

**Sven Scholz**

**Präparation eines  
Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsystems in einem  
Mikroreaktor**

**Masterarbeit**

# BEI GRIN MACHT SICH IHR WISSEN BEZAHLT



- Wir veröffentlichen Ihre Hausarbeit, Bachelor- und Masterarbeit
- Ihr eigenes eBook und Buch - weltweit in allen wichtigen Shops
- Verdienen Sie an jedem Verkauf

Jetzt bei [www.GRIN.com](http://www.GRIN.com) hochladen  
und kostenlos publizieren



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

## **Impressum:**

Copyright © 2014 GRIN Verlag  
ISBN: 9783668709317

## **Dieses Buch bei GRIN:**

<https://www.grin.com/document/426292>

**Sven Scholz**

# **Präparation eines Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsystems in einem Mikroreaktor**

## **GRIN - Your knowledge has value**

Der GRIN Verlag publiziert seit 1998 wissenschaftliche Arbeiten von Studenten, Hochschullehrern und anderen Akademikern als eBook und gedrucktes Buch. Die Verlagswebsite [www.grin.com](http://www.grin.com) ist die ideale Plattform zur Veröffentlichung von Hausarbeiten, Abschlussarbeiten, wissenschaftlichen Aufsätzen, Dissertationen und Fachbüchern.

### **Besuchen Sie uns im Internet:**

<http://www.grin.com/>

<http://www.facebook.com/grincom>

[http://www.twitter.com/grin\\_com](http://www.twitter.com/grin_com)

Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
Institut für Chemie - Technische Chemie

# Masterarbeit

zum Thema

Präparation eines  
Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatorsystems  
in einem Mikroreaktor

vorgelegt von           Sven Scholz

Abgabedatum            14.10.2014

## **Danksagung**

Für die Unterstützung zur Erarbeitung dieser Masterarbeit möchte ich einigen Personen hiermit herzlich danken.

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Thomas Hahn für die Bereitstellung des vielseitigen und herausfordernden Themas sowie der Räumlichkeiten und Materialien. Ebenso danke ich ihm, den Mitarbeitern und Kommilitonen in der Arbeitsgruppe Technische Chemie II für das produktive und angenehme Arbeitsklima.

Herausheben möchte ich hierbei Herr Daniel Teichmann und Herr Marian Schenker, mit denen ich viele hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen führen konnte und die mir bei den praktischen Arbeiten halfen und stets bei Problemen zur Seite standen.

Bei Herrn Schenker bedanke ich mich zudem für das intensive Korrekturlesen und seinen Hilfestellungen beim Erstellen der Arbeit und für die Durchführung der katalytischen Testungen. Herrn Daniel Teichmann und Frau Jenny Bienias danke ich für die Durchführung der Stickstoffstofftieftemperatursorptions-Messungen.

Aus der Arbeitsgruppe von Herr Prof. Dr. Michael Bron sei Herrn Eik Koslowski für die Durchführung und Auswertung der XRD-Untersuchungen sowie Herrn Roland Schlosser für die maßgenaue Anfertigung der Bleche und Profile des Anlagengerüstes gedankt. Bei Frau Dr. Sabine Schimpf bedanke ich mich für die Messung der Proben am Transmissionselektronenmikroskop des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften (IZM).

Hier danke ich dem Leiter des Bereichs Elektronenmikroskopie Dr. Frank Heyroth für die Bereitstellung von Messzeiten und Herrn Frank Syrowatka für die umfangreiche Hilfestellung bei elektronenmikroskopischen Fragestellungen und der Interpretation der Aufnahmen.

Letztlich gilt ein großer Dank meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und erleichtert haben und mir darüber hinaus durch Korrekturlesen der Arbeit geholfen haben.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>1</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>2</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>4</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>6</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>8</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>9</b>
1.1. Trockene Reformierung .....	9
1.2. Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatorsystem .....	10
1.3. Zielsetzung und Umfang der Arbeit .....	12
<b>2. Theoretischer Teil</b> .....	<b>13</b>
2.1. Präparation von Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren.....	13
2.1.1. Sol-Gel-Methode .....	13
2.1.2. elementspezifische Reaktionen während der Sol-Gel-Methode .....	14
2.1.3. Einflussgrößen der Sol-Gel-Bildung.....	15
2.2. Mikroreaktoren .....	19
2.2.1. Vor- und Nachteile von Mikroreaktoren.....	19
2.2.2. Mikromischer .....	22
2.2.3. Spezialfall: Microjet-Reaktor .....	25
<b>3. Experimenteller Teil</b> .....	<b>27</b>
3.1. Mikroreaktionstechnikanlage .....	27
3.1.1. Aufbau.....	27
3.1.2. Funktionsweise .....	28
3.1.3. Inbetriebnahme und Reinigung .....	29
3.2. Chemikalien und Materialien .....	31
3.3. Synthese der Katalysatoren.....	31
3.3.1. Herstellung der Precursor- und Hydrolyse-Lösungen .....	32
3.3.2. Hydrolyse im Mikroreaktor .....	33
3.3.3. Nachbehandlung der hydrolysierten Proben .....	34
3.3.4. Variation der chemischen Zusammensetzung und Betriebsparameter .....	35
3.3.5. Probenbezeichnung .....	37
3.4. Charakterisierungsmethoden.....	37
3.4.1. Stickstofftieftemperatursorption.....	37



3.4.2. Temperaturprogrammierte Reduktion und Adsorption (TPR/TPA) .....	38
3.4.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	39
3.4.4. Röntgendiffraktometrie (XRD).....	40
3.4.5. Helium-Pyknometrie .....	40
3.5. Katalytische Testung .....	41
3.5.1. Aufbau der Anlage .....	41
3.5.2. Durchführung und Analytik .....	41
<b>4. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>43</b>
4.1. Einflussgrößen bei der Hydrolyse.....	43
4.1.1. Einfluss des Wasserüberschusses .....	43
4.1.2. Einfluss des pH-Wertes und verschiedener Additive .....	55
4.1.3. Einfluss der Stearinsäurezugabe .....	63
4.1.4. Einfluss des Nickelgehaltes .....	67
4.1.5. Einfluss der Betriebsparameter des Mikroreaktors und der Precursorkonzentration .....	72
4.2. Auswertung der katalytischen Testung .....	74
4.2.1. Aktivität .....	74
4.2.2. Selektivität / Produktverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid.....	76
4.2.3. Verkokung der Katalysatoren .....	77
4.2.4. Diskussion .....	78
<b>5. Zusammenfassung .....</b>	<b>80</b>
<b>6. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>82</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>86</b>
A1 Berechnung der Dispersität und Partikeldurchmesser des Nickels aus den Messwerten der Temperaturprogrammierten Adsorption .....	86
A2 Berechnung der Partikeldurchmesser des Nickels mithilfe der Scherrer-Gleichung aus den Diffraktogrammen.....	87
A3 Ermittlung der Verkokung auf dem Katalysator mithilfe der Temperaturprogrammierten Oxidation .....	88
A4 Festkörperdichte aus der Helium-Pyknometrie.....	89

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1:</b>	Verfahrensschritte der Sol-Gel-Methode zur Herstellung des Nickel/Aluminiumoxid-Katalysators ( <i>grau</i> ) und Aktivierung des Katalysators ( <i>schwarz</i> ).....	<b>13</b>
<b>Abb. 2:</b>	Schema der Sol-Gel-Bildung und der Trocknungsmöglichkeiten des Gels <sup>[21],[22]</sup> .....	<b>14</b>
<b>Abb. 3:</b>	Zusammenfassung von Vor- und Nachteilen von Mikroreaktoren .....	<b>20</b>
<b>Abb. 4:</b>	Vergleich von Scale-up technischer Anlagen und Numbering-up von Mikroreaktoren	<b>21</b>
<b>Abb. 5:</b>	8 prinzipielle Bauarten von Mikromischern <sup>[39]</sup> .....	<b>24</b>
<b>Abb. 6:</b>	( <b>a</b> ) Schnittdarstellung eines Microjet-Reaktors der Fa. Ehrfeld <sup>[42]</sup> ; ( <b>b</b> ) schematische Darstellung der Prozessströme im Microjet-Reaktor <sup>[37]</sup> .....	<b>25</b>
<b>Abb. 7:</b>	( <i>links</i> ) Foto der Mikroreaktionstechnikanlage vor der Inbetriebnahme; ( <i>rechts oben</i> ) 3D-Struktur des Gerüsts; ( <i>rechts unten</i> ) MMRS-Platte der Fa. Ehrfeld .....	<b>27</b>
<b>Abb. 8:</b>	Verfahrensfließbild der Mikroreaktionstechnikanlage.....	<b>28</b>
<b>Abb. 9:</b>	Schema der Katalysator-Synthese in Einzelschritten .....	<b>32</b>
<b>Abb. 10:</b>	Einteilung der Adsorptionsisothermen nach Brunauer et al. <sup>[48]</sup> .....	<b>38</b>
<b>Abb. 11:</b>	Darstellung der WLD-Signale der Pulsmethode (10 Pulse) gegenüber der Zeit.....	<b>39</b>
<b>Abb. 12:</b>	Verfahrensfließbild der Anlage zur katalytischen Testung.....	<b>41</b>
<b>Abb. 13:</b>	aktive Oberfläche und Dispersität der Proben <b>Vx</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:y (x=1...10; y= 2...136,5) in Abhängigkeit vom Wasserüberschuss.....	<b>44</b>
<b>Abb. 14:</b>	berechnete Partikeldurchmesser des Nickels der Proben <b>Vx</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:y (x=1...10; y= 2...136,5) in Abhängigkeit vom Wasserüberschuss .....	<b>45</b>
<b>Abb. 15:</b>	Darstellung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen von der Probe <b>V8</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:45 .....	<b>46</b>
<b>Abb. 16:</b>	( <b>a</b> ) spezifische Oberfläche und ( <b>b</b> ) mittlerer Porendurchmesser der Proben <b>Vx</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:y (x=1...10; y= 2...136,5) in Abhängigkeit vom Wasserüberschuss .....	<b>46</b>
<b>Abb. 17:</b>	Korrelation von der spezifischen Oberfläche des Trägers und der Dispersität des Nickels .....	<b>48</b>
<b>Abb. 18:</b>	Diffraktogramme der Proben <b>V5</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:10, <b>V7</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:30 und <b>V9</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:90....	<b>49</b>
<b>Abb. 19:</b>	Reflexe von kubischem Nickel für die Proben <b>V5</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:10, <b>V7</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:30 und <b>V9</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:90 bei (a) 2θ = 44,5°; (b) 2θ = 51,8°; (c) 2θ = 76,4° .....	<b>50</b>
<b>Abb. 20:</b>	TEM-Aufnahmen einer unbeladenen Probe ( <b>V12</b> /Ni:0/H <sub>2</sub> O:10) und von zwei mit 8 mol-% Nickel beladenen Proben ( <b>V5</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:10 und <b>V7</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:30) .....	<b>52</b>
<b>Abb. 21:</b>	aktive Oberfläche und Dispersität der Proben <b>Vx</b> /Ni:8/H <sub>2</sub> O:90/pH y (x=9, 23...30; y= 1...13 + Additiv) in Abhängigkeit vom pH-Wert und Additiven .....	<b>56</b>