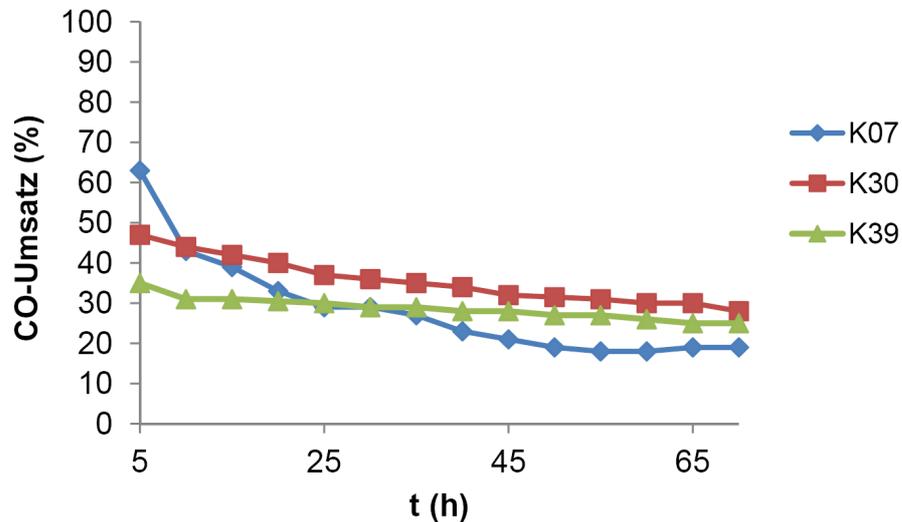


Abbildung 61: CO-Umsatz der Katalysatoren **K07**, **K30** und **K39** zwischen 5 und 70 h nach Reaktionsbeginn.

In Abbildung 62 ist der zeitliche Verlauf der Alkoholelektivitäten der Versuche über 70 h mit den Systemen **K07**, **K30** und **K39** dargestellt. Das Verhalten der Alkoholelektivitäten deckt sich mit den Ergebnissen des CO-Umsatzes. Bei allen drei Katalysatoren nimmt der Anteil an Methanol in der Alkoholfraktion zu und die Anteile an Ethanol und höheren Alkoholen in gleichem Maße ab.

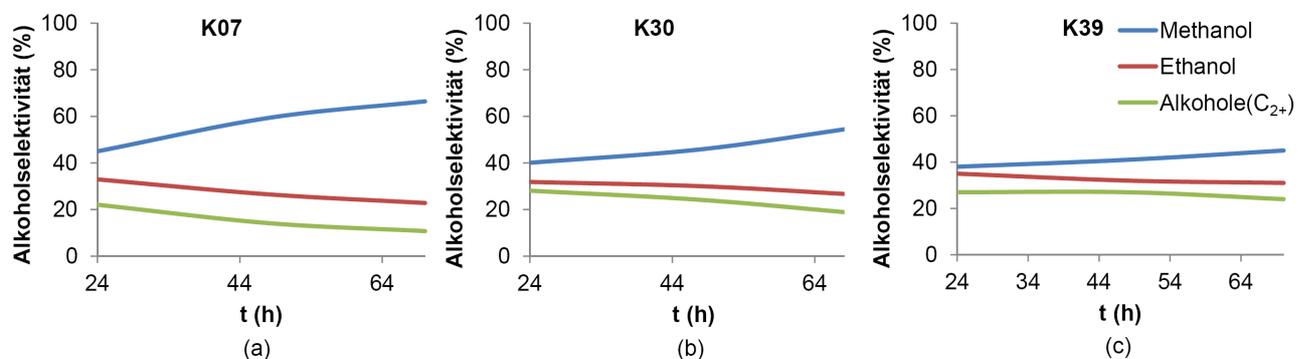


Abbildung 62: Verlauf der Alkoholelektivitäten der Versuche über 70 h mit den Katalysatoren **K07** (a), **K30** (b) und **K39** (c).

In Abbildung 63 ist der zeitliche Verlauf der Volumenanteile der Alkane und Alkohole in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten abgebildet. Hier erkennt man, dass im Verlauf der Reaktion der Anteil an Alkoholen in den flüssigen Phasen mit allen drei Systemen zunimmt. Dies und die Tatsache der zeitlichen Zunahme an Methanol in den Alkoholfraktionen zeigen, dass im Verlauf der Reaktion allgemein die Tendenz zu Produkten mit höherem Kohlenstoffanteil abnimmt.

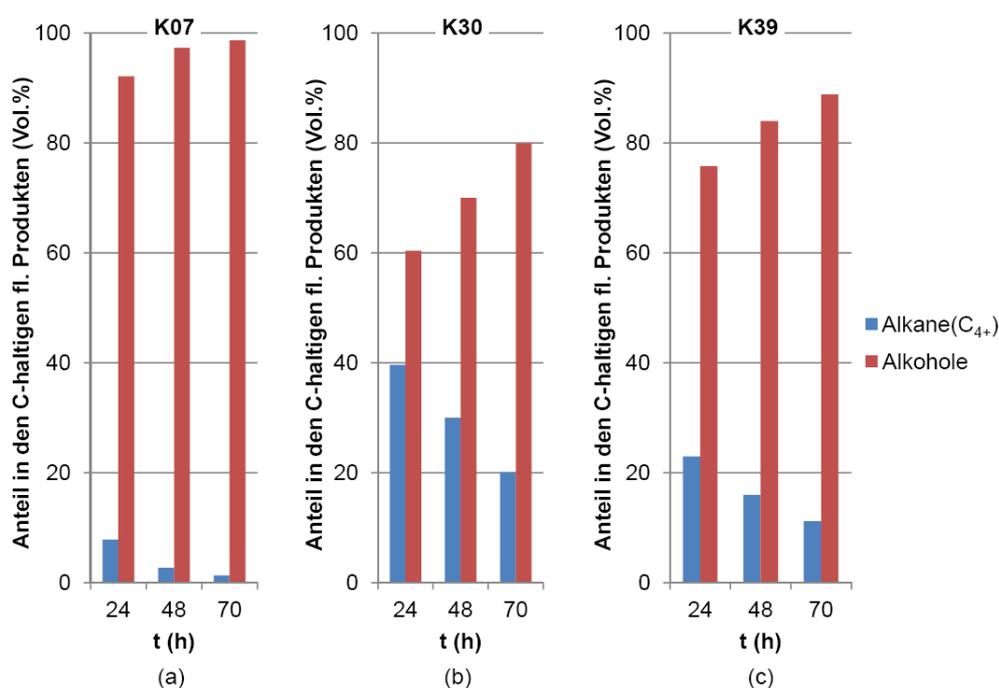


Abbildung 63: Verlauf der Volumenanteile von C₄₊-Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten in den Versuchen über 70 h mit den Katalysatoren (a) **K07**, (b) **K30** und (c) **K39**.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine kontinuierlich betriebene Laboranlage zur katalytischen Umsetzung von CO-reichem Synthesegas, wie es beispielsweise durch Vergasung biologischer Reststoffe entsteht, mit dem Fokus auf der Erzeugung von Ethanol und höheren Alkoholen aufgebaut. Diese wurde in Betrieb genommen und die Prozessanalytik für die entstehenden Katalyseprodukte eingerichtet und kalibriert. Das System wurde so konzipiert, dass ein Katalysatorwechsel und damit ein Katalysatorscreening leicht durchführbar sind. Mit einer maximal möglichen Reaktortemperatur von 350 °C, einem Maximaldruck von 150 bar und einer maximalen Gesamtdurchflussmenge von 400 ml_N/min, wurde die Laboranlage auf die literaturbekannten Prozessparameter der Alkoholsynthese abgestimmt.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag in der Herstellung neuartiger heterogener Katalysatoren auf der Basis von mit Cobalt und Kupfer bzw. Eisen und Kupfer dotierten Silicium- und Aluminiumoxiden. Es kamen hierbei verschiedene Synthesemethoden zum Einsatz: Wässrige Imprägnierung, Incipient Wetness-Methode, Fällungstitration, Sol-Gel-Verfahren und Hydrothermalsynthese. Weiter wurden unterschiedliche Ausgangsmaterialien gewählt: Metallnitrate, Cobalt-Nanopartikel, Kupfer/Cobalt-Partikel und der Komplex [Cu(Salen)CoCl₂], welcher erfolgreich synthetisiert und in ein Siliciumoxidgitter eingebracht werden konnte.

Bei der Untersuchung der Katalysatorprecursoren, die mittels Imprägniertechniken hergestellt wurden, zeigte sich, dass ein zunehmender CuO- bzw. ZnO-Anteil in den Systemen eine Abnahme der spezifischen Gesamtoberfläche mit sich brachte. Im Fall einer Zunahme des Cobaltoxidanteils dagegen, blieb die BET-Oberfläche des Systems nahezu identisch. Bei den mittels Fällungstitration hergestellten Systemen war der Trend umgekehrt und die spezifische Gesamtoberfläche nahm mit zunehmendem Cobaltoxidanteil ab. Im Fall des Sol-Gel-Verfahrens konnten deutliche Einflüsse unterschiedlicher Metalloxide und Synthesevariationen auf die BET-Oberfläche der synthetisierten Systeme festgestellt werden. Die Katalysatorvorstufen, die mittels Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, zeigten von allen Systemen mit bis zu 615 m²/g die größten spezifischen Gesamtoberflächen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiter die Einflüsse der unterschiedlichen Präparationsmethoden auf das Reduktionsverhalten der Systeme untersucht. Im Fall der Imprägnierverfahren konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von CuO im System signifikante Auswirkungen auf die Reduzierbarkeit von Co_3O_4 hin zu elementarem Cobalt hat und somit ein Synergismus zwischen diesen Spezies existiert. Ebenfalls wurde gezeigt, dass die Reihenfolge, in der die einzelnen Metalloxide in das System eingebracht wurden, deutliche Auswirkungen auf deren Reduktionsverhalten hat. So führte z.B. ein steigender CuO-Anteil, welcher im finalen Syntheseschritt dem Katalysatorprecursor zugefügt wurde, zu einer Erniedrigung der Reduktionstemperatur von Co_3O_4 zu CoO von bis zu $60\text{ }^\circ\text{C}$. Die Reduktion von CoO zu elementarem Cobalt fand bei den gewählten Bedingungen ($300\text{ }^\circ\text{C}$) dagegen in diesen Fällen nicht statt. Im Gegensatz dazu kam es bei den Systemen in denen ZnO im finalen Schritt zugeführt wurde zur vollständigen Reduktion der Kupfer- und Cobaltoxide bei identischen Bedingungen. Die Anwesenheit von Zitronensäure als Spacer in der Herstellung mittels Imprägnierverfahren, führte zu einer besseren Verteilung der Metalloxide in den Precursoren, was zu einer stärkeren Ausbildung des synergistischen Effektes zwischen Kupfer- und Cobaltoxid in deren Reduktionsverhalten widerspiegelte. Die Reihenfolge der Imprägnierung spielte hierbei erneut eine entscheidende Rolle. Die auf diese Weise hergestellten Systeme zeigten in der Synthesegasumsetzung alle ein vergleichbares Verhalten. Der CO-Umsatz lag zwischen 5 und 31% bei einmaligem Durchsatz durch die Laboranlage. Mit zunehmendem Cobaltanteil nahm auch der CO-Umsatz stetig zu. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur mit einem ausgewählten Katalysator führte zu einer Zunahme des CO-Umsatzes von <1 auf 19%. Dies brachte jedoch eine Abnahme des Kettenwachstums mit sich. Den größten Anteil im Produktspektrum machte in allen Fällen Methan mit 42-58% aus. Höhere Alkane traten bei geringem Cobaltanteil im System hauptsächlich in der Gasphase auf und erst bei sehr hohen relativen Cobaltanteilen zu größeren Anteilen in der flüssigen Phase. Auch hier zeigte die Imprägnierreihenfolge deutliche Auswirkungen. Der Anteil der Alkohole im Produktspektrum lag zwischen 9 und 13%. Sowohl die Imprägnierreihenfolge als auch die Anteile der jeweiligen Metalle zeigten deutliche Auswirkungen auf die Zusammensetzung der entstehenden Alkoholfraktion, worauf ein besonderer Fokus gelegt wurde.

Untersuchungen eines Katalysators, der mittels Imprägnierverfahren hergestellt wurde, zu verschiedenen Zeiten der Synthesegasumsetzung, zeigten, dass sich das System in der Laboranlage in seiner Zusammensetzung nicht maßgeblich änderte. Dagegen weisen die

Systeme, die mittels Fällungstitration hergestellt wurden signifikante Veränderungen ihrer strukturellen Zusammensetzung während der Reduktion bzw. dem Einsatz in der Laboranlage auf. Die mittels Kalzinierung erhaltenen Spinellverbindungen der einzelnen Metalloxide zersetzten sich teils vollständig während der Versuche in die entsprechenden Elemente bzw. Oxide, was sich auch im Reaktionsverlauf der Synthesegasumsetzung widerspiegelte. Der mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellte Katalysator, zeigte nur eine geringe Abnahme des CO-Umsatzes während der Synthesegasumsetzung, bei nahezu gleichem Produktspektrum wie bei den mittels Imprägniertechnik hergestellten Katalysatoren. Um diese Eigenschaft beizubehalten und gleichzeitig ein aktiveres Katalysatorsystem zu entwickeln, wurde die Methode des Sol-Gel-Verfahrens zu einer Hydrothermalsynthese weiterentwickelt mit dem Ziel der Vergrößerung der spezifischen Gesamtoberfläche. Dabei wurden Katalysatorvorstufen synthetisiert, die BET-Oberflächen von bis zu $615 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. Durch weitere Optimierung der Synthesemethode wurde so ein relativ zu den anderen Systemen stabil arbeitender, aktiver Katalysator hergestellt.

Um die Methanbildung, welche bei allen verwendeten Katalysatoren in starkem Maße auftrat, zu minimieren, wurden verschiedene Präparationsvarianten genutzt. Die Methode einer Dotierung mit Alkalimetallsalzen führte zu einer Deaktivierung des Systems und zeigte somit nicht den erwünschten Effekt. Der Einsatz von Eisen an Stelle von Cobalt führte zwar zu dem erwünschten Effekt, jedoch nahm mit sinkendem Methananteil der Anteil an CO_2 und höheren Alkanen im Produktspektrum zu. Ein weiterer Ansatz bestand darin Kupfer und Cobalt in dem Katalysatorsystem in engere räumliche Nähe zueinander zu bringen, um so die Wechselwirkung der beiden Metalle zu erhöhen und damit die durch Cobalt bedingte Methanbildung und Fischer-Tropsch-Aktivität zu minimieren. Der erste Ansatz hierzu lag in der Verwendung von Cu/Co-Partikeln als Ausgangsmaterial für den Katalysator. Dieses System zeigte keine signifikanten Unterschiede im Produktspektrum und veränderte sich während der Reaktion durch Sintern der Kupferpartikel im System, was eine starke Abnahme des CO-Umsatzes mit sich brachte. Der zweite Ansatz lag in der Nutzung des Komplexes $[\text{Cu}(\text{Salen})\text{CoCl}_2]$, welcher im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich synthetisiert wurde. Aufgrund der Eigenschaft dieses Komplexes sich in Lösung zu zersetzen, wurde das Syntheseverfahren auf dem Prinzip der Hydrothermalsynthese weiterentwickelt, welches es ermöglicht den zweikernigen Komplex ohne Zersetzung in ein Siliciumoxidgitter einzubringen. Nach der Kalzinierung entstand die Spinellverbindung CuCo_2O_4 . Das Fixieren der Metalle in dem Ausgangskomplex und das anschließende Fixieren in

dem Siliciumoxidgitter führte somit zu dem gewünschten Erfolg die Wechselwirkung der Metalle zu erhöhen. Diese Katalysatoren zeigten jedoch keine Aktivität in der Synthesegasumsetzung. Der Grund hierfür lag darin, dass bei der Reduktion der entstandenen Spinellverbindung elementares Cobalt in einer hexagonal-flächenzentrierten Form entstand und nicht, wie bei den vorherigen Systemen, Cobalt mit kubisch-dichtester Struktur. Verlängert man die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur bei der Synthese dieser Katalysatorsysteme, wurde der Ausgangskomplex ebenfalls in das Siliciumoxidgitter eingebaut, zersetzte sich jedoch soweit, dass nach der Kalzinierung wieder CuO und Co₃O₄ vorlagen. Dieses Katalysatorsystem konnte durch die vorhandene erhöhte Wechselwirkung der Metalloxide bei 350 °C vollständig reduziert werden. Der erhaltene Katalysator enthielt wieder elementares Cobalt mit kubisch-dichtester Struktur und somit Aktivität in der Umsetzung von Synthesegas. Durch die Fixierung der Metalle in dem Siliciumoxidgitter, wurde dabei nur eine sehr geringe Sinterung des Kupfers im System beobachtet und es wurde ein relativ stabiler CO-Umsatz von 26% bei 300 °C erreicht. Die Methanbildung konnte mit diesem System jedoch nicht reduziert werden. Durch die hohe Oberfläche des Systems und die damit verbundene höhere Aktivität, wurde zudem ein stabiler CO-Umsatz von 8% bei 280 °C beobachtet, was die Bildung von höheren Alkoholen mit bis zu 63% in der Alkoholfraktion mit sich brachte. Im Vergleich zu einem System, welches mit wässriger Imprägnierung hergestellt und bei 280 °C getestet wurde, trat hierbei keine Zunahme des Kettenwachstums im Fall der Alkane ein, was dazu führte, dass die kohlenstoffhaltigen Produkte in der flüssigen Phase zu 98% aus Alkoholen bestanden.

Um die Methanbildung der hergestellten Systeme weiter zu minimieren, sollten in anschließenden Arbeiten verschiedene Modifikationen durchgeführt werden. Eine Dotierung mit Alkalimetallsalzen sollte genauer untersucht werden. Ein weiterer Ansatz wäre eine Sulfidierung der Systeme. In der Literatur wird beschrieben, dass Katalysatoren auf der Basis von Cobaltsulfid in ihrer Fischer-Tropsch Aktivität gehemmt werden. Um eine Abnahme des CO-Umsatzes durch Sinterung von Kupfer zu gewährleisten sollten weitere Untersuchungen zur Dotierung mit ZnO ins Auge gefasst werden. Weiter müssen nach der Optimierung des Katalysators ausführliche Untersuchungen der Prozessparameter durchgeführt werden.

Alternativ zu der Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen können mit den erhaltenen Katalysatoren gezielte Versuche zur Methanisierung unternommen werden, welche zurzeit ein großes Thema in Forschung und Entwicklung darstellt. Dabei sollten neben der Um-

setzung von Synthesegas auch die Aktivität der Katalysatoren auf die Umsetzung von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff in Betracht gezogen werden.

8. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a	Jahr
AA	allgemeine Arbeitsvorschrift
AES	Atom-Emissions-Spektroskopie
BET	spezifische Oberfläche nach der BET-Methode
Bez.	Bezeichnung
bzw.	beziehungsweise
C-haltig	kohlenstoffhaltig
chem.	chemisch(e)
cm ⁻¹	Wellenzahl
cm ³	Kubikzentimeter
COD	Conversion-of-Olefins-to-Distillate
CT	Charge-Transfer
DME	Dimethylether
EDX	Energy-dispersive X-ray
EPACT	Energy Policy Act
ETBE	Ethyl- <i>tert</i> -butylether
<i>et al.</i>	und andere
fl.	flüssig(en)
FT	Fischer-Tropsch
(g)	gasförmig
g	Gramm
GC	Gaschromatograph(ie)
Gew.%	Gewichtsprozent

GHSV	gas hourly space velocity
Gl.	Gleichung
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
h	hour
Hz	Hertz
ICP	Inductively Coupled Plasma
ID	Innendurchmesser
IR	Infrarot
K	Kelvin
Kal.	Kalziniert
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
kJ/mol	Kilojoule pro Mol
KW	Kohlenwasserstoffe
l	Liter
LF	Ligandenfeld
l _N	Normliter
(m)	medium
m	Meter
M	molar
m ²	Quadratmeter
MAS	Mixed Alcohol Solvents
MFC	Mass Flow Controller
min	Minute
MS	Massenspektrometer
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether

MTG	Methanol-to-Gasoline
MTO	Methanol-to-Olefins
MTS	Methanol-to-Synfuel
n	Stoffmenge
n.b.	nicht bestimmt
p	Druck
P	Leistung
p ₀	Atmosphärendruck
PC	Personal Computer
PP	Polypropylen
Ref.code	Referenzcode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
(s)	strong
Salen	N,N'-Ethylenebis(salicylimine)
(sh)	shoulder
SKE	Steinkohleeinheit
SNG	Synthetic-Natural-Gas
S _t	spezifische Gesamtoberfläche
STD	Synthesis gas-to-DME
t	Tonne
T	Temperatur
TCD	thermal conductivity detector
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion

U_{CO}	Umsatz an Kohlenmonoxid
UV-VIS	Ultraviolet-visible
V	Volt
VE	vollentsalzt
(vs)	very strong
Vol. %	Volumenprozent
(w)	weak
W	Watt
WGSR	Wasser-Gas-Shift-Reaktion
XRD	X-ray Diffraction
z.B.	zum Beispiel
ΔH^0_{298}	Standardbildungsenthalpie bei 298 K
ΔG^0_{298}	freie Standardbildungsenergie bei 298 K
°C	Grad Celsius
€	Euro
λ	Wellenlänge
Å	Angström
°	Grad
t	Zeit
2θ	Ablenkwinkel konstruktiver Interferenz

9. Literaturverzeichnis

- 1 C. Song, *Catal. Today* 115 (2006) 2-32.
- 2 <http://www.bioliq.com> 2011, 06-10-2011.
- 3 P.C. Munasinghe, S.K. Khanal, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5013-5022.
- 4 X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao, *Nature Mater.* 6 (2007) 507-511.
- 5 D.K. Kundiyana, R.L. Huhnke, M.R. Wilkins, *J. Biosci. Bioeng.* 109 (2010) 492-498.
- 6 W. Zhang, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 866-876.
- 7 M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold, M. Döring, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1466-1474.
- 8 J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, *Fuel* 89 (2010) 1763-1783.
- 9 I. Wender, *Fuel Process. Technol.* 48 (1996) 189-297.
- 10 .D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catal. Today* 139 (2009) 244-260.
- 11 M.J.A. Tijmensena, A.P.C. Faaija, C.N. Hamelincka, M.R.M. van Hardeveld, *Biomass Bioenergy* 23 (2002) 129-152.
- 12 H.H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22 (1980) 235-259.
- 13 V. Subramani, S.K. Gangwal, *Energy Fuels* 22 (2008) 814-839.
- 14 M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 3-48.
- 15 C.D. Chang, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 25 (1983) 1-118.
- 16 B. Höhle, Th. Grube, P. Biedermann, H. Bielawa, G. Erdmann, L. Schlecht, G. Isenberg, R. Edinger, *Schriften Forschungszentrum Jülich, Energy Technology Vol. 28*, 2003, pp. 44-48.
- 17 L. Petrus, M.A. Noordermeer, *Green Chem.* 8 (2006) 861-867.
- 18 K. Fang, D. Li, X. Minglin, W. Wie, Y. Sun, *Catal. Today* 147 (2009) 133-138.
- 19 R.G. Hermann, *Catal. Today* 55 (2000) 233-245.
- 20 V. Mahdavi, M.H. Peyrovi, *Catal. Commun.* 7 (2006) 542-549.

-
- 21 B. Hahn-Ha, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Lide'n, G. Zacchi, Trends Biotechnol. 24 (2006) 549-556.
- 22 A.E. Farrell, R.J. Plevin, B.T. Turner, A.D. Jones, M. O'Hare, D.M. Kammen, Science 311 (2006) 506-508.
- 23 L.D. Gomez, C.G. Steele-King, S.J. McQueen-Mason, New Phytologist 178 (2008) 473-485.
- 24 K.A. Gray, L. Zhao, M. Emptage, Curr. Opin. Chem. Biol. 10 (2008) 141-146.
- 25 K.T. Tan, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Energy Policy 36 (2008) 3360-3365.
- 26 J.R. Rostrup-Nielsen, Science 308 (2005) 1421-1422.
- 27 J.J. Spivey, A. Egbebi, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 1514-1528.
- 28 M. Xu, E. Iglesia, J. Catal. 188 (1999) 125-131.
- 29 N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui, P. Pujado, S. Wilcher, Appl. Catal. A: General 221 (2001) 253-265.
- 30 B. Xu, K. Sun, Q. Zhu, W.M.H. Sachtler, Catal. Today 63 (2000) 453-460.
- 31 W. Chen, Y. Ding, D. Jiang, T. Wang, H. Luo, Catal. Commun. 7 (2006) 559-562.
- 32 P.M. Maitlis, J. Mol. Catal. A: Chemical 204-205 (2003) 55-62.
- 33 B.D. Dombeck, J. Organomet. Chem. 250 (1983) 467-483.
- 34 J.-j. Lin, J.F. Knifton: US4374285 (**1983**).
- 35 I. Wender, R.A. Friedel, M. Orchin, Science 113 (1951) 206-207.
- 36 N.L. Holy, T.F. Carey, Appl. Catal. 19 (1985) 219-223.
- 37 M. Ojeda, M.L. Granados, S. Rojas, P. Terreros, F.J. Garcia-Garcia, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. A: General 261 (2004) 47-55.
- 38 P.Z. Lin, D.B. Liang, H.Y. Lou, C.H. Xu, H.W. Zhou, S.Y. Huang, L.W. Lin, Appl. Catal. A: General 131 (1995) 207-214.
- 39 G. van der Lee, B. Schuller, H. Post, T.L.F. Favre, V. Ponec, J. Catal. 98 (1986) 522-529.

-
- 40 H.Y. Luo, W. Zhang, H.W. Zhou, S.Y. Huang, P.Z. Lin, L.W. Lin, *Appl. Catal. A: General* 214 (2001) 161-166.
- 41 A. Egbebi, J.J. Spivey, *Catal. Comm.* 9 (2008) 2308-2311.
- 42 P. Gronchi, E. Tempesti, C. Mazzocchia, *Appl. Catal. A: General* 120 (1994) 115-126.
- 43 G. Van der Lee, A. Bastein, J. Van der Boogert, B. Schuller, H. Luo, V. Ponec, *J. Chem. Soc.* 83 (1987) 2103-2112.
- 44 Z. Fan, W. Chen, X. Pan, X. Bao, *Catal. Today* 147 (2009) 86-93.
- 45 M.R. Gogate, R.J. Davis, *ChemCatChem* 1 (2009) 295-303.
- 46 Y. Choi, P. Liu, *JACS* 131 (2009) 13054-13061.
- 47 X. Mo, J. Gao, N. Umnajkaseam, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 267 (2009) 167-176.
- 48 A. Egbebi, V. Schwartz, S.H. Overbury, J.J. Spivey, *Catal. Today* 149 (2010) 91-97.
- 49 G. Chen, X. Zhang, C.-Y. Guo, G. Yuan, *C. R. Chim.* 13 (2010) 1384-1390.
- 50 D. Mei, R. Rousseau, *J. Catal.* 271 (2010) 325-342.
- 51 S. Ishiguro, S. Ito, K. Kunimori, *Catal. Today* 45 (1998) 197-201.
- 52 J. Hu, Y. Wang, C. Cao, D.C. Elliott, D.J. Stevens, J.F. White, *Catal. Today* 120 (2007) 90-95.
- 53 R. Burch, M.J. Hayes, *J. Catal.* 165 (1997) 249-261.
- 54 Y. Wang, H. Lou, D. Liang, X. Bao, *J. Catal.* 196 (2000) 46-55.
- 55 W.S. Epling, G.B. Hoflund, D.M. Minahan, *Appl. Catal. A* 183 (1999) 335-343.
- 56 G.B. Hoflund, W.S. Epling, D.M. Minahan, *Catal. Lett.* 62 (1999) 169-173.
- 57 M. Gupta, J.J. Spivey, *Catal. Today* 147 (2009) 126-132.
- 58 A. Barbier, G.A. Martin, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 75-81.
- 59 T.T. Nguyen, M.H. Zahedi-Niaki, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 5 (2007) A82.
- 60 G. Jiao, Y. Ding, H. Zhu, X. Li, J. Li, R. Lin, W. Dong, L. Gong, Y. Pei, Y. Lu, *Appl. Catal. A* 364 (2009) 137-142.

-
- 61 J. Guiping, D. Yunjie, Z. Hejun, L. Xianming, D. Wenda, L. Jingwei, L. Yuan, *Chin. J. Catal.* 30 (2009) 92-94.
- 62 H. Zhang, X. Yang, L. Zhou, Y. Su, Z. Liu, *J. Nat. Gas Chem.* 18 (2009) 337-340.
- 63 X. Zhang, Z. Li, Q. Guo, H. Zheng, K. Xie, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 379-382.
- 64 P. Mohanty, K.K. Pant, J. Parikh, D.K. Sharma, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 600-608.
- 65 L. Shi, W. Chu, S. Deng, *J. Nat. Gas Chem.* 20 (2011) 48-52.
- 66 C.H. Ma, H.Y. Li, G.D. Lin, H.B. Zhang, *Appl. Catal. B* 100 (2010) 245-253.
- 67 L. Zhao, K. Fang, D. Jiang, D. Li, Y. Sun, *Catal. Today* 158 (2010) 490-495.
- 68 V.R. Surisetty, A.K. Dalai, J. Kozinski, *Energy Fuels* 24 (2010) 4130-4137.
- 69 V.R. Surisetty, A.K. Dalai, J. Kozinski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6956-6963.
- 70 V.R. Surisetty, A.K. Dalai, J. Kozinski, *Appl. Catal. A* 385 (2010) 153-162.
- 71 P. Forzatti, E. Tronconi, I. Pasquon, *Catal. ReV.–Sci. Eng.* 33 (1991) 109-168.
- 72 K.A.N. Verkerk, B. Jaeger, C. Finkeldei, W. Keim, *Appl. Catal., A: General* 186 (1999) 407-431.
- 73 A. Beretta, Q. Sun, R.G. Herman, K. Klier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1534-1543.
- 74 D. Li, C. Yang, W. Li, Y. Sun, B. Zhong, *Topics in Catalysis* 32 (2005) 233-239.
- 75 Z. Li, Y. Fu, M. Jiang, *Appl. Catal. A: General* 187 (1999) 187-198.
- 76 V. Mahadavi, M.H. Peyrovi, M. Islami, J.Y. Mehr, *Appl. Catal.* 281 (2005) 259-265.
- 77 J.G. Nunan, C.E. Bogdan, K. Klier, K.J. Smith, C.W. Young, R. G. Herman, *J. Catal.* 113 (1988) 410–433.
- 78 F. Asinger, Die Herstellung des Fuel-Methanol, in: *Methanol – Chemie- und Energierohstoff: Die Mobilisation der Kohle*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1987, pp. 122-155.
- 79 A. Sugier, E. Freund: **US4122110 (1978)**.
- 80 C.L. Winter, *Hydrocarbon Process* 65 (1986) 71-73.
- 81 B. Xinhe, M. Hongtao: **DE10132500A1 (2003)**.

- 82 J. Offerman, D.R. Hogen, J.W. Lighthart, H. McTavish: WO2005118826A1 **(2005)**.
- 83 B.K. Warren: US4333852A **(1982)**.
- 84 K. Smith: US20060009537A1 **(2006)**.
- 85 M.P. Atkins, L.W. Bolton: WO2006123158A2 **(2006)**.
- 86 L.W. Bolton, B.P. Gracey: WO2007138300A1 **(2007)**.
- 87 P.S. Bell, L.W. Bolton, B.P. Gracey, M.K. Lee: WO2007003909A1 **(2007)**.
- 88 J. Hu, Y. Wang, R.A. Dagle, C. Cao, D.C. Elliott, D.J. Stevens, J.F. White, J.D. Holladay: WO2007075428A2 **(2007)**.
- 89 X. Bao, W. Chen, X. Pan, Z. Fan, Y. Ding, H. Luo: WO2007093081A1 **(2007)**.
- 90 A.J. Lucero, V.K. Sethi, W.H. Tuminello: WO2007127429A2 **(2007)**.
- 91 J.R. Lattner, M. Molinier, K. Wang: US2007259972A1 **(2007)**.
- 92 K. Wang, R.A. Cook: US2007004588A1 **(2007)**.
- 93 J.R. Lattner, M.J. Vincent, K. Wang, M. Molinier, M.J. Veraa, F.V. Volp, H. Li, J.C. Yoder, M. Muraoka: US2008033218A1 **(2008)**.
- 94 L.J. Melnichuk, K.V. Kelly, R.S. Davis: WO2007117590A2 **(2007)**.
- 95 B.A. Hawkins, B.H. Altheimer: WO2008063512A2 **(2008)**.
- 96 M.M. Tirtowidjojo, B.B. Fish, H.L. Pelt, D.W. Jewell, M.D. Bearden, J.G. Pendergast, J.H. Siddall, B.A. Stears, H.D. Tran, J.W. Verwijs, R.M. Wehmeyer: WO2008048364A2 **(2008)**.
- 97 K. Kharas: WO2009079267A2 **(2009)**.
- 98 R.E. Keppler, A. Geertsema, S.H. Tirmizi, F.M. Ferraro, R.C. Stites, J. Hohman, H.J. Robota: WO2009009388A2 **(2009)**.
- 99 L. Manzer, W.B. Schafer: WO2009079127A2 **(2009)**.
- 100 S.H. Tirmizi, R.E. Keppler, F.M. Ferraro: US20090018372 **(2009)**.
- 101 R.C. Stites, J. Hohman: WO2010068318A1 **(2010)**.
- 102 K. Kharas: US2010099926A1 **(2010)**.

- 103 K. Kharas: WO2010045516A2 **(2010)**.
- 104 K. Kharas, W.A. May: US2010280287A1 **(2010)**.
- 105 K. Kharas, E.M. Wilcox, H.J. Robota: WO2010077860A2 **(2010)**.
- 106 P.J. Alsum, E.M. Wilcox, J.E. Hensley, K. Kharas: WO2010036846A2 **(2010)**.
- 107 H.J. Robota: WO2009035851A2 **(2009)**.
- 108 R. Datta, R. Basu, H.E. Grethlein, R.W. Baker, Y. Huang: WO2009108503A1 **(2009)**.
- 109 R. Datta, R. Corley: WO2011034711A2 **(2011)**.
- 110 P.S. Bell, S.J. Benstead, N. Turnbull: WO2009112334A1 **(2009)**.
- 111 S.R. Pearson: WO2009023132A1 **(2009)**.
- 112 B.J. Daniel, B.P. Gracey, J.G. Sunley: WO2009077725A1 **(2009)**.
- 113 B.J. Daniel, B.P. Gracey, J.G. Sunley: WO2009077720A1 **(2009)**.
- 114 R.G. Hurley, D. Schuetzle, D.S. Matthew: US7718832B1 **(2010)**.
- 115 E.L. Pires, U. Arnold, U. Schuchardt, J. Mol. Catal. A: Chem. 169 (2001) 157-161.
- 116 A. Gorschinski, G. Khelashvili, D. Schild, W. Habicht, R. Brand, M. Ghafari, H. Bönemann, E. Dinjus, S. Behrens, J. Mater. Chem. 19 (2009) 8829-8838.
- 117 M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J.M. Goncalves, A.L.R. Silva, P.C.F.C. Oliveira, B. Schröder, M.A.V. Ribeiro da Silva, Mol. Catal. A: Chemical 224 (2004) 207-212.
- 118 M. Kato, Y. Muto, H.B. Jonassen, K. Imai, T. Tokii, Bull. chem. soc. Jap. 43 (1970) 1066-1078.
- 119 S.J. Gruber, C.M. Harris, E. Sinn, J. inorg. nucl. Chem. 30 (1968) 1805-1830.
- 120 A. Gutierrez, M.F. Perpignan, A.E. Sanchez, M.C. Torralba, M.R. Torres, Inorganica Chimica Acta 363 (2010) 1837-1842
- 121 H.K. Schmidt, Chmie unserer Zeit 35 (2001) 176-184.
- 122 R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Suzuki, N. Ichikuni, Microporous Mesoporous Mater. 66(2003) 197-208.
- 123 M. Stöcker, Microporous Mesoporous Mater. 29 (1999) 3-48.

- 124 F. Zhou, P. Tian, Z. Liu, G. Liu, F. Chang, J. Li, *Chin. J. Catal.* 28 (2007) 817-822.
- 125 C.J.G. Van der Grift, A. Mulder, J.W. Geus, *Appl. Catal.* 60 (1990) 181-192.
- 126 C. Yang, Z. Ma, N. Zhao, W. Wie, T. Hu, Y. Sun, *Catal. Today* 115 (2006) 222-227.
- 127 R.X. Zhou, T.M. Yu, X.Y. Jiang, X.M. Zheng, *Appl. Surf. Sci.* 148 (1999) 263-270.
- 128 G.X. Qi, X.M. Zheng, J.H. Fei, Z.Y. Hou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 176 (2001) 195-203.
- 129 J.H. Fei, M.X. Yang, Z.Y. Hou, X.M. Zheng, *Energy Fuels* 18 (2004) 1584-1587.
- 130 G.C. Chinchin, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer, D.A. Whan, *Appl. Catal.* 30 (1987) 333-338.
- 131 N. Tien-Thao, M.H. Zahedi-Niaki, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* 326 (2007) 152-163.
- 132 G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 233 (2002) 263-281.
- 133 N. Mouaddib, V. Perrichon, G.A. Martin, *Appl. Catal. A* 118 (1994) 63-72.
- 134 J.E. Baker, R. Burch, S.J. Hibble, P.K. Loader, *Appl. Catal.* 65 (1990) 281-292.
- 135 S. Deng, W. Chu, H. Xu, L. Shi, L. Huang, *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 369-373.
- 136 H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, *Appl. Catal. A* 403 (2011) 75-82.
- 137 G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956-3964.
- 138 J. Li, G. Jacobs, T.Das, Y. Zhang, B. David, *Appl. Catal. A* 236 (2002) 67-76.
- 139 K. Schubert, *Acta Cryst.* B30 (1974) 193-204.
- 140 J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, *Catal. Lett.* 31 (1995) 325-331.
- 141 N.D. Subramanian, G. Balaji, C.S.S.R. Kumar, J.J. Spivey, *Catal. Today* 147 (2009) 100-106.
- 142 V. Mahdavi, M.H. Peyrovi, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 259-265.
- 143 R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, Winnacker Kückler: *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, p. 29.

144 M.V. Twigg, M.S. Spencer, Appl. Catal. A 212 (2001) 161-174.

145 I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, Angew. Chem. 119 (2007) 7465-7468.

146 Y. Champion, F. Bernard, N. Guigue-Millot, P. Perriat, Mater. Sci. Eng., A 360 (2003) 258-263.

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strategien zur Herstellung von Kraftstoffen aus Synthesegas.	2
Abbildung 2: Synthese von Ethanol aus verschiedenen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen. ...	3
Abbildung 3: Routen zur Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas [13].	7
Abbildung 4: Enthalpieunterschiede der Ethanolsynthese aus Synthesegas über unterschiedliche Routen: (a) Kopplung von zwei Methanol-Molekülen; (b) Methanol-Homologisierung; (c) Direktsynthese [13].	11
Abbildung 5: Änderung der freien Gibbsenergie mit der Temperatur bei der Umsetzung von Synthesegas zu Methan, Methanol und Ethanol (bei 42 bar) [13].	12
Abbildung 6: Gleichgewichte bei der Ethanolsynthese (a) aus Synthesegas und (b) durch Methanol-Homologisierung [13].	12
Abbildung 7: Vereinfachter Mechanismus der Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol an einem Rh-Katalysator [13].	15
Abbildung 8: Ethanolbildung aus Synthesegas mittels Kettenwachstum über modifizierten Methanolkatalysatoren [13].	18
Abbildung 9: Ethanolbildung aus Synthesegas <i>via</i> CO-Insertion über modifizierten FT-Katalysatoren und MoS ₂ -basierten Katalysatoren [13].	19
Abbildung 10: [Cu(Salen)CoCl ₂]-Komplex [120]	37
Abbildung 11: Laboranlage und Festbettreaktor zur Bestimmung der Katalysatoraktivität in der Umsetzung von Synthesegas.	53

Abbildung 12: Steuerung (a), Druckhaltung (b), MFC's (c) und Kühlfallen (d) der Laboranlage zur Bestimmung der Katalysatoraktivität in der Umsetzung von Synthesegas.	54
Abbildung 13: Fließbild der Laboranlage zur Bestimmung der Katalysatoraktivität in der Umsetzung von Synthesegas.	55
Abbildung 14: Übersicht über die spezifischen Gesamtoberflächen der mittels wässriger Imprägnierung hergestellten Katalysatorvorstufen K01-K16 und K21-K22.	60
Abbildung 15: Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom CuO- bzw. ZnO-Anteil.	61
Abbildung 16: Übersicht über die spezifischen Gesamtoberflächen der mittels Fällungstitration (K18-K20), Sol-Gel-Verfahren (K17, K23 und K35), Incipient Wetness-Methode (K25-K33), mechanischem Mischen (K36) und Hydrothermalsynthese (K20 und K36-K40) hergestellten Katalysatorvorstufen.	62
Abbildung 17: (a) TPR-Ergebnisse und (b) XRD-Aufnahmen von K01 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.	66
Abbildung 18: (a) TPR-Ergebnisse und (b) XRD-Aufnahmen von K02 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.	67
Abbildung 19: (a) TPR-Ergebnisse und (b) XRD-Aufnahmen von K03 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.	68
Abbildung 20: (a) TPR-Ergebnisse von K04-K07 und (b) XRD-Aufnahmen von K06 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.	69
Abbildung 21: (a) TPR-Ergebnisse von K08-K11 und (b) XRD-Aufnahmen von K08 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.	70

-
- Abbildung 22: (a) TPR-Ergebnisse von K12-K14 und (b) XRD-Aufnahmen von K12 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....71
- Abbildung 23: XRD-Aufnahmen der einzelnen Zwischenstufen bei der Herstellung von K16. Stufe 1 (K16_I) Co_3O_4 ; Stufe 2 (K16_II) Co_3O_4 und CuO ; Stufe 3 (K16_III) Co_3O_4 , CuO und ZnO72
- Abbildung 24: (a) TPR-Ergebnisse von K16_I-III und (b) XRD-Aufnahmen von K16_I-III nach der TPR-Messung.....73
- Abbildung 25: XRD-Aufnahmen von K16 nach der Aktivierung und nach verschiedenen Reaktionszeiten (1 h, 3 h, 6 h und 30 h) in der Laboranlage.....74
- Abbildung 26: (a) TPR-Ergebnisse von K21 und (b) XRD-Aufnahmen von K21 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....75
- Abbildung 27: (a) TPR-Ergebnisse von K22 und (b) XRD-Aufnahmen von K22 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....76
- Abbildung 28: (a) TPR-Ergebnisse von K18 und (b) XRD-Aufnahmen von K18 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....77
- Abbildung 29: (a) TPR-Ergebnisse von K19 und (b) XRD-Aufnahmen von K19 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....78
- Abbildung 30: (a) TPR-Ergebnisse von K24 und (b) XRD-Aufnahmen von K24 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....79
- Abbildung 31: (a) TPR-Ergebnisse von K17 und (b) XRD-Aufnahmen von K17 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....80
- Abbildung 32: (a) TPR-Ergebnisse von K23 und (b) XRD-Aufnahmen von K23 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....81
- Abbildung 33: (a) TPR-Ergebnisse von K20 und (b) XRD-Aufnahmen von K20 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....82

Abbildung 34: (a) TPR-Ergebnisse von K25 und (b) XRD-Aufnahmen von K25 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	84
Abbildung 35: (a) TPR-Ergebnisse von K26 und (b) XRD-Aufnahmen von K26 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	85
Abbildung 36: (a) TPR-Ergebnisse von K27 und (b) XRD-Aufnahmen von K27 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	86
Abbildung 37: (a) TPR-Ergebnisse von K30 und (b) XRD-Aufnahmen von K30 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und der Aktivierung bzw. dem Einsatz in der Laboranlage.....	87
Abbildung 38: (a) TPR-Ergebnisse von K28 und (b) XRD-Aufnahmen von K28 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	88
Abbildung 39: (a) TPR-Ergebnisse von K29 und (b) XRD-Aufnahmen von K29 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	89
Abbildung 40: (a) TPR-Ergebnisse von K33 und (b) XRD-Aufnahmen von K33 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	90
Abbildung 41: (a) TPR-Ergebnisse von K31 und (b) XRD-Aufnahmen von K31 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	91
Abbildung 42: (a) TPR-Ergebnisse von K32 und (b) XRD-Aufnahmen von K32 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	92
Abbildung 43: (a) TPR-Ergebnisse von K34 und (b) XRD-Aufnahmen von K34 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	93
Abbildung 44: (a) TPR-Ergebnisse von K35 und (b) XRD-Aufnahmen von K35 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	95
Abbildung 45: (a) TPR-Ergebnisse von K36 und (b) XRD-Aufnahmen [Cu(Salen)CoCl ₂] und von K36 nach der Synthese, nach der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	96

Abbildung 46: (a) TPR-Ergebnisse von K37 und (b) XRD-Aufnahmen von K37 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	97
Abbildung 47: (a) TPR-Ergebnisse von K38 und (b) XRD-Aufnahmen von K38 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	98
Abbildung 48: (a) TPR-Ergebnisse von K39 und (b) XRD-Aufnahmen von K39 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	99
Abbildung 49: (a) TPR-Ergebnisse von K40 und (b) XRD-Aufnahmen von K40 nach der Kalzinierung, der TPR-Messung und dem Einsatz in der Laboranlage.....	100
Abbildung 50: Graphische Darstellung der Alkoholselektivitäten von K01-K14, K16 und K21-K22.....	103
Abbildung 51: Volumenanteile von C ₄₊ -Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten von K01-K14, K16 und K21-K22..	103
Abbildung 52: CO-Umsatz der Systeme K03, K05, K07, K11, K14 zwischen 6 und 26 h nach Reaktionsbeginn.....	107
Abbildung 53: CO-Umsatz der Systeme K21 und K22 zwischen 6 h und 26 h nach Reaktionsbeginn.....	108
Abbildung 54: (a) Graphische Darstellung der Alkoholselektivitäten und (b) Volumenanteile von C ₄₊ -Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Katalysator K05).	110
Abbildung 55: CO-Umsatz der Katalysatoren K18, K19 und K24 zwischen 4 und 26 h nach Reaktionsbeginn.....	111
Abbildung 56: (a) Graphische Darstellung der Alkoholselektivitäten und (b) Volumenanteile von C ₄₊ -Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten von K18, K19 und K24.....	112

Abbildung 57: (a) CO-Umsatz mit K17 zwischen 6 und 26 h, (b) Volumenanteile von C ₄₊ -Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten (K17 und K23) und (c) graphische Darstellung der Alkoholelektivitäten (K17 und K23).....	114
Abbildung 58: (a) Graphische Darstellung der Alkoholelektivitäten und (b) Volumenanteile von C ₄₊ -Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten (K25-K33).	116
Abbildung 59: CO-Umsatz der Katalysatoren K25, K26, K28, K29 und K32 zwischen 4 h und 26 h nach Reaktionsbeginn.	119
Abbildung 60: (a) Graphische Darstellung der Alkoholelektivitäten und (b) Volumenanteile von C ₄₊ -Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (K39).....	121
Abbildung 61: CO-Umsatz der Katalysatoren K07, K30 und K39 zwischen 5 und 70 h nach Reaktionsbeginn.	122
Abbildung 62: Verlauf der Alkoholelektivitäten der Versuche über 70 h mit den Katalysatoren K07 (a), K30 (b) und K39 (c).	122
Abbildung 63: Verlauf der Volumenanteile von C ₄₊ -Alkanen und Alkoholen in den flüssigen kohlenstoffhaltigen Katalyseprodukten in den Versuchen über 70 h mit den Katalysatoren (a) K07, (b) K30 und (c) K39.....	123

11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.....	27
Tabelle 2: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorvorstufen.	31
Tabelle 3: Ergebnisse der RFA- und EDX-Messungen von [Cu(Salen)].	36
Tabelle 4: Ergebnisse der UV-Vis und IR-Messungen von [Cu(Salen)].	36
Tabelle 5: Ergebnisse der RFA-, EDX-, und ICP-AES-Messungen von [Cu(Salen)CoCl ₂].	37
Tabelle 6: Ergebnisse der IR-Messungen von [Cu(Salen)CoCl ₂].	38
Tabelle 7: Einwaage und Imprägnierreihenfolge für K01-K16 und K21-K22.	39
Tabelle 8: Ergebnisse der ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von K01-K16 und K21-K22; Angaben der ICP-AES beziehen sich auf den auf den oxidischen Precursor.	42
Tabelle 9: Einwaage für die Katalysatorsysteme K18-K19 und K24.	44
Tabelle 10: Ergebnisse der EDX-, ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von K18-K19 und K24; Angaben von EDX und ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.	44
Tabelle 11: Einwaage für K17 und K23.	45
Tabelle 12: Ergebnisse der EDX-, ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von K17 und K23; Angaben von EDX und ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.	46
Tabelle 13: Einwaage für K20.	46

Tabelle 14: Ergebnisse der EDX-, ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von K20; Angaben von EDX und ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.	46
Tabelle 15: Einwaage und Imprägnierreihenfolge für K25-K33.	47
Tabelle 16: Ergebnisse der ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von K25-K33; Angaben der ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.	48
Tabelle 17: Einwaage und Synthesebedingungen für die Katalysatorsysteme K34-K40.	50
Tabelle 18: Ergebnisse der ICP-AES-, BET- und XRD-Messungen von K34-K40; Angaben der ICP-AES beziehen sich auf den oxidischen Precursor.	51
Tabelle 19: Übersicht über die verwendeten Katalysatorvorstufen mit Angaben der Metallanteile in Gew.% aus der ICP-AES-Analyse.	58
Tabelle 20: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit den Katalysatoren K01-K16 und K21-K22 nach 24 h Reaktionszeit ^a	102
Tabelle 21: BET-Oberflächen (S_t) der Katalysatorsysteme K03, K05, K07, K11 und K14 vor und nach dem Einsatz in der Laboranlage.	107
Tabelle 22: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit dem Katalysator K05 bei verschiedenen Temperaturen ^a	109
Tabelle 23: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit den Katalysatoren K18-K19 und K24 nach 24 h Reaktionszeit ^a	110
Tabelle 24: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit den Katalysatoren K17 und K23 nach 24 h Reaktionszeit ^a	113
Tabelle 25: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit den Katalysatoren K25-K33 nach 24 h Reaktionszeit ^a	115
Tabelle 26: Ergebnisse der Synthesegasumsetzung mit Katalysator K39 bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen nach 24 h Reaktionszeit ^a	120

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Datum _____

(Johannes Schröder)