

SACHBERICHT

TEIL I: KURZBERICHT

Verbundvorhaben Carbon2Chem-2 L-2

MeOH Synthese

FKZ: 03EW0006E

Laufzeit: 01.06.2020 – 31.05.2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts liegt bei den Autoren.

Gefördert vom



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Verbundvorhaben Carbon2Chem-2 L-2: MeOH Synthese

Projektteam

Prof. Dr. Martin Muhler, Dr. Wei Xia, Dr. Philipp Schwiderowski, M. Sc. Konstantinos Nikolaidis
Ruhr-Universität Bochum
Lehrstuhl für Technische Chemie
Universitätsstr. 150, D-44780 Bochum
Tel: 0234 32 28754; Fax: 0234 32 14115
Email: martin.muhler@ruhr-uni-bochum.de

Für die Erstellung des nachfolgenden Schlussberichts wurde das im Formularschrank des BMBF vorliegende Muster (NABF 2017) verwendet.

Teil I: Kurzbericht

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung sowie wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Abgase der Stahlindustrie können nicht ohne eine effiziente Nachbehandlung für die industrielle Produktion von Methanol eingesetzt werden, da sie einen hohen Anteil an Verunreinigungen aufweisen, die als Katalysatorgifte wirken können. Über den Einfluss der meisten Verunreinigungen auf die Aktivität und Selektivität des industriell eingesetzten Cu/ZnO/Al₂O₃-Methanolsynthesekatalysators war zu Beginn des Projektes nur wenig bekannt, weshalb es die Aufgabe des Lehrstuhls für Technische Chemie (LTC) der Ruhr-Universität Bochum (RUB) war, die Vergiftungsstärke und Vergiftungsmechanismen bereits bekannter Katalysatorgifte mit dem Fokus auf relevante S-, N- und Cl-basierte Verbindungen zu untersuchen, die in industriellen CO₂-haltigen Abgasen enthalten sind. In der ersten Projektphase wurde der Fokus auf stickstoffhaltige Verbindungen gelegt. Es konnte gezeigt werden, dass verschiedene Stickstoffverbindungen als reversible Katalysatorgifte auf der Katalysatoroberfläche agieren. Die Nutzung dieser Gifte als Sondenmoleküle in Kombination mit intelligenter Prozessführung erlaubte es, die Natur des aktiven Zentrums, die jahrzehntelang debattiert wurde, im Detail zu beschreiben und somit die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der heterogen katalysierten Methanolsynthese voranzubringen. Auf der Grundlage der Ergebnisse aus der ersten Projektphase wurden die gewonnen Erkenntnisse in der zweiten Projektphase vertieft. Der Fokus lag dabei auf der Untersuchung des Katalysatorverhaltens in Anwesenheit von schwefelhaltigen Verunreinigungen mithilfe von Langzeitmessungen unter industriell relevanten Bedingungen. Außerdem sollte die in der ersten Phase aufgebaute Hochdruckpulsanlage für transiente kinetische Messungen zur Identifizierung des aktiven Zentrums für die CO-Dampfkonzentrierungsreaktion (WGS) und für Untersuchungen der Kinetik der Methanolsynthese genutzt werden.

Für die Durchführung des Vorhabens wurden zwei Versuchsanlagen vom LTC betrieben. Dabei wurden für die Analyse der Produktgasströme der beiden beschriebenen Anlagen Infrarot-Spektrometer (FTIR) mit integrierten Transmissionsgaszellen verwendet. Zusätzlich wurden Mikro-Gaschromatographen (GC) zum Lösen der Stoffbilanz eingesetzt. Verfahren wie die FTIR-Spektroskopie und die GC sind etablierte Verfahren zur Quantifizierung von gasförmigen Komponenten in Produktgasströmen und wurden auch im Zuge der in Teil II des Sachberichts eingehend beschriebenen Messungen angewandt.

Die wichtigsten Literaturangaben, auf die Bezug genommen wurde, sind nach jedem Teilkapitel in Teil II dieses Sachberichts zu finden.

2. Ablauf des Vorhabens

Um das Katalysatorverhalten in Anwesenheit verschiedener Verunreinigungen bei Langzeitmessungen unter industriell relevanten Bedingungen untersuchen zu können, wurde die Versuchsanlage für

Langzeitmessungen umgebaut und erweitert sowie im PLANCK-Labor am Fraunhofer-Institut UMSICHT in Oberhausen betrieben. Die Synthesegasflüsse wurden deutlich angehoben und es wurde ein größerer 1-Zoll-Reaktor verbaut, wodurch an Stelle von Siebfractionen nun industrienahe Formkörperbruchstücke verwendet werden konnten. Zudem wurde die Messzeit auf mehrere Monate erhöht, um möglichst industrierelevante Bedingungen zu erreichen. Nach dem Umbau der Anlage wurden Langzeitmessungen mit diversen schwefelhaltigen Verbindungen durchgeführt und im Anschluss die Ausbauproben charakterisiert, um neue Erkenntnisse über den industriellen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften und seiner Vergiftungsresistenz zu gewinnen.

Die zweite Versuchsanlage, die an der RUB betrieben wurde, wurde hauptsächlich für transiente Untersuchungen mittels Puls-Dosierexperimenten verwendet. Bislang musste in der ersten Projektphase auf flüssige Stoffe verzichtet werden, die nicht oder nur in begrenzter Konzentration in Druckgasflaschen erhältlich sind. Deshalb wurde die Anlage mit einem hochdruckfähigen Verdampfersystem erweitert, wodurch flüssige Stoffe direkt in der Anlage unter Druck verdampft werden konnten. Dieses System wurde insbesondere verwendet, um Hochdruckpulseexperimente mit Wasserdampf durchzuführen. Darüber hinaus wurden Pulseexperimente mit Methanol und den Reaktanten CO und CO₂ durchgeführt, um deren Effekte auf die Kinetik der Methanolsynthese zu untersuchen.

3. Wesentliche Ergebnisse sowie die Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Im Rahmen des Carbon2Chem-2 L-2-Projekts wurde intensiv mit den Partnern thyssenkrupp, Clariant, Fraunhofer UMSICHT und MPI CEC über die erhaltenen Messergebnisse diskutiert und eine Reihe von Problemstellungen gelöst. Beim Katalysator handelte es sich um einen kommerziellen Cu/ZnO/Al₂O₃-Methanolsynthesekatalysator des Projektpartners Clariant, welcher in allen kinetischen Messungen eingesetzt wurde.

Im Rahmen der zweiten Projektphase konnten beide Versuchsanlagen erfolgreich umgebaut und erweitert werden. Es konnten Langzeitmessungen mit schwefelhaltigen Verbindungen wie Thiophen, COS und H₂S durchgeführt werden, wobei anschließend die Ausbauproben nach jeder Langzeitmessung charakterisiert wurden. Dabei wurden neue Erkenntnisse über die irreversible Vergiftung des kommerziellen Cu/ZnO/Al₂O₃-Methanolsynthesekatalysators sowie dessen Vergiftungsresistenz gegenüber verschiedenen schwefelhaltigen Verbindungen erlangt. Während H₂S von der ZnO-Komponente absorbiert wird unter Bildung von ZnS, wäre hierfür zuvor bei COS eine Hydrolyse und bei Thiophen eine Hydrogenolyse erforderlich. Deshalb können Thiophen und COS unmittelbar auf Cu⁰-Zentren dissoziativ adsorbieren und Cu₂S-Monolagen ausbilden. Dies wirkt sich auf die Geschwindigkeiten der Vergiftungen durch Thiophen und COS als Funktion der Temperatur und auf die resultierenden Gradienten längs der Reaktorachse und in den Katalysatorformkörperbruchstücken aus. Zusätzlich wurde eine *ex-situ*-Vergiftungsmethode mit 1-Propanthiol zu Vergleichszwecken entwickelt.

Mit der Hochdruckpulsanlage konnte durch Pulsen von Methanol der in der Literatur vorgeschlagene Methanol-unterstützte autokatalytische Zyklus für die Hochdruck-Methanolsynthese bestätigt werden. Der Vergiftungseffekt von NH₃ während der Methanolsynthese aus einem CO₂-haltigen Gas, welcher in der ersten Projektphase gefunden wurde, konnte reproduziert werden und die Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurde durch Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT) unterstützt. Dadurch konnte der stärkere Vergiftungseffekt von NH₃ im Vergleich zu Trimethylamin hinreichend durch die auftretende Carbamatbildung erklärt werden. Außerdem wurde das neue Verdampfersystem verwendet, um Hochdruckpulseexperimente mit den Reaktanten CO und CO₂ und dem Produkt H₂O durchzuführen. Damit gelang es, die schnellere Hydrierung von CO₂ und den promotierenden Einfluss einer CO+H₂-Vorbehandlung unter Hochdruckbedingungen zu verifizieren.

SACHBERICHT

TEIL II: EINGEHENDE DARSTELLUNG

Verbundvorhaben Carbon2Chem-2 L-2

MeOH Synthese

FKZ: 03EW0006E

Laufzeit: 01.06.2020 – 31.05.2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts liegt bei den Autoren.

Gefördert vom



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Verbundvorhaben Carbon2Chem-2 L-2: MeOH Synthese

Projektteam

Prof. Dr. Martin Muhler, Dr. Wei Xia, Dr. Philipp Schwiderowski, M. Sc. Konstantinos Nikolaidis
Ruhr-Universität Bochum
Lehrstuhl für Technische Chemie
Universitätsstr. 150, D-44780 Bochum
Tel: 0234 32 28754; Fax: 0234 32 14115
Email: martin.muhler@ruhr-uni-bochum.de

Für die Erstellung des nachfolgenden Schlussberichts wurde das im Formularschrank des BMBF vorliegende Muster (NABF 2017) verwendet.

Teil II: Eingehende Darstellung

1. der Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen:

1.1 Versuchsanlage für Langzeitdesaktivierungsmessungen

Zu Beginn der zweiten Projektphase wurde die Versuchsanlage zur Durchführung von Langzeitmessungen umgebaut. Diese wurde in der ersten Phase verwendet, um den Langzeiteinfluss von verschiedenen Konzentrationen des Katalysatorgifts H_2S auf eine Siebfraktion ($250\text{-}355\ \mu\text{m}$) des kommerziellen $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators zu untersuchen. Um in der zweiten Phase mit den geplanten Versuchen zum Langzeiteinfluss von weiteren Katalysatorgiften näher an der industriellen Realität zu sein, wurde die Anlage dahingehend umgebaut, dass Formkörperbruchstücke des Katalysators untersucht werden können. Als Resultat wurden Desaktivierungskurven als Funktion der Konzentration und Art der Verunreinigung aufgenommen. In Abbildung 1 und Abbildung 2 sind die Fließbilder der Versuchsanlage zur Durchführung der Langzeitmessungen vor und nach dem Umbau gezeigt.

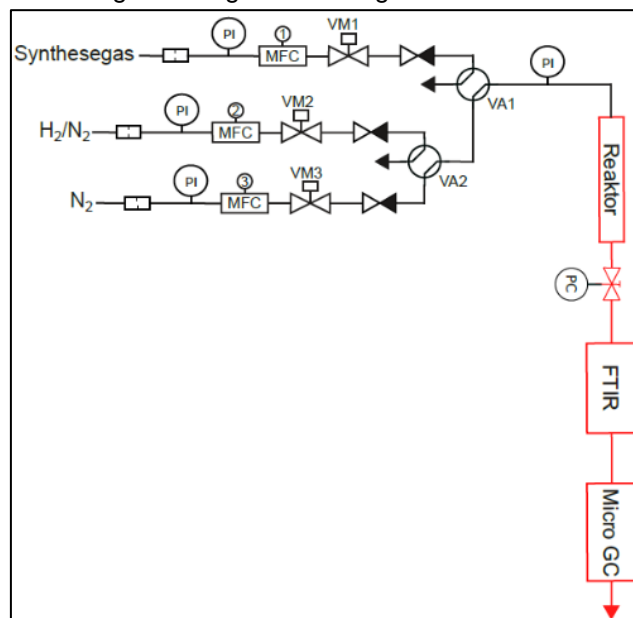


Abbildung 1. Fließbild der Versuchsanlage zur Durchführung von Langzeitmessungen vor dem Umbau.

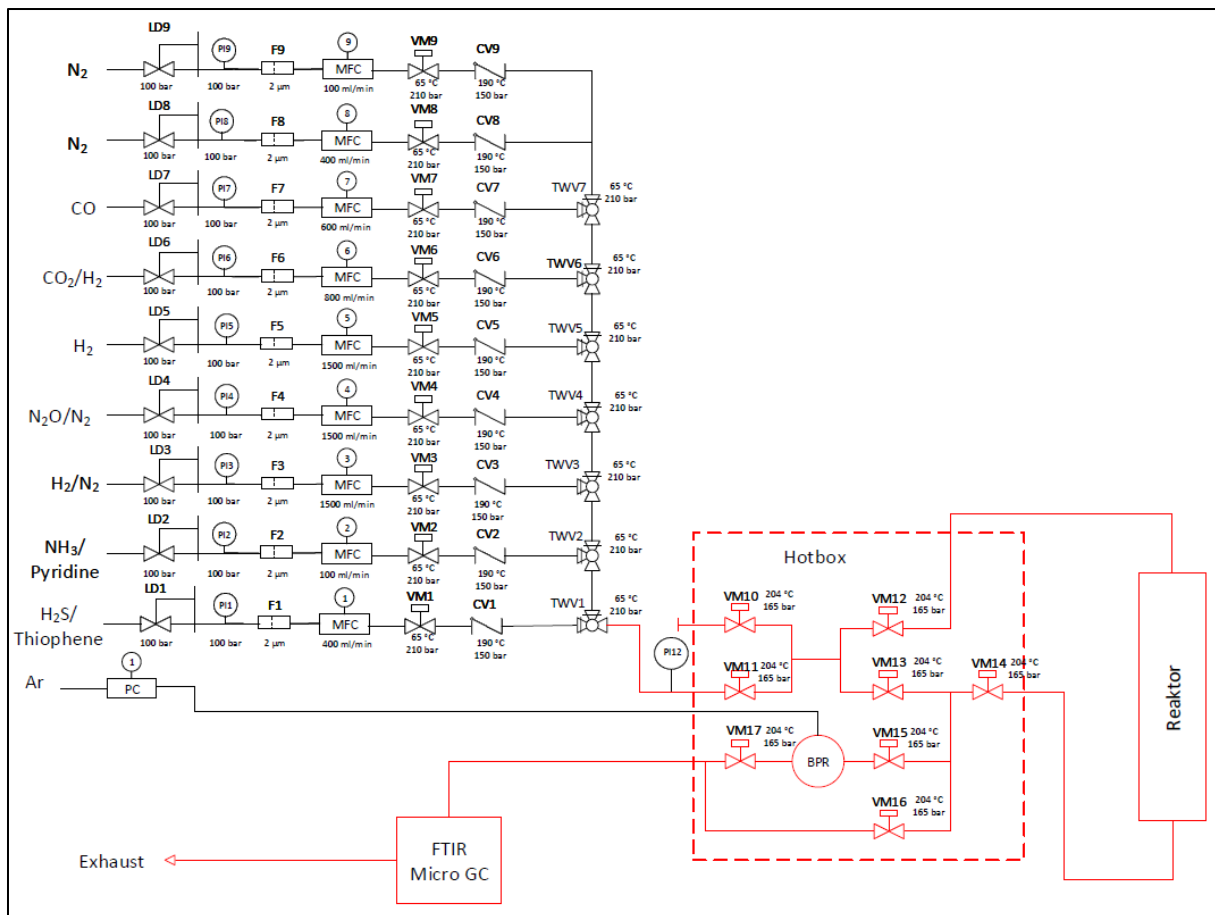


Abbildung 2. Fließbild der Versuchsanlage zur Durchführung von Langzeitmessungen nach dem Umbau.

Um Wiederholungen zu dem Abschlussbericht der ersten Phase zu vermeiden, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Beschreibung aller Anlagenkomponenten und deren Funktionen verzichtet. Im Rahmen der zweiten Phase des Carbon2Chem-Projekts L-2 erfolgten jedoch folgende Modifikationen: Um den Einbau von bis zu 6 g Formkörperbruchstücken des Katalysators inkl. Inertmaterial zu ermöglichen, war eine Vergrößerung des verwendeten Reaktors notwendig. Der angeschaffte 1-Zoll-Reaktor mit einem Innendurchmesser von ca. 21 mm weist in Kombination mit dem Reaktorofen eine isotherme Zone von bis zu 32 cm³ auf, in der sich bis zu 6 g Katalysator inklusive Verdünnung durch SiC auf 9-12 cm verteilen lassen. Bei möglichst gleichbleibender gewichtsbezogener Raumgeschwindigkeit pro Stunde (engl. *weight hourly space velocity*) muss des Weiteren der Volumenstrom über das Katalysatorbett auf bis zu 4 l min⁻¹ erhöht werden. Im Unterschied zur ersten Phase wird dabei das Synthesegas nicht aus vorgemischten Gasflaschen zudosiert, sondern an der Anlage flexibel eingestellt. Das Material (316L Edelstahl) sämtlicher Anlagen-Bauteile wie Swagelok®-Verbinder, Gasleitungen, Druckregelung und Reaktor, welche mit den Katalysatorgiften in Kontakt kommen, wurde mit SilcoNert 2000® der Firma SilcoTek GmbH beschichtet. Diese Beschichtung sorgt für eine inerte Oberfläche sämtlicher beschichteter Bauteile und verhindert ungewollte Adsorption. Des Weiteren ermöglicht die implementierte Hotbox die gleichmäßige Beheizung aller notwendigen Ventile und Druckregler. Im direkten Vergleich zur Anlage vor dem Umbau mussten außerdem die Druckregelung und die FTIR-Gaszelle auf den erhöhten Volumenstrom angepasst werden.

Nach Fertigstellung der Umbauarbeiten wurde die Anlage nach Oberhausen zu UMSICHT in das Technikum des Max-Planck-Instituts für Chemische Energiekonversion (MPI CEC) transportiert und für den Betrieb an die Infrastruktur vor Ort angeschlossen. Anders als in den Lehrstuhllaboren konnte dort das benötigte Gasvolumen über einen längeren Zeitraum konstant bereitgestellt werden, wobei auch die Möglichkeit bestand, zusätzlich zum eigentlichen Synthesegas verschiedenste Katalysatorgifte hinzuzufügen. Abbildung 3 zeigt die aufgebaute betriebsbereite Anlage im Technikum.

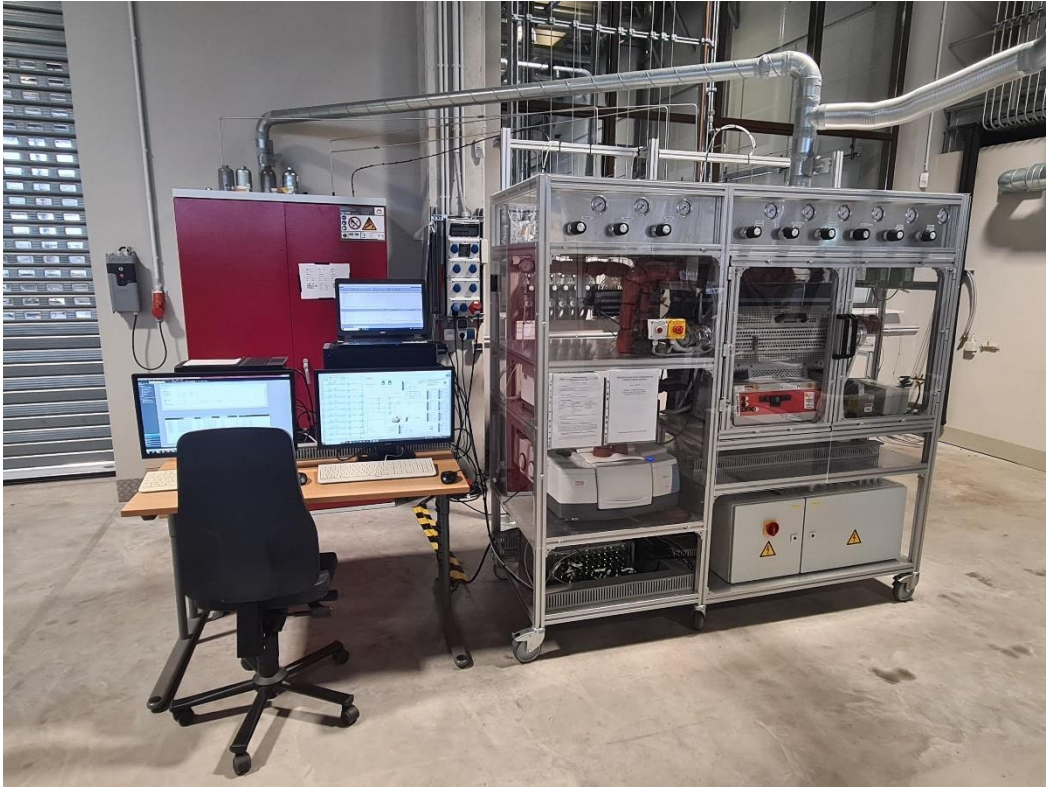


Abbildung 3. Versuchsanlage für Langzeitdesaktivierungsmessungen nach dem Transport ins Technikum.

1.2 Versuchsanlage für Hochdruck-Pulsexperimente

Neben der Versuchsanlage für Langzeitdesaktivierungsmessungen wurde für das Carbon2Chem-2-Projekt eine weitere Hochdruckanlage am Lehrstuhl für Technische Chemie (LTC) der Ruhr-Universität Bochum (RUB) zur Verfügung gestellt. Bei den an dieser Anlage bisher durchgeführten Messungen handelte es sich hauptsächlich um transiente (instationäre) Untersuchungen, wobei der Fokus auf Pulsexperimente gelegt wurde. Die in Frage kommenden Komponenten wurden als definierte Pulse in den kontinuierlichen Synthesegasstrom eidosiert, um zum Beispiel Phänomene wie reversible und irreversible Vergiftung eines Katalysators durch Verunreinigungen im Hüttengas zu untersuchen. Bisher musste dabei auf Stoffe verzichtet werden, die bei dem veranschlagten Druck flüssig vorliegen und erst durch die erhöhte Temperatur in den Gaszustand übergehen würden, da diese Komponenten nicht oder nur bis zu einer begrenzten Konzentration in Druckgasflaschen erhältlich sind. Durch das neu hinzugefügte Hochdruck-Verdampfersystem können diese Stoffe nun direkt in der Anlage unter Druck verdampft werden, um so dem System als Puls zugeführt werden zu können. Abbildung 4 veranschaulicht das Konzept der Versuchsanlage für Hochdruckpulsexperimente (engl.: *high pressure pulse experiments*, HPPE) mit dem neu hinzugefügten Verdampfersystem oben rechts.

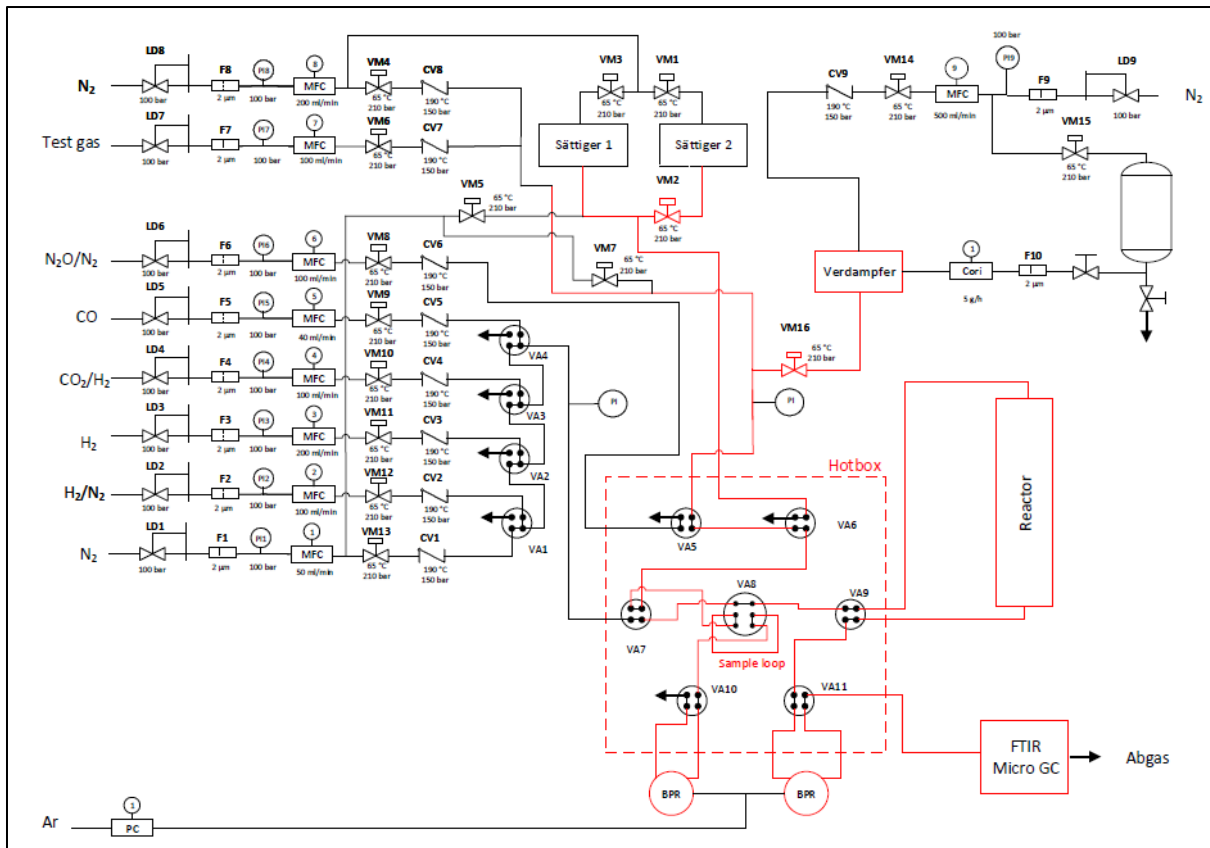


Abbildung 4. Fließbild der Versuchsanlage zur Durchführung von transienten Untersuchungen nach Implementierung des Verdampfersystems. Dieses ist oben rechts schematisch dargestellt.

Das Verdampfersystem besteht aus einem Massendurchflussregler (engl.: *mass flow controller*, MFC), einer Flüssigkeitsvorlage, einem Coriolis-Durchflussmesser sowie einem Verdampfer mit eingebautem Regelventil. Die Flüssigkeitsvorlage wird dabei mit Druck beaufschlagt, sodass die Kombination aus Coriolismesser und Regelventil einen kontinuierlichen Flüssigkeitsstrom in die Heizwendel des Verdampfers einstellen kann. Der MFC dosiert währenddessen das benötigte Gas in den Verdampfer. In der Heizwendel verdampft dann die zudosierte Flüssigkeit direkt bei dem Druck, der auch in der gesamten übrigen Anlage herrscht. Anschließend kann der resultierende Mehrkomponenten-Gasstrom durch die direkte Einspeisung in die bereits vorhandene Testgaslinie weiter verdünnt werden.

Dieses System ermöglichte es, die Auswahl hinsichtlich der zu untersuchenden Stoffe zu erweitern, da neben Katalysatorgiften wie Pyridin und Thiophen mit Hilfe des Verdampfersystems auch Methanol und Wasser in relevanten Konzentrationen dem System pulsartig hinzugefügt werden können. Das Pulsen von Methanol war für die Untersuchung von dessen autokatalytischer Wirkung und die Auslegung eines Rückführungsverhältnisses von Interesse. Das Pulsen von Wasser wiederum konnte neue Einblicke in die Thematik der CO-Dampfkonvertierungsreaktion (WGSR) bieten, wie im folgenden Kapitel beschrieben wird.

1.3 Messergebnisse der Hochdruckpulsexperimente

Nach dem Bau des Verdampfersystems wurde dieses zunächst auf Methanol (MeOH) und Methylformiat (MeFo) kalibriert. Abbildung 5 zeigt die durch das Fourier-Transformation-Infrarot- (FTIR) Spektrometer gemessene Volumenkonzentration von Methanol und Methylformiat in einem 200 ml min^{-1} Stickstoffstrom in Abhängigkeit des im CoriFlow eingestellten Massenstroms.

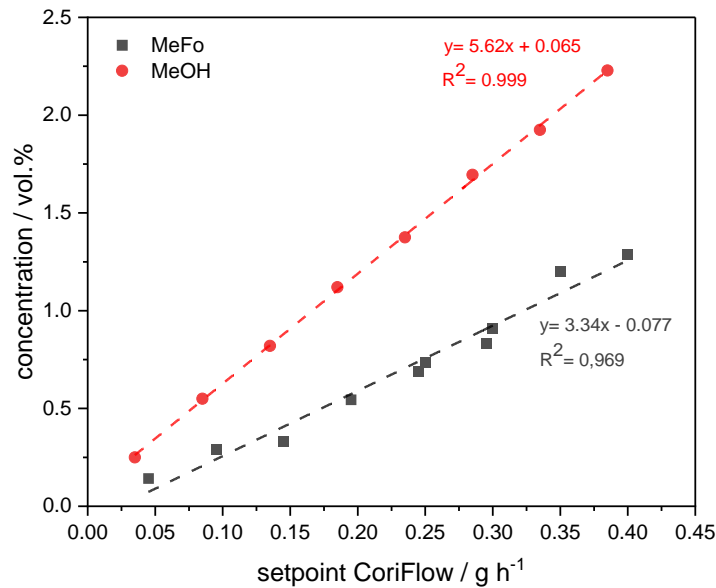


Abbildung 5. Kalibrierung des Verdampfersystems mit MeOH und Methylformiat.

Nach erfolgreicher Kalibrierung des Systems wurden mit der Intention den in der Literatur vorhergesagten autokatalytischen Reaktionsmechanismus^[1] weiter zu untersuchen Methanolfpulse auf einen 6 Wochen eingefahrenen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator in verschiedenen Konzentrationen bei verschiedenen Volumenströmen zudosiert. Abbildung 6 zeigt die Methanolstoffmengenanteile während der Methanolfulserie normiert auf den anfänglichen Methanolstoffmengenanteil vor den Pulsen.

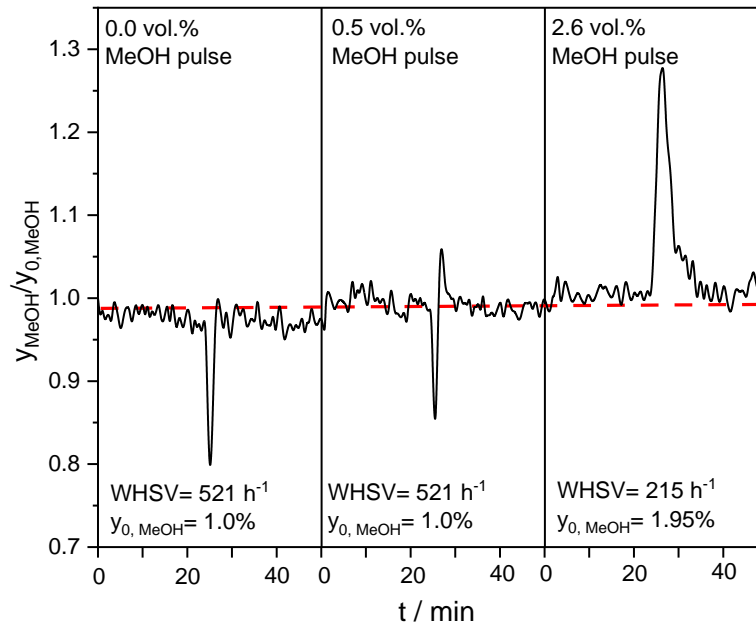


Abbildung 6. Aufgezeichnete Methanolstoffmengenanteile während der Methanolfulserie normiert auf den anfänglichen Methanolstoffmengenanteil vor den Pulsen. Die Methanolsynthese wurde mit einem CO/CO₂/H₂/N₂ (13,5 vol% / 3,5 vol% / 73,5 vol% / 9,5 vol%)-Synthesegasgemisch bei 210 °C und 60 bar durchgeführt.

Der 0,0 vol% Methanolfuls (reiner N₂-Puls) führte nur zu einer Verdünnung des Methanolgehalts im Produktgasstrom. Im Gegensatz dazu zeigte der 0,5 vol% Methanolfuls, dessen Stoffmengenanteil sogar unter dem des eigentlichen Methanolanteils im Produktgasstrom bei einer Raumgeschwindigkeit von 521 h⁻¹ lag, eine gewisse Beschleunigung der Methanolproduktion. Bei weiterer Verringerung der Raumgeschwindigkeit und Erhöhung der gepulsten Methanolstoffmenge wurde dieses Phänomen noch ausgeprägter. Außerdem zeigten die entsprechenden y(CO)-, y(CO₂)- und y(H₂O)-Antworten nur

Verdünnungssignale. Aus diesen rein qualitativen Daten kann jedoch kein eindeutiger Trend abgeleitet werden, da es nicht überraschend ist, dass durch das Pulsen von Methanol mehr Methanol nachgewiesen wurde. Trägt man alle integrierten Methanolkpulsantworten gegen die jeweiligen gepulsten Methanolvolumen ($3,6 \cdot 10^{-7}$ - $7,9 \cdot 10^{-7}$ mol) auf, wie in Abbildung 7 gezeigt wird, so wird deutlich, dass ab einem bestimmten Anteil mehr Methanol nachgewiesen werden konnte als tatsächlich gepulst wurde.

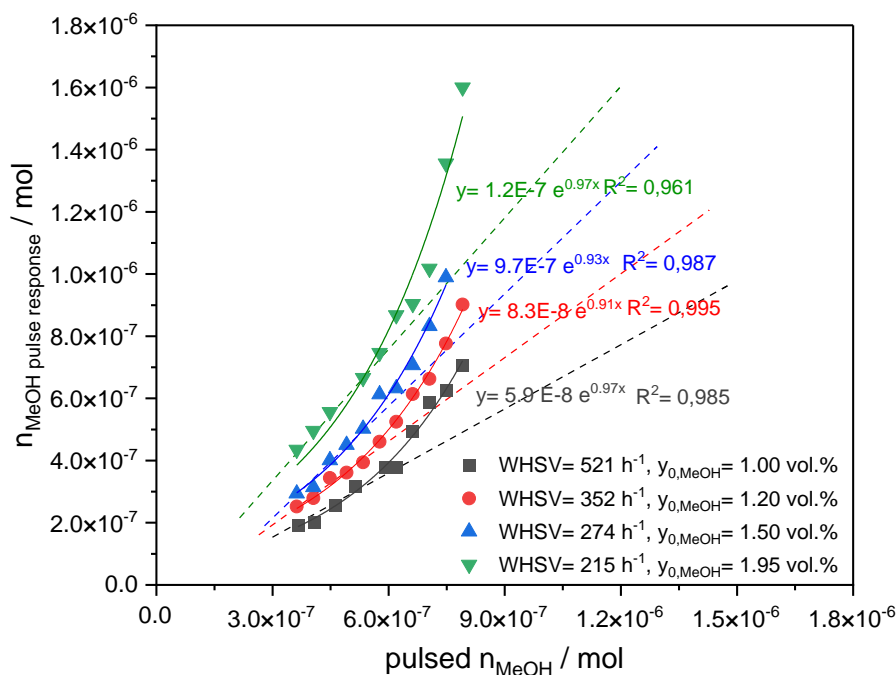


Abbildung 7. Molare Mengen von Methanol, die als Reaktion auf Methanolkpulse bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten nachgewiesen wurden.

Bei der 521 h^{-1} -Pulsserie war für niedrigkonzentrierte Methanolkpulse die Menge an Methanol, die als Reaktion beobachtet werden konnte, geringer als die tatsächlich gepulste Menge, da hier die anfängliche Verdünnung aufgrund des hohen Inertgasgehalts im Puls mit dem beschleunigten Methanolsignal überlappte. Mit zunehmender Pulskonzentration ist jedoch ein exponentieller Trend bei den Methanolreaktionen auf Methanolkpulse zu beobachten gewesen. Dieser Trend wurde bei niedrigeren Raumgeschwindigkeiten noch ausgeprägter. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 215 h^{-1} führte dies zu einer zusätzlich produzierten Methanolvolumenmenge von etwa $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol, obwohl nur $7,5 \cdot 10^{-7}$ mol Methanol gepulst wurden. Ohne einen autokatalytischen Einfluss sollten die gepulste Methanolvolumenmenge und die integrierten Methanolreaktionsflächen aufgrund des konstanten Drucks auch unter Berücksichtigung der Überlappung der Anfangsverdünnung linear korrelieren. Der exponentielle Trend zeigt jedoch, dass es einen autokatalytischen Pfad geben muss, der Methanol einschließt und der im Vergleich zur herkömmlichen CO_2 -Hydrierung kinetisch begünstigt ist.

Um den Mechanismus hinter diesem Phänomen weiter zu untersuchen, wurde Methylformiat als in der Literatur vorhergesagtes Zwischenprodukt^[1] in die Methanolsynthese über $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ gepulst. Abbildung 8 zeigt $y(\text{MeOH})$ und $y(\text{MeFo})$ während einer Pulsserie von 0,0 vol%, 0,59 vol% und 1,17 vol% Methylformiat.

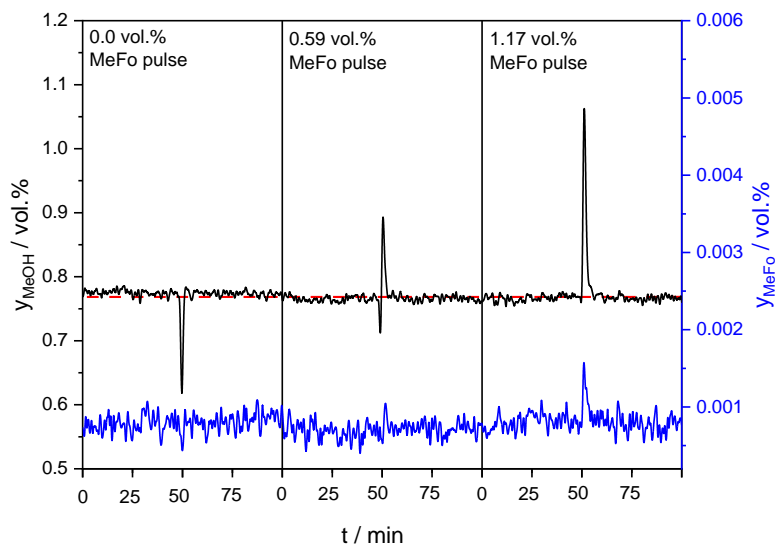


Abbildung 8. Aufgezeichnete Methanol- und Methylformiatstoffmengenanteile während der Methylformiat-Pulsserie. Die Methanolsynthese wurde mit einem CO/CO₂/H₂/N₂ (13,5 vol% / 3,5 vol% / 73,5 vol% / 9,5 vol%)-Synthesegasgemisch bei 210 °C und 60 bar durchgeführt. Die Stoffmengenanteile der dosierten Methylformiatpulse sind oberhalb der Pulse angegeben.

Auch hier führte der reine N₂-Puls nur zu einer Verdünnung des Produktgasstroms. Pulse, die auch geringe Mengen an Methylformiat enthielten, führten dagegen direkt zu einer Methanolbildung am Katalysator. Während sich beim 0,59 vol%-Puls die Verdünnung durch den hohen Inertgasanteil innerhalb des 1 ml-Pulses mit der beobachtbaren Beschleunigung der Methanolbildungsgeschwindigkeit überschneidet, war beim 1,17 vol%-Methylformiatpuls neben dem erhöhten Methanolsignal auch ein leichter Durchbruch von Methylformiat zu erkennen.

Nach eingehender Diskussion der entsprechenden relevanten Veröffentlichungen zu dem Thema, welche in der zu diesen Ergebnissen dazugehörigen Veröffentlichung zu finden ist,^[2] jedoch den Rahmen dieses Abschlussberichts sprengen würde, wurde folgendes festgestellt:

Neben der Tatsache, dass der kürzlich in der Literatur vorhergesagte autokatalytische Mechanismus, der den Ameisensäuremethylester als reaktives Zwischenprodukt einschließt, durch die Verwendung von HPPE als oberflächensensitive *operando*-Methode für die Hochdruck-Methanolsynthese über Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren nachgewiesen wurde, wurden die folgenden Schlussfolgerungen gezogen:

- (i) Beim Pulsen von Methanol reagieren die Methanol/Methoxy-Zwischenprodukte bevorzugt mit Formiat-Spezies an der Cu⁰-Zn^{δ+}-Grenzfläche, wodurch der energetisch günstigere Methanol-unterstützte autokatalytische Weg entsteht.
- (ii) Voraussetzung dafür, dass der Methanol-unterstützte autokatalytische Weg bei der Methanolsynthese gegenüber dem herkömmlichen CO₂-Hydrierungsweg dominiert, ist ein hoher Anteil an Methoxy-(H₃CO*)-Zwischenprodukten.
- (iii) Die gebildeten Methylformiatester-Zwischenprodukte können schneller unter Bildung von Formaldehyd-(H₂CO*)-Zwischenprodukten hydriert werden als Formiat-(HCOO*)-Zwischenprodukte unter Bildung von Dioxomethylen (H₂COO*).
- (iv) Beim Pulsen von Methylformiat wird Methylformiat, das an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, vorzugsweise heterolytisch durch die Reaktion mit OH-Gruppen auf ZnO dissoziieren, wobei Methanol und stabiles Formiat entstehen, anstatt an Cu⁰ zu adsorbieren.

Daraus ergibt sich der in Abbildung 9 skizzierte Reaktionsmechanismus:

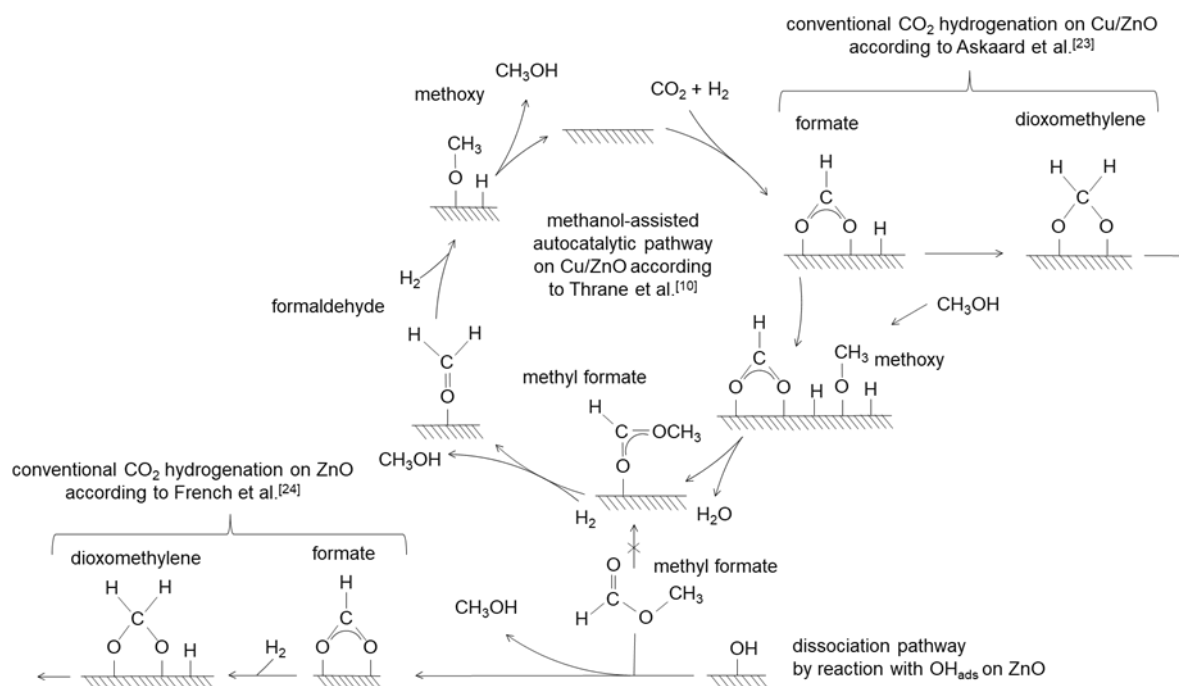


Abbildung 9. Der vorgeschlagene Methanol-unterstützte autokatalytische Zyklus für die Hochdruck-Methanolsynthese über Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren mit Ameisensäuremethylester als reaktivem Zwischenprodukt im direkten Vergleich zur konventionellen CO₂-Hydrierung an Cu/ZnO und ZnO.

Insbesondere im Hinblick auf die Diskussion möglicher aktiver Zentren für die Bildung von Ameisensäuremethylester aus Methanol/Methoxy und Formiat an Cu⁰-Zn^{δ+}-Grenzflächen und die heterolytische Dissoziation von Ameisensäuremethylester aus der Gasphase durch Reaktion mit OH-Gruppen auf ZnO werden Studien mit nur Cu- und nur ZnO-haltigen Methanolsynthesekatalysatoren weitere Erklärungen liefern. Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung könnte eine solche neue Entdeckung im Rahmen von Rezirkulationsprozessen zur Rückführung von Methanol genutzt werden. Natürlich müssen hier zusätzliche Kosten durch die Wasserabscheidung sowie eine verschlechterte thermodynamische Gleichgewichtslage berücksichtigt werden.

Als Ergänzung zu den Hochdruckpulsexperimenten mit Methanol wurden Hochdruckpulsexperimente mit den Reaktanten CO₂ und CO sowie mit dem Koppelprodukt H₂O mittels des neu hinzugefügten Verdampfersystems durchgeführt, um deren Effekt auf die Kinetik der Methanolsynthese sowie den Einfluss der CO-Dampfkonzentrationsreaktion zu untersuchen. Zunächst wurde dafür das Verdampfersystem auf Wasser kalibriert. Anschließend wurden CO-, CO₂- und H₂O-Pulse auf einen 6 Wochen eingefahrenen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator in verschiedenen Konzentrationen bei verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen durchgeführt. In diesem Abschlussbericht wird der Fokus auf die CO₂- und H₂O-Pulse während der reinen CO-Hydrierung gelegt, da hier die relevantesten und eindeutigsten Ergebnisse und Trends beobachtet werden konnten. Die Pulsreihen wurden für eine quantitative Auswertung mehrmals wiederholt. Qualitativ konnte mit höheren CO₂- und H₂O-Pulskonzentrationen während der reinen CO-Hydrierung ein Anstieg des Stoffmengenanteils von Methanol im Produktgasstrom beobachtet werden (Abbildung 10).

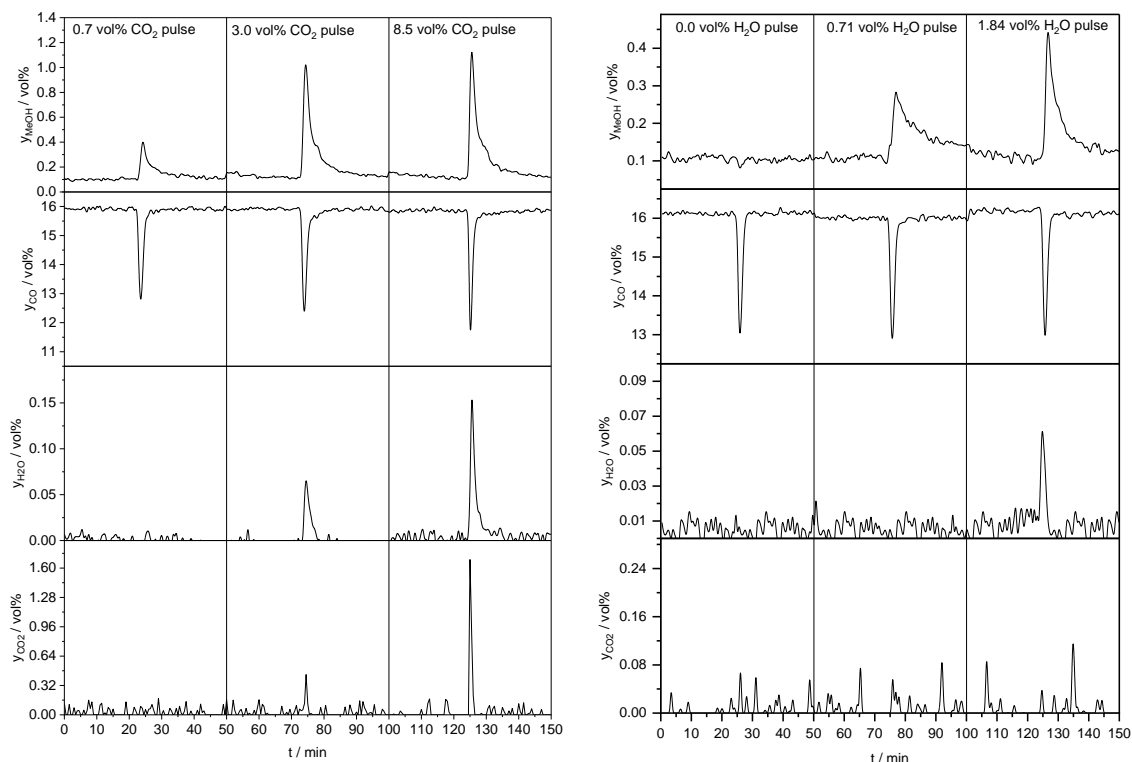


Abbildung 10. Aufgenommene Stoffmengenanteile von CO, CO₂, Methanol und H₂O während der CO₂-Pulsserie (links) und der H₂O-Pulsserie (rechts). Die Methanolsynthese wurde mit einem CO/H₂/N₂ (17,0 vol% / 73,5 vol% / 9,5 vol%)-Synthesegasgemisch bei 210 °C und 60 bar mit 132 Nml min⁻¹ durchgeführt.

Ebenfalls sind die CO₂- und H₂O-Anteile im Produktgasstrom angestiegen, während sich der CO-Anteil leicht verringerte. Insgesamt konnten bei den CO₂- und H₂O-Pulsen ähnliche Trends beobachtet werden, welche jedoch bei den H₂O-Pulsen schwächer ausgeprägt waren. Dies wird bei der Betrachtung der quantitativen Auswertung der jeweiligen Pulsreihen deutlicher (Abbildung 11).

Aufgrund der schnellen CO-Dampfkonzentrationsreaktion entsprachen H₂O-Pulse CO₂-Pulsen in ihrer Wirkung. Die stark erhöhte Methanolproduktion während der CO₂-Pulse bestätigt die Annahme, dass CO₂ aufgrund dessen schnellerer Hydrierung im Vergleich zu CO die Hauptkohlenstoffquelle für die Methanolsynthese ist. Jedoch konnte beobachtet werden, dass deutlich mehr Methanol produziert als CO₂ gepulst wurde. Es wird angenommen, dass das Koppelprodukt H₂O durch die CO-Dampfkonzentrationsreaktion zu CO₂ umgewandelt wurde, welches weiter zu Methanol reagierte. Die erhöhte Methanolproduktion lief bei höheren CO₂-Pulskonzentration gegen einen Maximalwert, weil ein höherer CO₂-Gehalt im Synthesegas zu einer oxidativeren Atmosphäre führte und so die Anzahl an aktiven Cu⁰-Zn^{δ+}-Zentren verringerte. Die fehlenden und insgesamt eher geringen produzierten Mengen an CO₂ und H₂O deuten darauf hin, dass der Katalysator die Fähigkeit besitzt, CO₂ und H₂O zu speichern. Vor allem die Bedingungen der reinen CO-Hydrierung führen zu einer Erhöhung der Anzahl der Adsorptionszentren für CO₂ und H₂O, da unter diesen Bedingungen die ZnO-Zentren dehydroxyliert und decarboxyliert sind. Des Weiteren wurde bei den CO₂- und H₂O-Pulsen eine positive Kohlenstoffbilanz berechnet, welche sich mit der Verdrängung von Methoxyspezies von der Katalysatoroberfläche durch H₂O erklären lässt.

Bei den CO₂-Pulsen während der Methanolsynthese mit CO- und CO₂-haltigem Synthesegas wurden ähnliche, jedoch viel schwächer ausgeprägte Trends im Vergleich zur reinen CO-Hydrierung beobachtet, weil im Synthesegas schon bis zu 3,5 vol% CO₂ enthalten war. Die Erhöhung der Methanolproduktion war minimal und insgesamt vernachlässigbar. CO-Pulse während der reinen CO₂-Hydrierung führten zu einer Erhöhung der Methanolproduktion, da CO in der schnellen CO-Dampfkonzentrationsreaktion mit H₂O zu CO₂ reagierte und so den inhibierenden Effekt von H₂O reduzierte. Des Weiteren wurde mehr CO konsumiert als Methanol produziert. Dies kann mit der

Speicherfähigkeit des Katalysators begründet werden, indem CO_2 wahrscheinlich auf der Katalysatoroberfläche gespeichert wurde und so zusätzliches H_2O von der Oberfläche verdrängte.

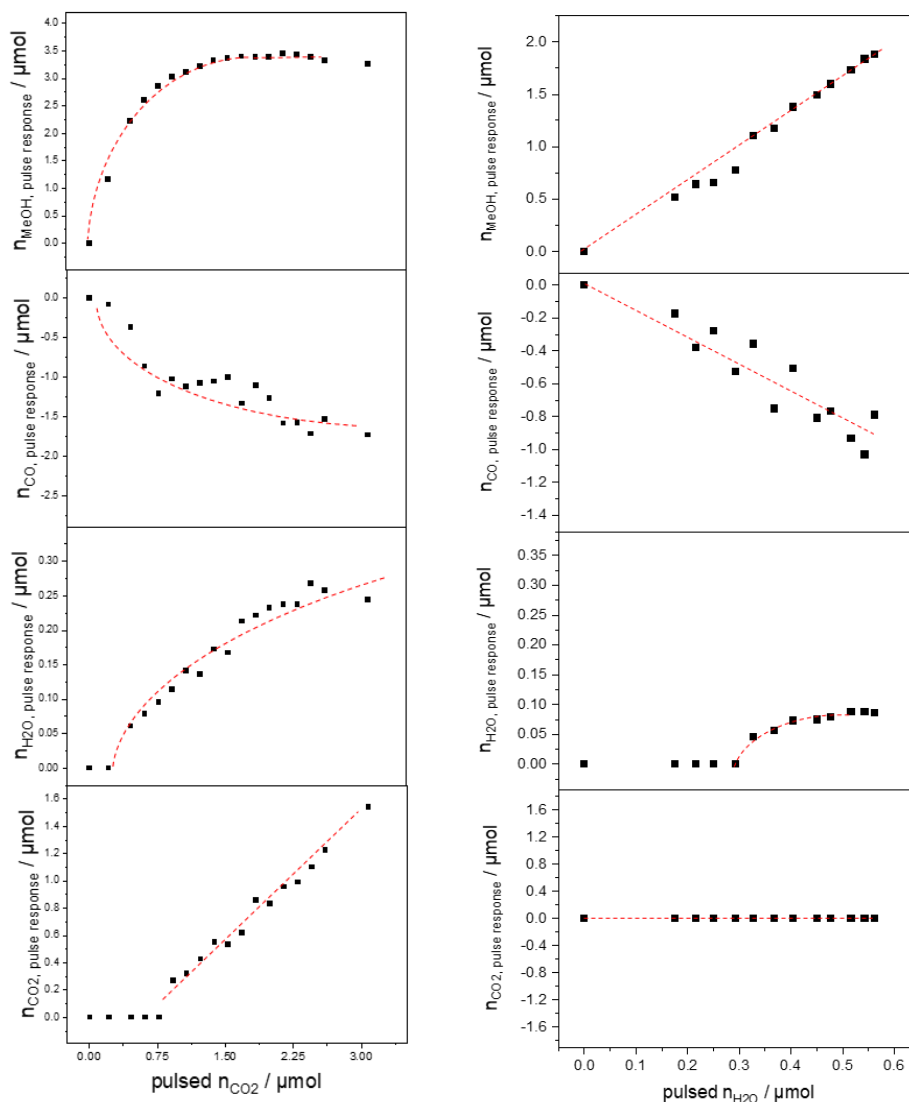


Abbildung 11. Stoffmengenanteile von CO , CO_2 , H_2O and Methanol, die als Antwortsignal auf CO_2 - (links) und H_2O - (rechts) Pulse detektiert wurden. Die Methanolsynthese wurde mit einem $\text{CO}/\text{H}_2/\text{N}_2$ (17,0 vol% / 73,5 vol% / 9,5 vol%)-Synthesegasgemisch bei 210 °C und 60 bar mit 132 Nml min^{-1} durchgeführt. Die zur Bestimmung der molaren Pulsantworten verwendeten integrierten Flächen wurden anhand des Mittelwerts von drei Pulsen derselben Konzentration berechnet und anhand des Mittelwerts des Verdünnungspeaks für die jeweilige Komponente und das Synthesegasgemisch korrigiert. Die gepunkteten Linien dienen der Orientierung.

Bei CO - und CO_2 -haltigem Synthesegas führten die CO -Pulse zu ähnlichen, aber schwächer ausgeprägten Trends. Schlussendlich wurde noch H_2O während der reinen CO_2 -Hydrierung und bei CO - und CO_2 -haltigem Synthesegas gepulst. Bei beiden Synthesegaszusammensetzungen wurden ähnliche Trends beobachtet, die jedoch wieder beim CO - und CO_2 -haltigen Synthesegas schwächer ausgeprägt waren. Aufgrund des inhibierenden Effektes von H_2O führten die H_2O -Pulse zu einem verringerten Methanolgehalt im Produktgasstrom. Dieser Effekt war jedoch nur schwach ausgeprägt, da beide Synthesegaszusammensetzungen schon einen hohen Wasseranteil im Produktgasstrom aufwiesen.

Um die in der ersten Projektphase erlangten Erkenntnisse^[3] hinsichtlich der reversiblen Vergiftung des $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators durch NH_3 zu vertiefen, wurde der Vergiftungseffekt von NH_3 während der Methanolsynthese aus einem CO_2 -haltigen Gas wie in Abbildung 12 gezeigt reproduziert und die Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurde durch Dichtefunktionaltheorie- (DFT)

Berechnungen unterstützt, um den stärkeren Vergiftungseffekt von NH_3 im Vergleich zu Trimethylamin (TMA) hinreichend zu erklären.^[4]

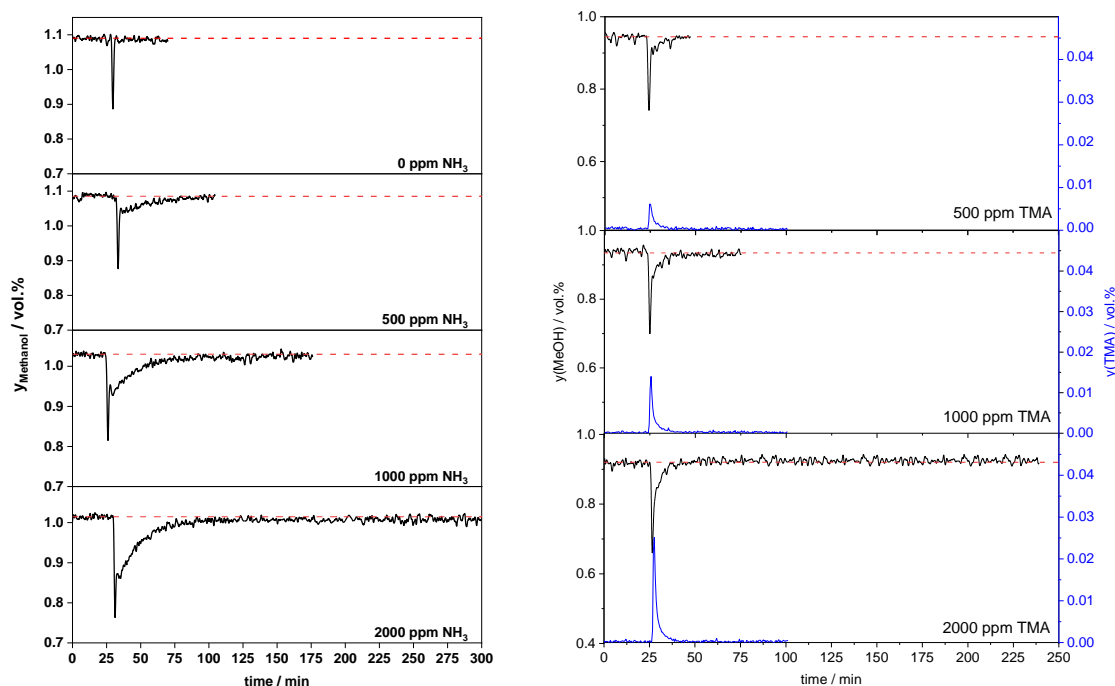


Abbildung 12. Vergiftete Methanolfbildung durch Pulsen von 1 ml N_2 mit unterschiedlichen NH_3 -Anteilen (links) und unterschiedlichen TMA-Anteilen (rechts) während der Methanolsynthese in 13,5 vol% CO / 3,5 vol% CO_2 / 73,5 vol% H_2 / 9,5 vol% N_2 unter Verwendung der Siebfraktion von 255 bis 300 μm des $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators bei 60 bar und 210 $^\circ\text{C}$.

Umfassende DFT-Berechnungen an zwei Modellen für das aktive Zentrum, welche für Cu- und Cu/ZnO-Katalysatoren repräsentativ sind, wurden durchgeführt, wobei adsorbiertes Carbamat ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}_{2,\text{ads}}$) als ein mögliches Intermediat identifiziert wurde, welches die aktiven Zentren blockiert. Dies ist exemplarisch in Abbildung 13 dargestellt.

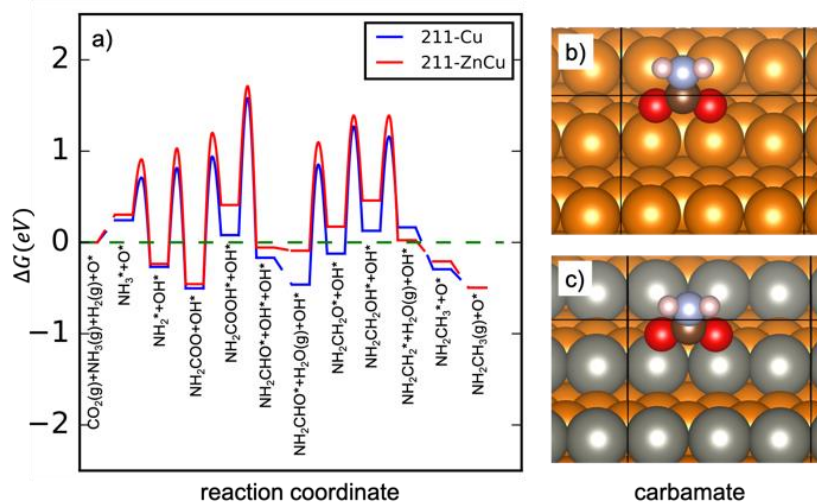


Abbildung 13. a) Errechnetes Diagramm der freien Gibbs-Energie für die NH_3 -Methylierung über $\text{Cu}(211)$ und $\text{ZnCu}(211)$ in Gegenwart von Oberflächensauerstoff bei $T = 500 \text{ K}$, $p(\text{NH}_3) = 0,05 \text{ bar}$, $p(\text{CO}_2) = 2,1 \text{ bar}$, $p(\text{H}_2) = 44 \text{ bar}$, b) Carbamat an $\text{Cu}(211)$ -Kante, c) Carbamat an $\text{ZnCu}(211)$ -Kante.

Die Berechnungen zeigen, dass sich Carbamat leicht aus der Reaktion von NH_2^* mit CO_2 bilden kann, aber eine stabile Spezies ist, die nur sehr langsam weiter hydriert wird, was ihre starke reversible Vergiftungswirkung erklärt. Wichtig ist, dass NH_2^* nur in Gegenwart von Oberflächensauerstoff gebildet werden kann, so dass dieser Effekt bei reiner CO -Hydrierung nicht beobachtet wird. Sowohl TMA als

auch NH_3 und die anderen Methylamine (Monomethylamin, MMA; Dimethylamin, DMA) binden gemäß der berechneten Adsorptionsenergien, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind, nicht stark an die Oberfläche.

Tabelle 1. Berechnete Adsorptionsenergien von NH_3 , MMA, DMA und TMA auf Cu(211) und ZnCu(211) Oberflächen. Alle Energien sind ZPE-korrigiert und in eV angegeben.

$\Delta H_{\text{adsorption}}$ (eV)	NH_3	MMA	DMA	TMA
Cu(211)	-0,63	-0,78	-0,79	-0,75
ZnCu(211)	-0,57	-0,69	-0,74	-0,70

TMA ist daher weniger giftig für den Katalysator als Ammoniak, da es keine stark gebundene Carbamat-Spezies bilden kann. Aus den beschriebenen Berechnungen wurde der in Abbildung 14 gezeigte Reaktionsmechanismus abgeleitet, der um die Methylierungsreaktion von NH_3 erweitert wurde.

conventional CO_2 hydrogenation on Cu/ZnO

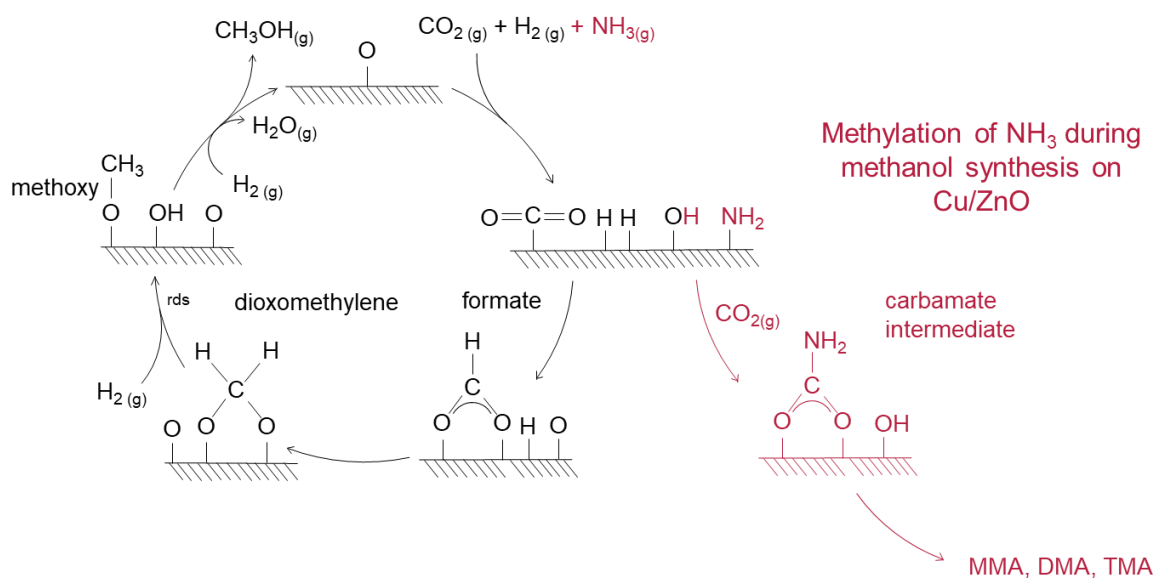


Abbildung 14. Die vorgeschlagene Methylierung von NH_3 während der Hochdruck-Methanolsynthese über Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren mit Carbamat als das aktive Zentrum blockierende Intermediat.

Neben den beschriebenen Experimenten zur Methanolsynthese wurden an der Versuchsanlage für transiente Pulsexperimente auch Pulsexperimente zur höheren Alkoholsynthese (HAS) über einem 2CoCu-Katalysator durchgeführt. Neben der Bestätigung, dass die Katalysatoroberfläche unter den verwendeten Bedingungen mit CO, aber nicht mit H_2 gesättigt ist, konnte gezeigt werden, dass ab einem bestimmten Ethylenpartialdruck dessen Hydroformylierung stattfindet. Eine detailliertere Beschreibung der Messdaten sind in dem L-4-Abschlussbericht des LTC zu finden.

1.4 Ergebnisse der Vergiftungsstudien des Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysators mit schwefelhaltigen Komponenten auf

Nachdem die Versuchsanlage für Langzeitmessungen am Fraunhofer-Institut UMSICHT in Betrieb genommen wurde, wurde zunächst eine sechswöchige Referenzmessung ohne Katalysatorgift aufgenommen. Die Ausbauproben wurden nach der Messung charakterisiert. Anschließend wurde damit begonnen, Langzeitmessungen mit verschiedenen schwefelhaltigen Verbindungen durchzuführen und danach deren Ausbauproben zu charakterisieren, um die Auswirkung von Schwefelverbindungen auf die Aktivität und Selektivität des Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysators für die Methanolsynthese zu untersuchen. In der ersten Langzeit-Vergiftungsstudie wurde die Vergiftungsstärke von Thiophen untersucht. Abbildung 15 zeigt die Aktivität des Cu/ZnO/ Al_2O_3 -

Katalysators bezüglich der Methanol- und Wasserbildung, während 10 ppm Thiophen in den Synthesegasstrom hinzudosiert wurde.

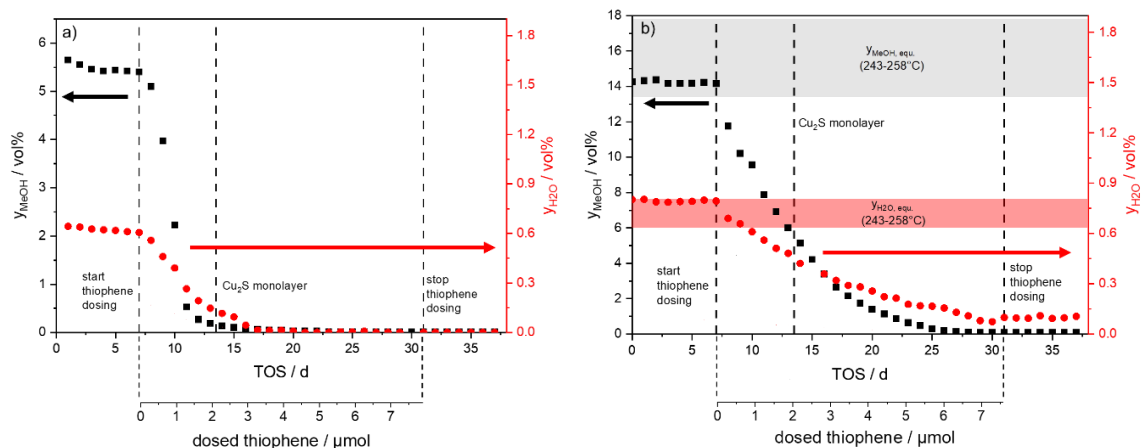


Abbildung 15. Methanol- und H_2O -Stoffmengenanteile im Produktgasstrom während der mit 10 ppm Thiophen *in situ* vergifteten Methanolsynthese bei 60 bar mit dem $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Die Reaktionsbedingungen wurden variiert zwischen 195 °C Ofentemperatur und 4000 Nml min^{-1} (links) und 235 °C Ofentemperatur und 400 Nml min^{-1} (rechts). Die Gleichgewichtsstoffmengenanteile im Produktgasstrom wurden mit ChemCad8® berechnet.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Aktivität vor und nach der Vergiftung wurde die Thiophen-Zugabe erst nach sieben Tagen thermischer Desaktivierung gestartet. Die einmal täglich wechselnden Reaktionsbedingungen während der *in situ* Vergiftung mit Thiophen wurden gewählt, um Synthesegas zu sparen, und führten parallel zu einem zusätzlichen Messbereich. Bei einem Volumenstrom von 4000 Nml min^{-1} und einer Ofentemperatur von 195 °C ist die Reaktion kinetisch kontrolliert, während die Reaktion bei einem Zehntel des Synthesegas-Volumenstroms und 235 °C Ofentemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Durch den genau definierten Zeitpunkt der Hinzudosierung von Thiophen konnte eine relativ genaue Aussage über die Thiophen-Kapazität des Katalysators getroffen werden. 10 Tage nach dem Start der Thiophen-Zugabe konnte keine Aktivität des vergifteten Katalysators unter kinetischen Bedingungen beobachtet werden. Unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen produzierte der Katalysator nach 24 Tagen kein Methanol mehr. Ein Entfernen von Thiophen aus dem Synthesegas führte nicht zu einer Regenerierung der Aktivität. Die Zeit, die benötigt wird, um eine Cu_2S -Monolage auf der Katalysatoroberfläche zu bilden ist in guter Übereinstimmung mit der Zeit, die für die vollständige Vergiftung des Katalysators unter kinetischen Bedingungen benötigt wurde, jedoch produzierte der Katalysator unter thermodynamischen Bedingungen noch Methanol. Aufgrund dessen wird vermutet, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des adsorbierten Schwefels bei höheren Temperaturen erhöht ist, sodass dieser von den Kupferzentren zu ZnO -Zentren diffundiert. Das dadurch gebildete Kupferoxid wird bei höheren Temperaturen in der reduktiven Atmosphäre des Synthesegases reduziert, wodurch sich Cu^0 - und $\text{Cu}^0\text{-Zn}^{\delta+}$ -Zentren bilden und wieder Methanol produziert werden kann. Beim Wechsel auf die niedrigeren Temperaturen werden die Kupferzentren sofort wieder vergiftet. Eine weitere Erkenntnis ist, dass die Methanolbildung, d. h. die CO_2 -Hydrierung über $\text{Cu}^0\text{-Zn}^{\delta+}$ -Zentren, im Vergleich zur CO -Dampfkonvertierungsreaktion, welche über Cu^0 -Zentren läuft, schneller vergiftet wird. Dies ist ein weiterer Nachweis für die Bifunktionalität des $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators, die von Laudenschleger *et al.*^[3] postuliert wurde.

Nach der *in situ* Langzeit-Vergiftung mit 10 ppm Thiophen wurden die Katalysatorpellets in axialen Fraktionen von 2 cm aus dem Reaktor entnommen, um vier Fraktionen zu erhalten, die jeweils der Position eines Thermoelements entsprachen (Abbildung 16).

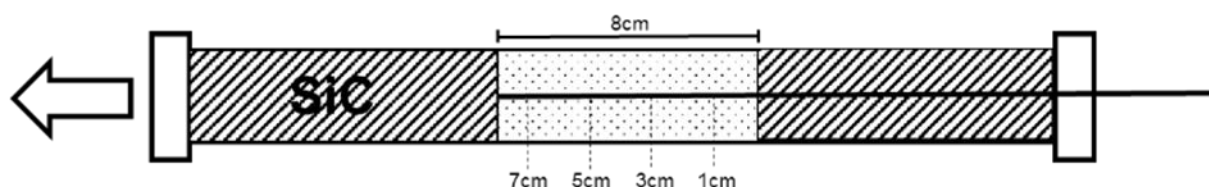


Abbildung 16. Schematische Zeichnung des röhrenförmigen 1-Zoll-Edelstahlreaktors.

Für die Charakterisierung des Katalysators nach der vollständigen Desaktivierung wurden die Katalysatorpellets gemörsert, um ein feines Pulver zu erhalten. Die CHS-Analyse für die *in-situ*-vergiftete Probe zeigte im Vergleich zur nur thermisch gealterten Referenzprobe nahezu unveränderte C- und H-Gehalte und zusätzlich axial abnehmende C-, H- und S-Gehalte auf dem vergifteten Katalysator, was darauf hinweist, dass das Katalysatorbett axial vergiftet wurde (Tabelle 2).

Tabelle 2: C-, H- und S-Gehalte der bei den Thiophen-Langzeitversuchen verwendeten Katalysatoren.

wt%	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (6 Wochen gealtert)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (10 ppm Thiophen, 1 cm)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (10 ppm Thiophen, 3 cm)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (10 ppm Thiophen, 5 cm)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (10 ppm Thiophen, 7 cm)
C	2,44	2,46	2,12	2,07	1,86
H	0,76	0,76	0,64	0,60	0,56
S	0,00	5,72	3,63	2,67	2,23

Obwohl der Schwefelgehalt axial abnahm, zeigte keine der untersuchten vergifteten Katalysatorbettfraktionen eine verbleibende Cu-Oberfläche (engl.: Cu *surface area*, Cu SA) gemäß N₂O-reaktiver Frontalchromatographie (N₂O-RFC)-Messungen nach temperaturprogrammierter Reduktion (TPR). Interessanterweise zeigten TPR-Profile immer noch H₂-Verbrauchskurven.

Durch Berechnung des modifizierten Auger-Parameters konnten in den Röntgenphotoelektronen-(engl.: *X-ray photoelectron*, XP) Spektren der *in-situ*-vergifteten Proben der Peak bei 932,5 eV Cu₂S und der Peak bei 935,3 eV CuSO₄ zugeordnet und somit auf der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden (Abbildung 17). Während das Auftreten von Cu₂S nicht überraschend ist, da es sich um die thermodynamisch stabilere Phase im Vergleich zu CuS handelt, war das Auftreten von CuSO₄ unerwartet, aber ebenso interessant.

Wird der axial abnehmende Trend des Cu₂S/CuSO₄-Verhältnisses betrachtet, kann nur geschlossen werden, dass es der Passivierungsschritt nach Reaktion mit N₂O gewesen sein muss, welcher dieses Phänomen verursacht hat. CuSO₄-Beiträge auf der Katalysatoroberfläche können daher die H₂-Verbrauchskurven während der temperaturprogrammierten Reduktion erklären, obwohl danach während der N₂O-RFC keine Cu SA nachgewiesen wurde.

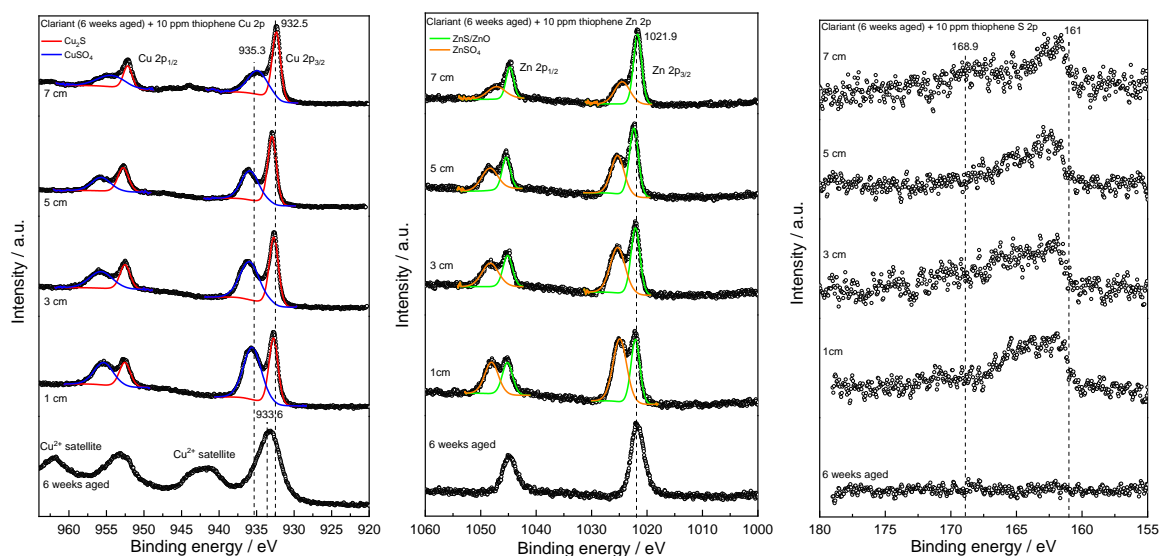


Abbildung 17. Cu 2p-, Zn 2p- und S 2p-XP-Spektren der Katalysatoren, die in den durchgeführten Langzeit-Vergiftungsexperimenten verwendet wurden.

Durch Röntgenbeugung (engl.: *X-ray diffraction*, XRD) wurde festgestellt, dass CuO-, ZnO- und Cu₂O-Phasen im Volumen des nur thermisch gealterten Katalysators vorhanden sind. Für die vergifteten Proben konnten anhand von Reflexen bei 46,6° zusätzlich auch Cu₂S-Phasen identifiziert werden. Die Anwesenheit von CuO-, CuS-, CuSO₄-, ZnS- sowie ZnSO₄-Phasen im Katalysatorvolumen wurde ausgeschlossen. Diese Ergebnisse zeigen, dass *in-situ*-vergiftete Proben bis zum Inneren des Katalysators vergiftet waren, wobei das Fehlen jeglicher ZnS-Phasen bedeutet, dass Schwefel bevorzugt auf Kupfer adsorbiert.

Darüber hinaus zeigten Rastertransmissionselektronenmikroskopie- (engl.: *scanning transmission electron microscope*, STEM) Messungen in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) in Abbildung 18, dass Cu und Zn nach über 35 Tagen Betriebszeit getrennt waren. Zusätzlich zeigten die EDX-Messungen wiederum in guter Übereinstimmung mit N₂O-RFC-, XPS- und XRD-Ergebnissen, dass Schwefel bevorzugt an Cu adsorbiert.

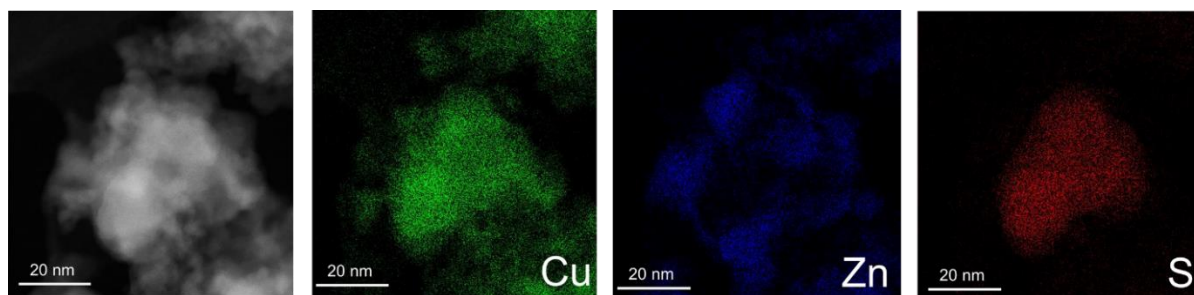


Abbildung 18. STEM/EDX-Messungen der *in-situ*-vergifteten Katalysatorprobe, die der 1 cm-Fraktion innerhalb des Katalysatorbetts entspricht.

Analog zur Thiophen-Messung wurden die Auswirkungen von COS auf die Aktivität und Selektivität des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators in einer Langzeit-Vergiftungsstudie untersucht (Abbildung 19). Dabei wurde wieder einmal täglich von thermodynamisch kontrollierten Reaktionsbedingungen (400 Nml min⁻¹, 235 °C Ofentemperatur) auf kinetisch kontrollierte Reaktionsbedingungen (4000 Nml min⁻¹ und 195 °C Ofentemperatur) gewechselt und die COS-Zugabe wurde erst nach 7 Tagen thermischer Desaktivierung gestartet.

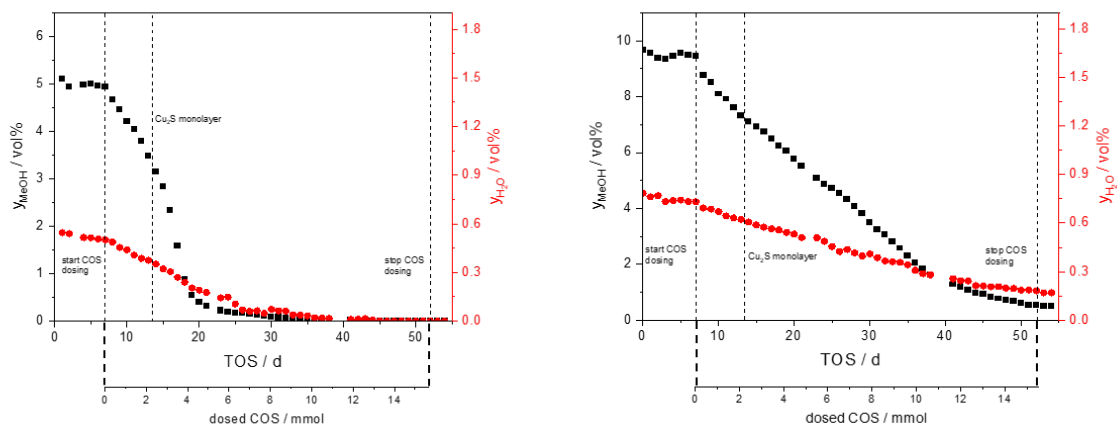


Abbildung 19. Methanol- und H₂O-Stoffmengenanteile im Produktgasstrom während der mit 10 ppm COS *in-situ*-vergifteten Methanolsynthese bei 60 bar mit dem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator. Die Reaktionsbedingungen wurden zwischen 195 °C Ofentemperatur und 4000 Nml min⁻¹ (links) und 235 °C Ofentemperatur und 400 Nml min⁻¹ (rechts) variiert.

Nach rund 26 Tagen COS-Zugabe hörte der Katalysator unter kinetischen Reaktionsbedingungen auf Methanol zu produzieren. Im Gegensatz zur Thiophen-Messung hat der Katalysator aber noch nach Erreichen der benötigten Schwefelmenge für eine Cu₂S-Monolage Methanol produziert. Nach insgesamt 54 Tagen musste das Experiment beendet werden, da die CO₂-Flaschen aufgebraucht waren, auch wenn der Katalysator am Ende des Experiments unter thermodynamischen Bedingungen noch Methanol produziert hatte. Ein Entfernen von COS aus dem Synthesegas führte nicht zu einer Regenerierung der Aktivität. Insgesamt konnte aus den Ergebnissen geschlussfolgert werden, dass COS verglichen mit Thiophen ein schwächeres Katalysatorgift ist und dass ZnO im Falle von COS effektiver als Schwefelfalle agiert. Ebenfalls konnte bei der COS-Messung beobachtet werden, dass der Katalysator bei höheren Temperaturen Methanol produziert, obwohl er bei niedrigeren Temperaturen keine Aktivität mehr zeigte. Dies könnte auf dasselbe Phänomen wie bei Thiophen zurückzuführen sein, demzufolge adsorbierter Schwefel bei höheren Temperaturen schneller von Cu⁰ zu ZnO diffundiert und ZnS bildet. Auch ist bei der Vergiftung mit COS eine schnellere Vergiftung der CO₂-Hydrierung im Vergleich zur CO-Dampfkonzentrationsreaktion zu beobachten.

Nach der *in-situ*-Langzeit-Vergiftung mit 10 ppm COS wurden die Katalysatorpellets wie bei der Thiophen-Messung in axialen Fraktionen von 2 cm aus dem Reaktor entnommen, um vier Fraktionen zu erhalten, die jeweils der Position eines Thermoelements entsprachen, und anschließend für die Charakterisierung gemörsert. Die CHS-Analyse zeigte nahezu unveränderte C-, H- und S-Gehalte im Katalysator für die *in-situ*-vergiftete Probe (siehe Tabelle 3). Das zeigt, dass der Katalysator nicht axial vergiftet wurde und COS gleichmäßig über das gesamte Katalysatorbett adsorbiert wurde.

Tabelle 3. C-, H- und S-Gehalte der bei den COS-Langzeitversuchen verwendeten Katalysatoren.

wt%	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (10 ppm COS, 1 cm)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (10 ppm COS, 3 cm)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (10 ppm COS, 5 cm)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (10 ppm COS, 7 cm)
C	2,02	2,03	2,00	2,04
H	0,62	0,62	0,61	0,61
S	4,96	4,93	4,94	4,97

Durch XRD-Messungen wurde das Vorhandensein von ZnO-, Cu₂O-, Cu-, Cu₂S- und ZnS-Phasen im Katalysatorvolumen bestimmt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die *in-situ*-vergifteten Proben bis zur Kornmitte des Katalysators vergiftet waren. Das Vorhandensein von Cu- und ZnS-Phasen zeigt, dass COS im Vergleich zu Thiophen eine hohe Affinität für die Reaktion mit ZnO besitzt. Darüber hinaus wurde noch eine weitere Langzeit-Vergiftungsstudie mit H₂S zum Vergleich durchgeführt, da COS zu H₂S hydrolysiert werden kann.

Bisher wurde der Einfluss schwefelhaltiger Verunreinigungen auf die Aktivität und Selektivität des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators durch Langzeit-Vergiftungsstudien untersucht. Da diese Versuche sehr zeit- und kostenintensiv sind, wurden diese durch *ex-situ*-Vergiftungsstudien ergänzt. Bei diesen Versuchen wird die Schwefelbelegung auf dem Katalysator variiert, was Rückschlüsse auf die Korrelation zwischen Schwefelbelegung und Aktivität des Katalysators zulässt. *In-situ*-Untersuchungen führen normalerweise zu einer vollständigen Vergiftung des Katalysators, da es zu kostspielig wäre, eine *in-situ*-Vergiftung für mehrere Schwefelbedeckungen durchzuführen.

Mit der neu entwickelten *ex-situ*-Vergiftungsmethode wurden Katalysatorproben in verschiedenen Vergiftungsgraden mit 1-Propanthiol vergiftet. Diese Proben wurden anschließend charakterisiert und auf ihre Aktivität getestet. Auf der Katalysatoroberfläche der *ex-situ*-vergifteten Proben wurden Metallsulfide, Metallsulfate und Thioispezies nachgewiesen. Der Metallsulfatgehalt nahm mit zunehmendem Vergiftungsgrad aufgrund einer Änderung der Schwefelspezies ab. In der Katalysatormasse wurden keine Metallsulfid- oder Metallsulfatphasen identifiziert, was darauf hindeutet, dass das angewandte *ex-situ*-Vergiftungsverfahren nur die Katalysatoroberfläche vergiftet. In Abbildung 20 wird die Aktivität der *ex-situ*-vergifteten Proben hinsichtlich der Methanol- und Wasserbildung mit verschiedenen Charakterisierungsergebnissen und der hinzugefügten Menge an 1-Propanthiol korreliert.

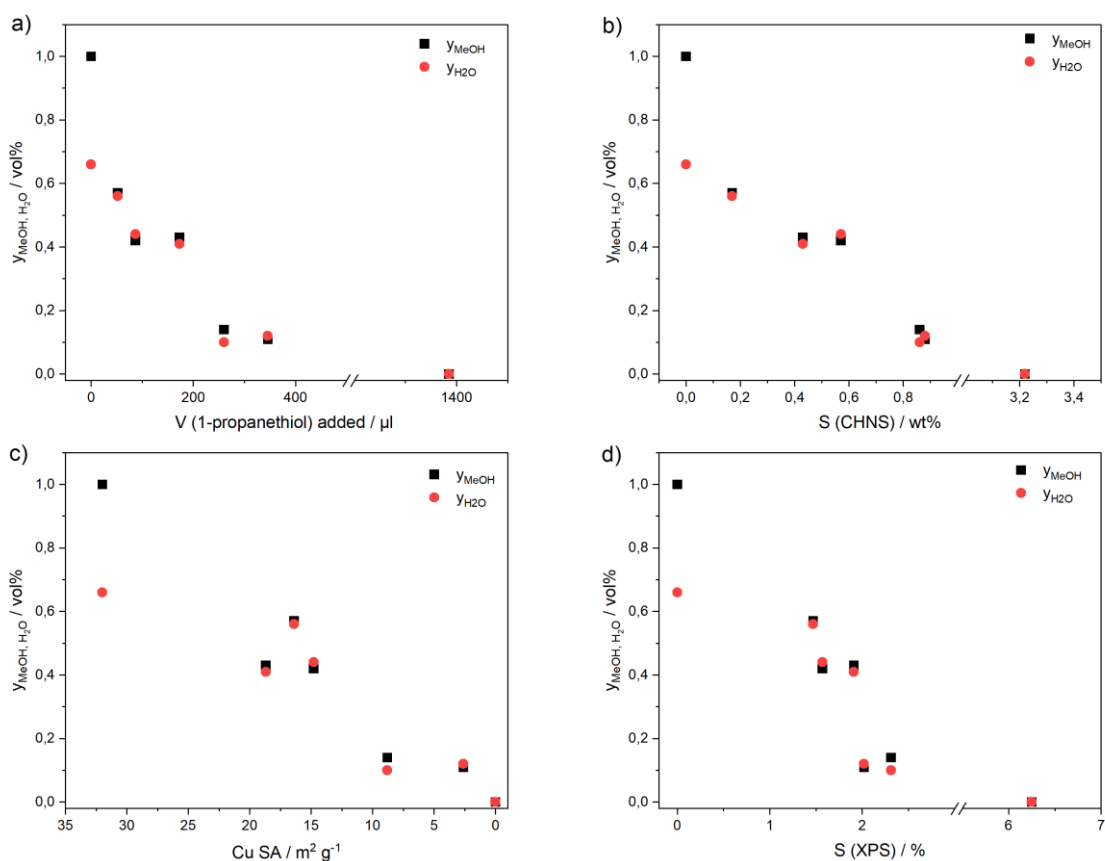


Abbildung 20. Stoffmengenanteile von Methanol und H₂O im Produktgasstrom während der Methanolsynthese für die *ex-situ*-vergifteten Proben korreliert zu a) der hinzugegebenen Menge an Schwefel, b) dem durch CHS-Analyse gemessenen Schwefelgehalt, c) der Kupferoberfläche gemäß N₂O-RFC-Messung, und d) dem durch XPS nachgewiesenen Schwefelanteil auf der Katalysatoroberfläche. Die Methanolsynthese wurde bei 210 °C und 60 bar mit einem Synthesegasgemisch bestehend aus CO/CO₂/H₂/N₂ (13,5 vol% / 3,5 vol% / 73,5 vol% / 9,5 vol%) bei einem Volumenstrom von 66 Nml min⁻¹ durchgeführt.

Die Katalysatoraktivität korreliert nicht nur hinreichend mit der Kupferoberfläche, sondern auch mit der zugesetzten Schwefelmenge, dem durch CHS-Analyse gemessenen Schwefelgehalt und dem durch XPS nachgewiesenen Schwefelanteil auf der Katalysatoroberfläche, wobei die Korrelation mit den CHS-Ergebnissen am überzeugendsten ist. Bei jeder Korrelation kann eine annähernd lineare Abnahme der Methanol- und H₂O-Stoffmengenanteile im Produktgasstrom beobachtet werden. Im Gegensatz zu den *in-situ*-Vergiftungsstudien wird die Methanol- und Wasserbildung bei den *ex-situ*-vergifteten Proben gleich schnell vergiftet. Allerdings wurde die Katalysatoraktivität der *ex-situ*-vergifteten Proben nur bei 210 °C gemessen, weshalb nicht ausgeschlossen werden kann, dass bei höheren Temperaturen ein ähnlicher Effekt hinsichtlich der Diffusion von adsorbiertem Schwefel von Cu⁰ zu ZnO wie bei den *in-situ*-vergifteten Proben auftritt, wodurch unter diesen Bedingungen weiterhin Methanolbildung zu erwarten wäre.

Neben den Puls- und Vergiftungsexperimenten wurden in Zusammenarbeit mit den Partnern Fraunhofer UMSICHT, tkIS und MPI CEC Ausbauproben charakterisiert. Die Proben, welche zum Teil mehrere Monate mit realem Hochofengas betrieben wurden, wurden neben anderen Oberflächencharakterisierungsmethoden z.B. mittels XRD, XPS und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Im Folgenden ist nur eine kleine Auswahl der durch die RUB durchgeführten Messungen gezeigt. In Zusammenarbeit mit dem MPI CEC konnten dabei vor allem Schwefelrückstände auf der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden. Abbildung 21 zeigt beispielhaft die Quadrupol-Massenspektrometer- (QMS) Signale möglicher Schwefelfragmente bei der thermogravimetrischen Untersuchung der Lab 1-Probe.

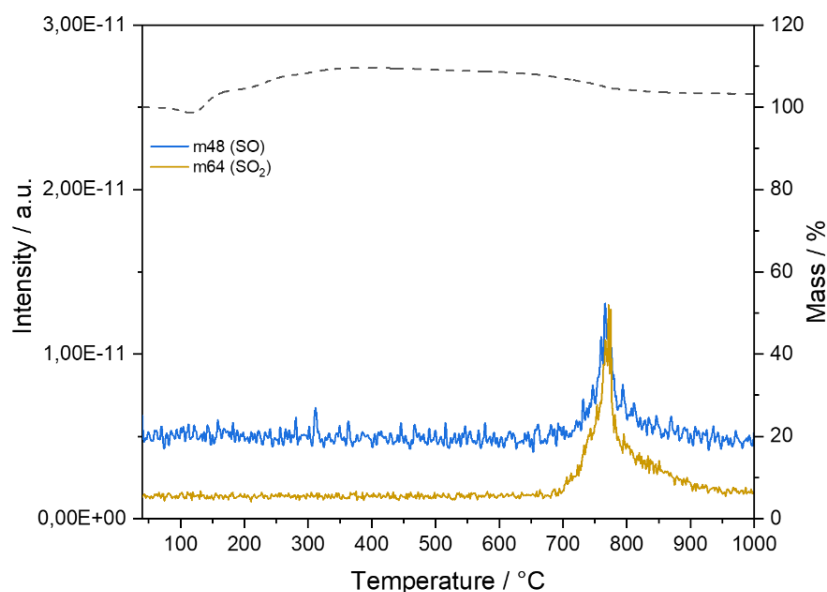


Abbildung 21. QMS-Signale der Massenfragmente $m/z = 48$ und $m/z = 64$ während der thermogravimetrischen Messung der Lab 1-Probe.

Die nachgewiesenen Schwefelrückstände lassen darauf schließen, dass das verwendete Gas trotz Gasreinigung immer noch Schwefelkomponenten beinhaltet. Diese Erkenntnis konnte genutzt werden, um die schnelle Desaktivierung der Katalysatoren im Vergleich zur Methanolsynthese bei Verwendung von reinem Flaschengas zu erklären. Neben den TG-QMS-Messungen bestätigen CHS-Analysen des MPI CEC diese Erkenntnis, bei denen Schwefelgehalte von > 1 wt% gefunden wurden, ebenso die mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie erhaltenen Aufnahmen, auf denen kleine Schwefelagglomerate zu sehen waren. Außerdem konnte generell eine für fast alle Proben stark geminderte Cu SA mittels N₂O-RFC festgestellt werden.

1.5 Aktuelle Entwicklungen in der CO₂-Hydrierung zu Methanol: Eine Übersicht zur industriellen Anwendung

Im Rahmen dieses Projekts wurde ein Übersichtsartikel veröffentlicht, welcher potenzielle Alternativen zum Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator in der CO₂-Hydrierung diskutiert.^[5] Der Wechsel von der konventionellen heterogen-katalysierten Methanolsynthese über Cu/ZnO/Al₂O₃ zur reinen CO₂-Hydrierung und zur geplanten zukünftigen Nutzung von CO₂-haltigen Abgasen zur Reduzierung der CO₂-Emissionen bringt mehrere Herausforderungen mit sich. Diese beziehen sich unter anderem auf thermodynamische Einschränkungen, geringe Selektivität und niedrigere Stabilität des Katalysators unter den entstehenden höheren Wassergehalten während der Reaktion. Um diese Herausforderungen zu überwinden wird in der Literatur die Notwendigkeit eines neuen Katalysators diskutiert. Viele verschiedene Katalysatoren wurden in den letzten Jahren untersucht, aber bisher konnte keiner der neu entwickelten Katalysatoren mit dem herkömmlichen kommerziell genutzten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator bei der CO₂-Hydrierung zu Methanol unter industriell relevanten Bedingungen konkurrieren. Der in Abbildung 22 gezeigte Vergleich der Produktivitäten verschiedener alternativer Katalysatoren offenbart ihre geringere Aktivität im thermodynamisch interessanten Temperaturbereich. Dabei ist weiterhin zu beachten, dass die in der Abbildung präsentierten Daten bei unterschiedlichen Reaktionsdrücken, Volumenströmen, Laufzeiten und in manchen Fällen auch bei unterschiedlichen CO₂:H₂-Verhältnissen erhalten wurden. Da insbesondere die meisten Daten für den Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator nach angemessener Betriebszeit und bei einem Reaktionsdruck von 30 bar erhalten wurden, während die Daten für alternative Katalysatoren normalerweise bei höheren Drücken bis zu 60–80 bar bestimmt wurden, würde die höhere Produktivität des industriellen Katalysators bei vergleichbaren Drücken sogar noch dominanter werden.

Auch wenn der industrielle Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator nicht für die Anwendung in reinem CO₂/H₂-Synthesegas und die Herausforderungen, die mit den entsprechenden Synthesegaszusammensetzungen und Reaktionsbedingungen einhergehen, optimiert wurde, führt das Recycling in einer industriellen Methanolanlage normalerweise zu einem Synthesegas, welches sowohl CO als auch CO₂ enthält. Außerdem ist der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator auch für dynamische Anwendungen geeignet, sodass Schwankungen des Wasserstoffanteils, welcher aus erneuerbarer Energie produziert wird, ausgeglichen werden können. Mit dieser Eigenschaft ermöglicht der Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator eine effiziente Methanolsynthese, die zur Bewältigung potenzieller Versorgungsunterbrechungen bei erneuerbaren Energien genutzt werden kann.

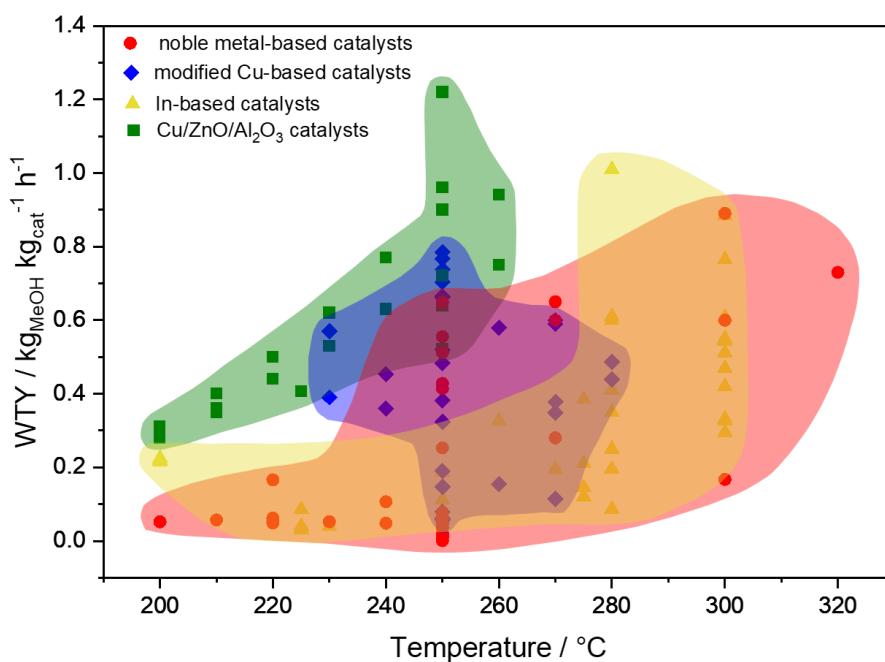


Abbildung 22. Produktivitäten in der CO₂-Hydrierung für verschiedene katalytische Systeme als Funktion der Reaktionstemperatur aus der Literatur.

Da sich darüber hinaus die anstehenden Anwendungen auf die maximale Umwandlung von CO₂ zur Reduzierung der CO₂-Emissionen und nicht mehr auf die Minimierung des Produkttrennungsbedarfs konzentrieren, sind Fortschritte hinsichtlich der Verbesserungen in Betriebszeit und Desaktivierungsverhalten des Katalysators am effektivsten. Daher erscheint es sinnvoller, sich eher auf solche Studien zu konzentrieren als darauf, vermeintlich aktivere Katalysatoren bei höheren und damit wie in Abbildung 23 gezeigt thermodynamisch ungünstigeren Temperaturen zu entwickeln.

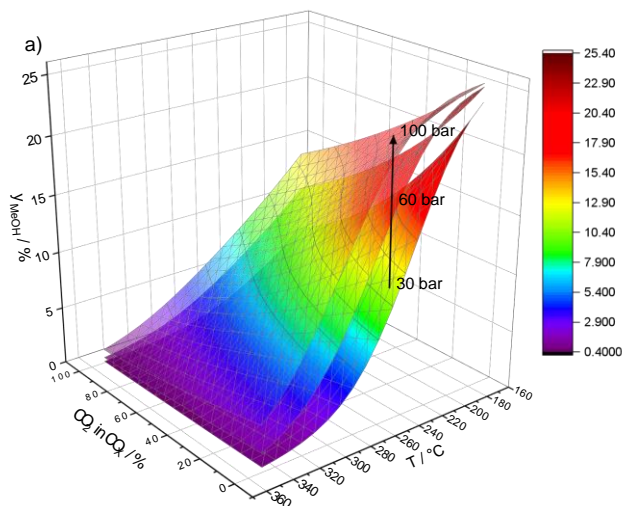


Abbildung 23. Gleichgewichts-Stoffmengenanteil von Methanol (y_{MeOH}) im Produktgasstrom als Funktion von CO₂-Gehalt im CO₂/H₂-Synthesegasgemisch, Temperatur und Druck. Die Synthesegaszusammensetzung wurde bei 17,0 vol% CO_x, 73,5 vol% H₂ und 9,5 vol% N₂ konstant gehalten. Die thermodynamischen Werte wurden mit dem Programm CHEMCAD® berechnet.

Während die Suche nach alternativen Katalysatoren wichtig ist, erfordert es die Dringlichkeit der Thematik, dass weiter mit einem Katalysator gearbeitet wird, der bereits heute gut bekannt und viel besser verstanden ist, um sicherzustellen, dass das weltweite CO₂-Emissionsproblem schnell angegangen werden kann. Natürlich kann ein Ersatz des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators langfristig durch ein überlegenes, für die veränderten Prozessanforderungen optimiertes System nicht ausgeschlossen werden. Jedoch ist hier auch immer ein vernünftiger Vergleich zum industriell verwendeten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator dringend notwendig. Dazu gehört die Auswahl der richtigen Vorbehandlungs- und Prüfbedingungen sowie die Bereitstellung aussagekräftiger Daten, um die Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten sicherzustellen. Ersteres wurde in der Vergangenheit zumeist ignoriert, sodass vermehrt Vergleiche in der Literatur gefunden werden, bei denen der herkömmliche Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator entweder falsch vorbehandelt oder sogar unter zu hohen Temperaturen während der Reaktion verwendet wurde.

Literatur:

- [1] J. Thrane, S. Kuld, N. D. Nielsen, A. D. Jensen, J. Sehested, J. M. Christensen, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 18346.
- [2] P. Schwiderowski, S. Stürmer, M. Muhler, *React. Chem. Eng.* **2022**, *7*, 2224.
- [3] D. Laudenschleger, H. Ruland, M. Muhler, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3898.
- [4] B. Mockenhaupt, P. Schwiderowski, J. Jelic, F. Studt, M. Muhler, M. Behrens, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 7, 3497.
- [5] P. Schwiderowski, H. Ruland, M. Muhler, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2022**, *38*, 100688.

2. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Verwendung der Zuwendung kann in die Bereiche a) Personalkosten, b) Verbrauchsmaterialien c) wissenschaftliche Gegenstände und d) Reisekosten eingeteilt werden, die im Weiteren näher erläutert werden.

- a) Die Einteilung der Personalkosten gestaltete sich folgendermaßen: Am LTC wurde als Arbeitsgruppenleiter ein erfahrener promovierter Wissenschaftler benötigt, der das Vorhaben koordinierte, zusammen mit dem Doktoranden die Ergebnisse interpretierte und die Vorgehensweise optimierte sowie bei weiterführenden Studien unterstützte, um ein tieferes mechanistisches Verständnis der Vergiftung durch die untersuchten Spurenstoffe und ggfs. ein darauf basierendes kinetisches Modell zu entwickeln. Ein Doktorand beschäftigte sich mit den Untersuchungen zum Einfluss von Spurenstoffen auf die Katalysatoroberfläche. Zu Projektbeginn war er für die Modifikation von zwei bestehenden Versuchsanlagen verantwortlich (unterstützt durch die Technikerin) sowie während der weiteren Projektlaufzeit für die Testung und Charakterisierung des industriellen Methanolsynthesekatalysators. Es wurde eine Technikerin benötigt, die den Doktoranden beim Modifizieren, Optimieren und Verwenden der Versuchsanlagen unterstützte. Diese Art von Unterstützung erfolgte auch im Planck-Labor bei Fraunhofer UMSICHT in Oberhausen, da dort die für Langzeitmessungen spezialisierte Versuchsanlage des LTC betrieben wurde.
- b) Ein weiterer Kostenfaktor für die Umsetzung des Projektes ist durch Verbrauchsmaterialien entstanden. Hierzu zählen im wesentlichen Materialien, die für den Betrieb der Versuchsanlagen für die kinetischen Untersuchungen benötigt und verbraucht wurden. Dazu gehören neben den Gasen für die eigentliche Durchführung der Experimente auch der regelmäßige Austausch von Verschleißkomponenten an den Versuchsanlagen sowie den analytischen Geräten.
- c) In den Bereich der wissenschaftlichen Gegenstände zählen Investitionen, die für die Bearbeitung entsprechender Aufgaben erforderlich waren. Diese waren im Wesentlichen die Modifizierung und Erweiterung der Versuchsanlage für Langzeitmessungen und die Erweiterung der Versuchsanlage für Hochdruckpulseexperimente durch ein Hochdruck-Verdampfersystem. Dazu gehörten die Anschaffung einer Online-Analysenmethode mittels IR-

Detektor, eines Verdampfersystems, neuer Reaktoren und Bauteile wie Druckregelung, Regelventile, Druckminderer und Massendurchflussregler.

- d) Zum einen dienten die im Projekt angefallenen Reisekosten dem wissenschaftlichen Austausch zwischen den einzelnen Projektpartnern und Projektpartnerinnen, zum anderen wurden die erzielten Ergebnisse auf nationalen und internationalen Fachkonferenzen sowie projektspezifischen Statustreffen präsentiert und wissenschaftliche Diskussionen mit Expertinnen und Experten geführt. Darüber hinaus waren für den Betrieb der Technikumsanlage regelmäßige Fahrten zwischen Bochum und Oberhausen notwendig.

3. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Innerhalb des Förderprojekts konnten die bisher in den Abgasen der Stahlindustrie bekannten Verunreinigungen hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator charakterisiert werden. Durch die Fördermaßnahme wurden wichtige Erkenntnisse über vorab aus dem Eduktgasstrom zu entfernende Komponenten gewonnen, welche den Grundstein einer leistungsfähigen Gasreinigung bilden. Ohne die entsprechende Förderung wäre die Entwicklung nicht auf dem heutigen Stand. Die erarbeiteten Ergebnisse sind eine wichtige Voraussetzung für die Fortführung des Projektes und Entwicklungsthemen im Bereich der chemischen Verwertung CO- und CO₂-haltiger Industriegase.

4. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Dieses Projekt steht im Einklang mit der Nationalen Wasserstoffstrategie der Bundesregierung. Es bestehen langfristig sehr gute Verwertungschancen für die in diesem Teilprojekt erarbeiteten Ergebnisse über den Einfluss der Verunreinigungen in Abgasen der Stahlindustrie auf die Aktivität des Cu/ZnO/Al₂O₃-Methanolsynthesekatalysators. Die Neuheit der im Rahmen des Projektes entwickelten oberflächensensitiven Charakterisierungsexperimente unter *operando*-Bedingungen ist hoch und führte bereits zu entsprechenden Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften. Die gewonnenen Erkenntnisse im Bereich des Desaktivierungsverhaltens des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators sind bedeutsam für die Entwicklung neuer Gasreinigungsmethoden, welche die Wirtschaftlichkeit und Anwendbarkeit des übergeordneten Prozesses kontinuierlich erhöhen können. Aufgrund der hohen Verwertbarkeit plant das Projektkonsortium die Arbeit im Rahmen eines Folgeprojekts fortzuführen.

5. des während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Von dritter Seite wurden bisher keine relevanten Ergebnisse hinsichtlich der Wirkung von Verunreinigungen auf das Desaktivierungsverhalten des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators erhalten.

6. der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses

Im Projektzeitraum sind folgende Publikationen erschienen:

Publikationen in Fachzeitschriften:

- 1) P. Schwiderowski, S. Stürmer, M. Muhler, Probing the methanol-assisted autocatalytic formation of methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ by high-pressure methanol and methyl formate pulses, *React. Chem. Eng.* **2022**, 7, 2224.
- 2) P. Schwiderowski, H. Ruland, M. Muhler, Current developments in CO₂ hydrogenation towards methanol: A review related to industrial application, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2022**, 38, 100688.
- 3) B. Mockenhaupt, P. Schwiderowski, J. Jelic, F. Studt, M. Muhler, M. Behrens, High-Pressure Pulsing of Ammonia Results in Carbamate as Strongly Inhibiting Adsorbate of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃, *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 3497.

- 4) P. Schwiderowski, K. Nikolaidis, D. Laudenschleger, M. Bekx, M. Muhler, Investigating the Irreversible Poisoning of Methanol Synthesis Catalysts – A Setup Construction Guide, *Chem. Ing. Techn.* **2024**, 96, 1203.

Dissertationen:

- 1) Philipp Schwiderowski, Steady-state and transient kinetic investigations on the deactivation of alcohol synthesis catalysts, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2023**.

Masterarbeiten:

- 1) Philipp Schwiderowski, High-pressure pulse experiments to elucidate the deactivation of alcohol synthesis catalysts, *Masterarbeit*, Ruhr-Universität Bochum, **2020**.
- 2) Konstantinos Nikolaidis, Steady-state and transient kinetic investigations on methanol synthesis and its poisoning over copper-based catalysts, *Masterarbeit*, Ruhr-Universität Bochum, **2023**.