




Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit



Herstellung und Testung von  
Wabenkatalysatoren für die Methanisierung von  
kohlenstoffhaltigen Prozessgasen im  
Labormaßstab

Vanessa Zawodnik, BSc BSc

Februar 2021



**MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN**  
www.unileoben.ac.at

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 19.01.2021



---

Unterschrift Verfasser/in  
Vanessa Zawodnik

**Vorgelegt von:**

Vanessa Zawodnik

m01003917

**Betreuer**

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner

Dipl.-Ing. Philipp Wolf-Zöllner

Dipl.-Ing. Andreas Krammer

## **DANKSAGUNG**

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere bei meinen Betreuern DI Philipp Wolf-Zöllner für seine engagierte Betreuung und Unterstützung und DI Andreas Krammer für das Teilen seiner Erfahrungen im Anlagenbau. Des Weiteren bei Prof. Markus Lehner und meinen Arbeitskollegen am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes – sei es für hilfreiche Diskussionen, Hilfestellung im Labor, neue Perspektiven oder ein offenes Ohr.

Ein weiterer Dank gilt jenen Menschen, die mich im Laufe meiner akademischen Ausbildung unterstützt, motiviert und begleitet haben – Studienkollegen, Freunde und Familie. Allen voran meine Eltern, die mir die Freiheit gaben, meinen eigenen Weg zu finden und die Möglichkeit, ihn schlussendlich auch zu gehen.

Leoben, Jänner 2021

## **Kurzfassung**

### **Herstellung und Testung von Wabenkatalysatoren für die Methanisierung von kohlenstoffhaltigen Prozessgasen im Labormaßstab**

Am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben werden im Rahmen mehrerer Forschungsprojekte Wabenkatalysatoren für die CO- und CO<sub>2</sub>-Methanisierung benötigt. Vor der Erstellung dieser Arbeit war eine reproduzierbare Fertigung der Katalysatoren in Hinblick auf die Beladung mit katalytisch aktivem Nickel, Aktivität und Stabilität am Lehrstuhl nicht gegeben. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde eine Arbeitsanweisung für die Herstellung solcher Wabenkatalysatoren erstellt. Dazu wurde in einem ersten Schritt eine umfassende Literaturrecherche zu den möglichen Beschichtungsmethoden und -parametern mit Washcoat und katalytisch aktiver Substanz durchgeführt. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden Versuchsreihen abgeleitet, in denen Waben (im Labormaßstab) beschichtet und die Einflüsse der Parametervariation auf die Qualität der Beschichtung und die Beladung untersucht wurden. Die Parametervariation umfasst neben der Slurrymanipulation durch Veränderung z.B. des Feststoffanteil oder der Viskosität auch den Tauchvorgang der Wabe (z.B. Tauchgeschwindigkeit) und den Kalzinierungsvorgang. Parallel wurde ein zusätzlicher Versuchsreaktor konstruiert und in Betrieb genommen, dessen Dimensionen den hergestellten Wabenkatalysatoren entsprechen. Ein Teil der Wabenkatalysatoren aus den Versuchsreihen wurde in diesem Reaktor katalytisch aktiviert und im Rahmen von Methanisierungsversuchen auf ihre Aktivität getestet. Die Beladung und die Stabilität der Beschichtung wurde durch Wiegen der Waben vor und nach den Methanisierungsversuchen untersucht und bewertet.

Neben einer zuverlässigen Arbeitsanweisung für die nass-chemische Katalysatorherstellung, konnte auch ein Ablauf für die erfolgreiche Aktivierung der Katalysatoren festgelegt werden. Die erreichten CO- und CO<sub>2</sub>-Umsatzgrade dieser Katalysatoren aus den Methanisierungsversuchen sind vergleichbar mit jenen Katalysatoren, die bis zum aktuellen Zeitpunkt am Lehrstuhl hergestellt wurden, zeigen jedoch eine verbesserte Haftung der Beschichtung sowie Langzeitstabilität. Der neu gebaute Versuchsreaktor kann in Zukunft für weitere Katalysatortests mit Waben- und Schüttkatalysatoren verwendet werden.

## **Abstract**

### **Production and testing of structured honeycomb catalysts for methanation of carbon-based process gases in laboratory scale**

At the Chair of Process Technology and Environmental Protection at Montanuniversität Leoben honeycomb catalysts for the CO- and CO<sub>2</sub>-methanation are required as part of several research projects. Up to now a repeatable production of the catalysts in terms of loading with catalytically active nickel, activity and stability was not given. Within the framework of this master thesis work instructions for the production of such honeycomb catalysts were created. In a first step a comprehensive literature research on possible coating methods and parameters for washcoat and catalytically active substance was carried out. On basis of these results, test series were derived in which honeycombs were coated (on a laboratory scale) and the influence of the parameter variation on the quality of coating and loading were investigated. The parameter variation includes not only the slurry manipulation by changing e.g. solids content or viscosity but also the immersion process of the honeycomb (e.g. immersion speed) and the calcination process. At the same time an additional reactor was built and commissioned, whose dimensions match the honeycomb catalysts produced. A selection of the honeycomb catalysts from the test series were catalytically activated and tested in regard to their activity in this reactor. The loading and stability of the coating was examined and assessed by weighing the honeycombs before and after the methanation tests.

In addition to a reliable work instruction for the wet chemical catalyst production, a procedure for a successful activation of the catalysts could also be established. The conversion level of CO and CO<sub>2</sub> of the produced catalysts during the methanation trials are comparable to those catalysts, which were manufactured until now at the Chair of Process Technology and Environmental Protection, but show improved adhesion of the coating and long-term stability. The newly built reactor can be used in future for further catalyst tests with honeycomb and bulk catalysts.

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>6</b>
2.1 Problemstellung .....	6
2.2 Zielsetzung .....	6
<b>3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>7</b>
3.1 Der katalytische Reaktionsmechanismus .....	7
3.1.1 Einteilung von Katalysatoren.....	8
3.1.2 Katalytische Methanisierung .....	9
3.2 Keramische Wabenkörper .....	10
3.3 Herstellungsmethoden von Katalysatoren .....	11
3.4 Beschichtungsmaterialien .....	13
3.4.1 Trägermaterial / Washcoat.....	13
3.4.1.1 Aluminiumoxid.....	14
3.4.1.2 Ceroxid .....	14
3.4.2 Nickel als katalytisch aktive Substanz .....	15
3.5 Zusammenhänge zwischen den Herstellungsparametern und den Eigenschaften von Katalysatoren.....	15
3.5.1 Vorbehandlung der Waben .....	15
3.5.2 Mechanismen zur Ausbildung des Washcoats .....	16
3.5.3 Eigenschaften des Washcoat(-Slurry)s .....	17
3.5.3.1 pH-Wert und Stabilität .....	17
3.5.3.2 Viskosität .....	18
3.5.3.3 Feststoffgehalt .....	21
3.5.3.4 Partikelgröße.....	21
3.5.3.5 Dicke des Washcoats.....	22
3.5.4 Aufbringung des Washcoats .....	22
3.5.5 Trocknung und Kalzinierung des Washcoats .....	23
3.5.6 Beladung mit der katalytisch aktiven Substanz .....	23
3.5.7 Trocknung und Kalzinierung der katalytisch aktiven Substanz .....	24
3.5.8 Spezifische Oberfläche des Katalysators .....	24
3.5.9 Partikel- und Porengröße und Porengrößenverteilung des Katalysators .....	25
3.6 Aktivierung des Katalysators.....	25

3.6.1	Oxidation .....	26
3.6.2	Reduzierung .....	26
<b>4</b>	<b>REAKTORBAU UND VERWENDETE GERÄTE .....</b>	<b>27</b>
4.1	Dip-Coater und Wabenschwenktrockner .....	30
<b>5</b>	<b>KATALYSATORBESCHICHTUNGEN .....</b>	<b>32</b>
5.1	Wabenkörper .....	32
5.2	Festlegung der Basis für weitere Versuchsreihen .....	32
5.2.1	State of the art-Beschichtung .....	34
5.2.2	Wasserbasierte Beschichtung .....	36
5.2.3	One step-Beschichtung .....	36
5.2.4	Entscheidung zur Festlegung der Basis .....	38
5.3	Washcoat .....	39
5.3.1	Washcoat 1: Feststoffanteil .....	40
5.3.2	Washcoat 2: Tauchgeschwindigkeit .....	42
5.3.3	Washcoat 3: Tauchzeit .....	42
5.3.4	Washcoat 4: Anzahl der Tauchvorgänge .....	42
5.3.5	Washcoat 5: Kalzinierungstemperatur .....	43
5.3.6	Washcoat 6: Viskosität .....	43
5.3.7	Washcoat 7: pH-Wert .....	46
5.4	Katalytisch aktive Substanz .....	47
5.4.1	Katalytisch aktive Substanz 1: Tauchgeschwindigkeit .....	48
5.4.2	Katalytisch aktive Substanz 2: Tauchzeit .....	48
5.4.3	Katalytisch aktive Substanz 3: Anzahl der Tauchvorgänge .....	48
5.4.4	Katalytisch aktive Substanz 4: Kalzinierungstemperatur .....	48
5.4.5	Katalytisch aktive Substanz 5: Dotierung mit Cer .....	49
<b>6</b>	<b>WABENVERSUCHE AN DER ANLAGE .....</b>	<b>50</b>
6.1	Temperaturmanagement und -vermessung im Reaktor .....	50
6.2	Aktivierung der Wabenkatalysatoren in Reaktor 4 .....	51
6.3	Katalytische Methanisierung .....	56
<b>7</b>	<b>ERGEBNISSE / DISKUSSION .....</b>	<b>58</b>
7.1	Ergebnisse der Wabenbeschichtungen im Labor .....	58
7.1.1	Washcoat .....	58
7.1.2	Katalytisch aktive Substanz .....	62
7.1.3	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse .....	66
7.2	Ergebnisse der Wabenversuche an der Methanisierungsanlage .....	68



---

<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>72</b>
<b>9</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>75</b>
9.1	Literatur.....	75
9.2	Abkürzungsverzeichnis .....	79
9.3	Tabellen .....	80
9.4	Abbildungen .....	81
<b>ANHANG</b>	<b>.....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Die Methanisierungsreaktion wurde in der Vergangenheit hauptsächlich dazu genutzt, um Synthesegas für die Ammoniakherstellung in einem finalen Schritt zu reinigen. In den letzten Jahren hat die Methanisierung viel Zulauf bekommen, da sie eine Möglichkeit darstellt, sich negativ auf das Klima auswirkende Treibhausgase (v.a. Kohlendioxid) als Rohstoff zu nutzen und in die Ressource Erdgas umzuwandeln. Neben der Erzeugung von Erdgas als Energierohstoff wird auch die Bedeutung als Wasserstoffträger immer wichtiger. Krisen bezüglich Energie und globaler Erwärmung haben sukzessive dazu geführt, dass vermehrt Studien zur Entwicklung effektiver Technologien und erneuerbarer Quellen für die Erzeugung von Strom entwickelt werden. Dabei geht es unter anderem um die Weiterentwicklung von Brennstoffzellen, die aufgrund ihrer hohen Effizienz und geringen Umweltbelastung eine vielversprechende Alternative zur Stromerzeugung darstellen. Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie, die in Wasserstoff gespeichert ist, direkt in elektrische Energie um und überspringen die Zwischenschritte der Umwandlung in thermische und mechanische Energie. Zurzeit basiert die kommerzielle Produktion von Wasserstoff hauptsächlich auf der Dampfreformierung von fossilen Treibstoffen. In Hinblick auf die Ressourcenknappheit und die globalen klimatischen Probleme bietet die Methanisierung eine Alternative zur Herstellung eines Wasserstoffträgers. Ökonomisch und ökologisch gesehen bietet die Methanisierung mehrere Vorteile: Neben der Reduzierung, dem chemischen Recycling und der Speicherung der CO<sub>2</sub>-Emissionen, kann auch der steigende Bedarf an Erdgas gedeckt und über die bereits bestehende Infrastruktur transportiert werden. Darüber hinaus stellt die Nutzung des recycelten Kohlendioxids als Kohlenstoffquelle für die Herstellung von Chemikalien und Treibstoffen eine weitere nachhaltige Lösung dar [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8].

Für den Ablauf der Methanisierungsreaktion ist der Einsatz von Katalysatoren notwendig, daher wurde in den letzten Jahren intensiv an der Katalysatorentwicklung, vor allem von Schüttkatalysatoren, geforscht. Oft wird bei der Methanisierung als katalytisch aktive Substanz Nickel aufgrund seiner niedrigen Kosten und guten Verfügbarkeit eingesetzt. Neben Nickel spielen andere Edelmetalle (z.B. Platin, Ruthenium, Rhodium) eine bedeutende Rolle. Die katalytisch aktiven Substanzen werden auf verschiedene Oxide und Zeolithe aufgetragen. Nickel-Katalysatoren sind unter die besser untersuchten katalytischen Systeme einzuordnen, obwohl sie schnell durch Sintereffekte oder Verkokungsphänomene deaktiviert werden können. Neben den chemischen sind je nach Einsatzzweck auch reaktionskinetische und thermodynamische Eigenschaften ausschlaggebend für die Qualität eines Katalysators. Da es sich bei der Methanisierung um eine exotherme Reaktion handelt, muss der Katalysator in der Lage sein, die entstehende Reaktionswärme so schnell wie möglich abzuführen. Wabenkatalysatoren sind dabei im Vergleich zu Schüttkatalysatoren im Vorteil, da sie eine Reaktions- und eine Wärmeabfuhrzone aufweisen. Die Wärme wird über konduktiven Wärmetransfer abgeführt und der Druckverlust in der Reaktionszone ist deutlich geringer als bei Schüttkatalysatoren. Des Weiteren kann ein struktureller Katalysator schneller auf Lastveränderungen im Betrieb reagieren und Wärme besser speichern. Das ist vor allem bei stark reduzierenden Lastwechseln relevant (z.B. im Stand-By-Betrieb). Für die Entwicklung eines

Systems, das mit strukturellen Katalysatoren arbeitet, wurde im Vergleich zu Systemen mit Schüttkatalysatoren verhältnismäßig wenig Forschung betrieben [2] [7].

In früheren Studien wurde herausgefunden, dass die Herstellungs- bzw. Beschichtungsmethode des Katalysators ausschlaggebend für seine Performance ist. Diese umfasst neben dem Beschichtungsvorgang selbst auch die Wahl der katalytischen Komponente(n) und die physikalischen Eigenschaften des Trägermaterials [2]. Grundsätzlich wird auf den Wabenkörper ein Trägermaterial (meist aus metallischen Oxiden) aufgebracht, das die Oberfläche vergrößern soll. In einem weiteren Herstellungsschritt wird das Trägermaterial mit der katalytisch aktiven Substanz beschichtet. Neben den verwendeten Materialien hinsichtlich Wabenkörper (Keramik, Metall), Trägermaterial (Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, etc.) und katalytisch aktiver Substanz (Nickel, Platin, etc.) sind auch die chemischen Methoden zur Herstellung mannigfaltig und je nach Materialmix und Einsatzzweck des Katalysators mehr oder weniger zielführend [1] [4] [9]. Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Testung von Nickel-Katalysatoren (mit Aluminiumoxid als Trägermaterial auf einem keramischen Wabenkörper) zur Methanisierung von Kohlendioxid und -monoxid.

## 2 Aufgabenstellung

### 2.1 Problemstellung

Am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes wird seit einigen Jahren eine Versuchsanlage für die CO<sub>2</sub>- und CO-Methanisierung betrieben. Die ablaufende chemische Reaktion wird in den meisten Fällen durch Schüttkatalysatoren unterstützt. Im Rahmen einiger Forschungsprojekte rückte der Einsatz struktureller Katalysatoren aufgrund ihrer Vorteile hinsichtlich Wärmemanagement, Lastflexibilität und Druckverlust in den Fokus. Eine Art von strukturellen Katalysatoren – im Folgenden auch Wabenkatalysatoren genannt – werden im nass-chemischen Labor des Lehrstuhls hergestellt. Die Beschichtung der keramischen Wabenkörper geschieht in zwei Schritten: Die erste aufgebraute Schicht ist die Trägerschicht, der sogenannte Washcoat, und besteht aus Böhmit (AlO(OH)), einem Aluminiumhydroxid. Er hat den Zweck, die Oberfläche zu vergrößern damit sich bei der zweiten Beschichtung eine ausreichende Menge der katalytisch aktiven Substanz (hier: Nickel in Form von Nickelnitrat-Hexahydrat (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)) ablagern kann. Die ersten Einsätze der Wabenkatalysatoren brachten aus mehreren Gründen keine durchgängigen Erfolge. Neben der schlechten Haftbarkeit der Beschichtung und der zu geringen Beladung mit katalytisch aktiver Substanz, war auch das Aktivierungsprozedere für die Katalysatoren nicht optimal. All das resultierte neben einer schlechten Performance und kurzen Lebensdauer der Katalysatoren in der Verschmutzung der Ventile der Anlage, die in einem aufwendigen Vorgang wieder gereinigt werden mussten.

### 2.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Diplomarbeit war es, einen reproduzierbaren Herstellungsprozess für die Wabenkatalysatoren zur Methanisierung von Kohlendioxid zu finden. Dieser umfasst die nass-chemischen Methoden zur Herstellung der Katalysatoren im Labor, den Einbau der Katalysatoren in einem Versuchsreaktor, die Festlegung eines optimalen Aktivierungsprozederes der Katalysatoren und abschließende Methanisierungsversuche.

### 3 Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Der katalytische Reaktionsmechanismus

„Als Katalysator bezeichnet man eine Substanz, deren Anwesenheit eine Reaktion beschleunigt, ohne dass sie selbst eine (Netto-)Reaktion eingeht. Ein Katalysator setzt die Aktivierungsenergie einer Reaktion herab, indem er einen alternativen Reaktionsweg eröffnet, der den langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der unkatalysierten Reaktion umgeht [10, S. 933] (vgl. dazu Abbildung 1).“

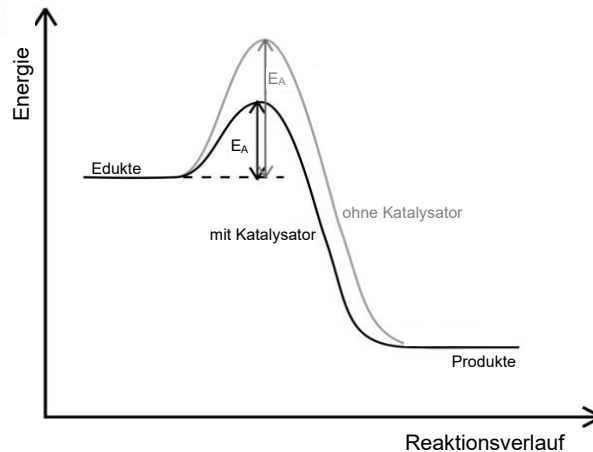


Abbildung 1: Einfluss des Katalysators auf die Aktivierungsenergie einer Reaktion [in Anlehnung an 11]

Obwohl ein Katalysator keine Nettoreaktion eingeht, heißt das nicht, dass er sich während der Reaktion nicht verändert. Der Katalysator geht mit einem Reaktand oder mehreren Reaktanden eine (chemische) Bindung ein, die nach Abschluss der Katalyse wieder zurückgebildet wird. Das bedeutet, dass der Katalysator während der chemischen Reaktion nicht nur anwesend ist, sondern auch aktiv daran teilnimmt. Betrachtet man die vollständige Reaktion, läuft eine Katalyse zyklisch ab [12].

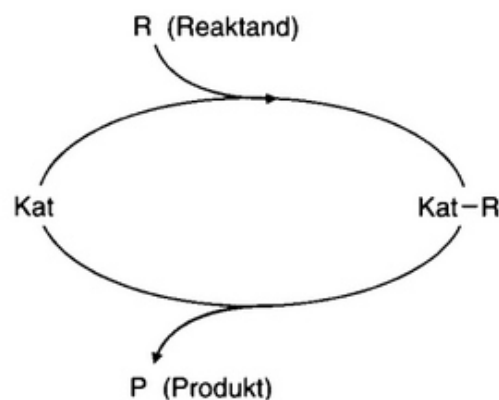


Abbildung 2: Katalytischer Kreislauf [12]

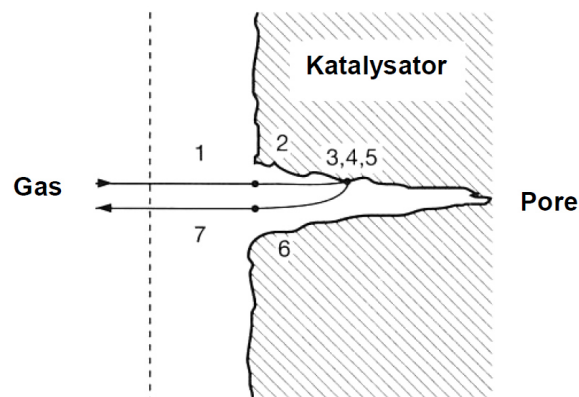
Die Eignung eines Katalysators für eine bestimmte chemische Reaktion kann durch unterschiedliche Eigenschaften bestimmt werden. Dazu zählen unter anderem die Aktivität, die Selektivität und die Stabilität des Katalysators. Die Aktivität beschreibt die Geschwindigkeit, mit der eine oder mehrere Reaktionen voranschreiten und beleuchtet den kinetischen Aspekt der Reaktion. Mit der Selektivität wird der Anteil des Edukts oder der Edukte beschrieben, der in das gewünschte Produkt umgesetzt wird. Die Stabilität eines Katalysators kann als chemische, thermische oder mechanische Stabilität verstanden werden und ist ausschlaggebend für die Lebensdauer. Sie kann durch unterschiedliche Faktoren (negativ) beeinflusst werden, dazu zählen z.B. Verkokungen, Vergiftungen oder Dekompositionen [13].

### 3.1.1 Einteilung von Katalysatoren

Katalysatoren werden in einer groben Vorauswahl in homogene (Säure-Base-Katalysatoren, Übergangsmetalle) und heterogene Katalysatoren (Schüttkatalysatoren, strukturelle Katalysatoren) eingeteilt. Dazu gibt es noch eine Mischform von heterogenisierten Homogenkatalysatoren und die Gruppe der Biokatalysatoren (Enzyme). Bei einer homogenen Katalyse befinden sich die Reaktanden und der Katalysator in derselben Phase, während bei einer heterogenen Katalyse die Reaktanden und der Katalysator in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Je nach der zu katalysierenden Reaktion eignen sich homogene oder heterogene Katalysatoren besser. Die deutlichste Unterscheidung in der Handhabbarkeit bzw. dem Verhalten zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren ist die Fähigkeit von homogenen Katalysatoren, sich gut in den Reaktanden zu verteilen. Da Katalysator und Reaktanden in derselben Phase vorliegen, ist eine Durchmischung besser, gleichmäßiger und leichter zu erzielen als bei heterogenen Katalysatoren. Heterogene Katalysatoren können jedoch leichter wieder von den Produkten abgetrennt werden, wenn die Katalyse vorbei ist. Bei homogenen Katalysatoren zählen aufgrund der guten Diffusion alle Atome als aktive Zentren, während bei heterogenen Katalysatoren nur die Atome an der Oberfläche des Katalysators als aktive Zentren für die chemische Reaktion gelten. Aufgrund der vielfältigen Einsatzgebiete von heterogenen Katalysatoren sind diese bei industriellen Anwendungen (z.B. Ammoniaksynthese, Methanolsynthese, selektive Oxidation von Propen, Olefinpolymerisation) deutlich häufiger zu finden als homogene. Neben den genannten Unterschieden gibt es noch viele weitere Eigenschaften, die bei der Wahl zwischen homogener und heterogener Katalyse ausschlaggebend sind. In Hinblick auf die chemische Methanisierung von Kohlendioxid sind folgende Unterscheidungsmerkmale für die Entscheidung zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren von Bedeutung: Heterogene Katalysatoren sind bei Temperaturen über 200 °C einsetzbar und haben eine hohe thermische Stabilität. Beide Eigenschaften sind unabdingbar für die Methanisierung [13] [14].

Für einen erfolgreichen Ablauf der gewünschten chemischen Reaktion in einem katalysatorbasierten System müssen die Kontaktzeit und -fläche zwischen dem Katalysator und den Reaktanden ausreichend groß gewählt und anhand der Prozessparameter aufeinander abgestimmt werden. Dabei spielen Adsorptions-, Desorptions- und Diffusionsprozesse eine wichtige Rolle [10]. Die heterogene Katalyse läuft in mehreren Teilschritten ab [14]:

- 1) Die Edukte diffundieren durch die Grenzschicht zwischen den Reaktanden und dem Katalysator.
- 2) Die Edukte diffundieren innerhalb einer Pore.
- 3) Es kommt zur Adsorption der Reaktanden an einem aktiven Zentrum.
- 4) Anschließend beginnt die chemische Reaktion.
- 5) Wenn diese abgeschlossen ist, werden die Produkte vom aktiven Zentrum desorbiert.
- 6) Die Produkte diffundieren aus der Pore hinaus.
- 7) Zum Schluss tritt nochmals ein Diffusionsschritt auf, bei dem die Produkte durch die Grenzschicht zwischen Katalysator und Fluid treten. Man spricht hier von einer Filmdiffusion (wie in Schritt 1).



Filmdiffusionsschicht

Abbildung 3: Teilschritte der heterogenen Katalyse [14]

### 3.1.2 Katalytische Methanisierung

Die Reaktion zur Methanisierung von Kohlendioxid (Sabatier-Reaktion) ist ein wichtiger heterogener, katalytischer Prozess. Es handelt sich um eine exotherme Reaktion, für deren vollständigen Ablauf, also die Reduzierung eines Kohlendioxid-Moleküls, die Verschiebung von 8 Elektronen notwendig ist. Diese Reaktion wird signifikant durch ihre Kinetik limitiert [10] [15].



Während der katalytischen Reaktion werden Kohlendioxid (und / oder Kohlenmonoxid) und Wasserstoff an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und reagieren zu Methan. Die Beschaffenheit der Oberfläche des Katalysators hat großen Einfluss auf die Qualität der Interaktion der Reaktanten. Eine große Anzahl an sogenannten Fehlstellen führt zu unebeneren Oberflächen, die wiederum die Anzahl der Kontakte zwischen den Gasmolekülen und der Katalysatoroberfläche und damit auch die wirkenden zwischenmolekularen Kräfte steigert [10].

Vor allem der Adsorptionsschritt des Kohlendioxidmoleküls (oder Kohlenmonoxidmoleküls) an der Katalysatoroberfläche ist entscheidend. Die Anwesenheit einer großen Menge an adsorbierten Kohlendioxidmolekülen an der Katalysatoroberfläche hat einen positiven Einfluss auf die Geschwindigkeit der Methanisierung. Als Nebenprodukt entsteht bei der sogenannten „reverse water gas shift“-Reaktion (RWGS) bei über 200 °C Kohlenmonoxid, das sukzessive ebenfalls zu Methan umgesetzt wird [2] [6] [8].



Im Gegensatz zur Sabatier-Reaktion ist die RWGS-Reaktion endotherm und läuft somit bevorzugt bei höheren Temperaturen ab. Das dabei entstehende Kohlenmonoxid wird in einem weiteren Schritt ebenfalls methanisiert [6]:



Mehrere Studien erwähnen, dass zwischen dem Trägermaterial (Washcoat) und der katalytisch aktiven Spezies (hier: Nickel) eine Elektronen-Interaktion stattfindet, dabei kann es zu einem gesteigerten partiellen Elektronentransfer zwischen dem Oxid und dem aktiven Metall kommen. Dadurch befindet sich das Metall in einem elektronenreichen Zustand und die Elektronendonation vom Metall in ein antibindendes  $\pi$ -Orbital von CO, das am Metall absorbiert ist, kann erhöht werden. Die Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff wird verstärkt, währenddessen die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom von CO geschwächt und die Methanisierung erleichtert wird. Im umgekehrten Fall, wenn vermehrt Elektronen vom Metall auf die Trägersubstanz wechseln, wird eine Abnahme der CO-Adsorption erwartet, da die Bindung zwischen Metall und Kohlenstoffatom schwächer ausgeprägt ist [6].

Die Reduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanisierung. Die endotherme RWGS-Reaktion läuft thermodynamisch und kinetisch bevorzugt bei höheren Temperaturen ab. Die sukzessive Methanisierung von Kohlenmonoxid ist jedoch exotherm und führt daher bei niedrigeren Temperaturen zu einer höheren Methanselektivität. Somit ist es zielführend, die Reaktionsrate der RWGS-Reaktion bei niedrigen Temperaturen zu erhöhen [8]. Die selektive CO-Methanisierung ist wie die CO<sub>2</sub>-Methanisierung eine struktursensible Reaktion, bei der die Aktivität von mehreren Faktoren abhängt. Die Art und Menge der gebildeten Kohlenstoffspezies während der Methanisierung sind von den Reaktionsbedingungen, der Oberflächentextur und der Partikelgröße des Metalls bzw. der Metall-Träger-Interaktionen abhängig [1] [18].

## 3.2 Keramische Wabenkörper

In dieser Arbeit werden strukturelle, keramische Wabenkatalysatoren (auch Monolithkatalysatoren genannt) näher behandelt. Dieser Typ von Katalysator findet schon in unzähligen Applikationen Anwendung, wie z.B. in Abgassystemen für die Automobilindustrie und zeichnet sich durch mehrere Vorteile aus [7] [19] [20] [21]:



- große geometrische Oberfläche,
- geringer Druckverlust,
- hohe Durchflussraten,
- effizienter Massen- und Wärmetransport,
- gute Wärmeleitfähigkeit
- und große thermische und mechanische Stabilität (bis zu 1.400 °C).

Die Wahl des Katalysatorausgangsmaterials ist von den Betriebs- bzw. Reaktionsbedingungen abhängig. Oft wird aufgrund der effektiven Kombination von Eigenschaften das keramische Cordierit ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) eingesetzt. Da Cordierit selbst eine kleine spezifische Oberfläche aufweist, ist es notwendig eine Zwischenschicht (den sogenannten „Washcoat“) aufzubringen, die der katalytisch aktiven Substanz genügend Oberfläche zum Haften bietet. Die Aufbringung des Washcoats kann mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt werden (vgl. dazu Kapitel 3.3). Die große Porosität und geeignete Porengrößenverteilung des Cordierits erleichtern die Beschichtung mit dem Washcoat und gewährleisten eine gute Haftbarkeit [20] [21].

Eine weitere Eigenschaft mit der Wabenkatalysatoren charakterisiert werden können, ist ihre Zelldichte, die in cpsi („cells per square inch“) angegeben wird. In mehreren Untersuchungen wurde die katalytische Aktivität in Abhängigkeit der Zelldichte untersucht. Dabei ergab sich, dass ein Katalysator mit 200 cpsi aktiver ist als einer mit einer Zelldichte von 100 cpsi (um bis zu 10 %). Darüber hinaus hat auch die Anordnung der Kanäle Einfluss auf die katalytische Aktivität. Wird ein Wabenkatalysator z.B. in mehrere Teile geschnitten und diese im Reaktor so angeordnet, dass die Kanäle nicht kongruent übereinander liegen, ist die Produktausbeute deutlich größer (bis zu 10 % bei einer Arbeitstemperatur von 250 bis 350 °C). Eine solche Anordnung wird als „stack-type“ bezeichnet. Der Grund hierfür liegt in der Verlängerung der Kontaktzeit zwischen dem Eduktgas und der katalytisch aktiven Substanz und der daraus folgenden Verbesserung des Massen- und Wärmetransports innerhalb des Wabenkörpers. Im Vergleich zu Schüttkatalysatoren zeigt der Wabenkatalysator auch bei hohen Durchflussraten eine nahezu konstante Performance [2].

### 3.3 Herstellungsmethoden von Katalysatoren

Der Aufbau eines Nickel-Katalysators sieht im Allgemeinen wie folgt aus: Auf das Ausgangsmaterial des strukturellen Katalysators oder der Schüttkatalysatorkugeln wird der poröse Washcoat aufgebracht. Er hat die Aufgabe, die Oberfläche für die katalytisch aktive Substanz, die in einer zweiten Schicht aufgebracht wird, zu vergrößern [20]. Neben diesem zweistufigen Prozess gibt es mittlerweile auch Methoden, die den Washcoat und die katalytisch aktive Substanz gleichzeitig aufbringen [22].

Die Beschichtung selbst wird häufig durch Imprägnierung aufgetragen. Die Imprägnierung zählt zu den nass-chemischen Methoden, bei der die strukturellen Katalysatoren oder die Kugeln des Schüttkatalysators in sogenannte Pulver-Slurries oder Sols getaucht werden (dieser Vorgang wird auch als „dip coating“ bezeichnet), um den Washcoat aufzutragen. Der

Unterschied zwischen Pulver-Slurries und Sols ist der Feststoffgehalt, der bei Sols deutlich niedriger ist. Bei dieser Methode können weitere Komponenten zur Manipulation der Slurry- oder Soleigenschaften (z.B. Bindemittel zur Veränderung der Viskosität) kontrolliert und einfach eingebracht werden. Während des Tauchvorgangs lagert sich der Washcoat an der Oberfläche ab. Anschließend wird der beschichtete Katalysator getrocknet und kalziniert. Die Kalzinierung bezeichnet eine Wärmebehandlung, in diesem Fall die Erwärmung des mit Washcoat beschichteten Grundmaterials auf mehrere hundert Grad Celsius. Im Vergleich zu Slurries treten die größten Herausforderungen bei der Imprägnierung mit einem Sol bei den Bearbeitungsschritten nach der Imprägnierung, also bei der Trocknung und Kalzinierung, auf. Das hängt mit dem vergleichsweise hohen Wassergehalt des Sols zusammen. Das vorhandene Wasser verdampft durch die Wärmeeinwirkung und es kommt somit zu einer Veränderung der Struktur, die in weiterer Folge zur Rissbildung führen kann. Meist bestehen Slurries und Sols aus Metall-Vorstufen (z.B.  $\text{AlO}(\text{OH})$ ), die erst nach der Kalzinierung in der gewünschten Form vorliegen (z.B.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (vgl. dazu Kapitel 3.4.1 und 3.4.2). Die Aufbringung der katalytisch aktiven Substanz geschieht in einem zweiten Tauchvorgang [21] [23] [9].

Unterschiede in der nass-chemischen Fertigung der Katalysatoren gibt es vor allem in der Herstellung der benötigten Pulver für den Slurry bzw. das Sol. Diese können z.B. durch Kopräzipitation oder durch die Methode der „solution combustion synthesis“ (im Folgenden abgekürzt mit SCS-Methode) erzeugt werden. Die Herstellungsmethode hat einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Katalysators [1] [4] [18].

Bei der Kopräzipitation wird der Ausgangsstoff in Lösung gebracht und mithilfe eines Fällungsmittels bildet sich ein Niederschlag, der abgefiltert und getrocknet wird. Dieses Pulver bildet die Basis für die Herstellung eines Slurries / Sols. Mit dieser Methode kann entweder das Pulver für den Washcoat oder auch ein Pulver hergestellt werden, das aus Washcoat und katalytisch aktiver Substanz besteht. Somit ist es möglich, die Beschichtung in einem Tauchvorgang durchzuführen. Als Fällungsmittel wird häufig Natriumcarbonatlösung ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) oder Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ) verwendet [5] [22].

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der benötigten Pulver für den Slurry bzw. das Sol ist die „self-propagating high temperature synthesis“ (SHS), die sich durch ihre Einfachheit und Kosten- und Zeiteffektivität auszeichnet. Diese Methode zieht einen Vorteil aus einer exothermen, normalerweise sehr schnell ablaufenden und sich selbst erhaltenden chemischen Reaktion. Eine der SHS zugehörige Methode ist die „solution combustion synthesis“ (SCS), bei der eine gesättigte, wässrige Lösung des gewünschten Metallsalzes und eines passenden organischen Treibstoffes (z.B. Urea) als Reduktionspartner entzündet und in einer selbsterhaltenden und schnellen Reaktion verbrannt wird, woraus im Normalfall ein nanokristallines oxidisches Material / Pulver entsteht. Das finale Produkt eines verbrennungsbasierten Ansatzes kann eine große Anzahl an strukturellen Defekten enthalten, die sich als aktive Zentren positiv auf den Ablauf der Katalyse auswirken können. Eine Haupteigenschaft solcher Methoden ist die teilweise oder vollständige Elimination einer externen Energieversorgung [18] [9].

In dieser Arbeit werden die Wabenkatalysatoren mit der Imprägnierungsmethode beschichtet. Das verwendete Pulver für den Slurry ist ein kommerzielles Böhmitpulver („Disperal P2“) der Firma Sasol Germany GmbH und die katalytisch aktive Substanz wird in Form von Nickelnitrat-Hexahydrat (Carl Roth, Reinheit 5N) aufgebracht (detailliertere Ausführungen dazu sind in Kapitel 5 zu finden).

### 3.4 Beschichtungsmaterialien

Je nach Anwendung eignen sich unterschiedliche Materialien für den Washcoat oder als katalytisch aktive Substanz. In mehreren Studien wurde gezeigt, dass neben der Art der Herstellung, die Auswahl bzw. Kombination des Trägermaterials / des Washcoats und der katalytisch aktiven Substanz einen deutlichen Einfluss auf die Performance des Katalysators hat [2] [17]. In den folgenden Kapiteln werden Aluminium- und Ceroxid als Träger- bzw. Washcoat-Materialien und Nickel als katalytisch aktive Substanz thematisiert, da die hergestellten Katalysatoren im Rahmen der Diplomarbeit mit diesen Materialien beschichtet wurden (vgl. dazu Kapitel 5).

#### 3.4.1 Trägermaterial / Washcoat

Für die Auswahl des passenden Trägermaterials müssen physikalische und chemische Aspekte berücksichtigt werden. Zu den physikalischen Aspekten zählen u.a. die spezifische Oberfläche, die Porosität, die Partikelgröße und -form sowie die mechanische und thermische Stabilität, während die chemischen Aspekte die spezifische Aktivität, die Interaktion mit aktiven Komponenten oder die Katalysatordeaktivierung umfassen [13].

Der auf den Wabenkörper aufgetragene Washcoat hat die Aufgabe, für eine stabile und große (innere) Oberfläche mit einer angemessenen Porenstruktur zu sorgen, an der das katalytisch aktive Material besser haften kann als an der Oberfläche des keramischen Wabenkörpers. Eine große innere Oberfläche bedeutet gleichzeitig eine große (katalytisch) aktive Oberfläche. Zusätzlich wird die katalytisch aktive Substanz durch das Trägermaterial stabilisiert und verteilt sich homogen auf dem Washcoat. Bei Hochtemperaturanwendungen erfüllt der Washcoat eine weitere Aufgabe, indem er die thermische Stabilität verbessert. Die Trägersubstanzen können, je nach Einsatzzweck, variieren. So werden z.B. für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung unterschiedliche Metalloxide, angefangen von Aluminium- oder Titanoxid bis hin zu Zirkonium- oder Ceroxid eingesetzt [14] [19] [24].

Normalerweise wird der Washcoat nach Aufbringung auf den Wabenkörper getrocknet und anschließend kalziniert, um seine Adhäsion am Wabenkörper zu verbessern. Meistens ist mehr als ein Beschichtungsvorgang notwendig, um eine ausreichende Menge an Washcoat auf dem Wabenkörper abzuschneiden. Dabei wird das Ziel verfolgt, einen homogenen Washcoat mit möglichst wenigen Beschichtungsvorgängen zu erzeugen. Damit das funktioniert, müssen mehrere Parameter präzise eingestellt und aufeinander abgestimmt werden (vgl. dazu Kapitel 3.5) [20] [25].

### 3.4.1.1 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid tritt in vielen unterschiedlichen Modifikationen auf, wobei in der Methanisierung besonders häufig  $\gamma$ -Aluminiumoxid ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Washcoat-Material eingesetzt wird. Neben seiner großen spezifischen Oberfläche ist es thermisch stabil und eignet sich auch für Hochtemperaturanwendungen.  $\gamma$ -Aluminiumoxid weist eine spezifische Oberfläche von 160 bis 250  $\text{m}^2/\text{g}$  und einen mittleren Porenradius von 2 bis 4 nm auf. Als Ausgangsprodukt wird häufig der der Familie der Aluminiamaquoxide zugehörige, orthorhombische Böhmit ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) verwendet, welcher sich bei anschließender Kalzinierung bei ca. 450 °C zum gewünschten  $\gamma$ -Aluminiumoxid umsetzt. Böhmit weist eine oktaedrische, schichtartige, durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Gitterstruktur auf. Nach der Kalzinierung liegt das  $\gamma$ -Aluminiumoxid in einer sogenannten defekten Spinell-Struktur vor. Bei einer normalen Spinell-Struktur handelt es sich um eine kubisch dichteste Packung von Sauerstoff-Ionen ( $\text{O}^{2-}$ ), deren Tetraederlücken zu einem Achtel von zweifach positiv geladenen Ionen (z.B.  $\text{Mg}^{2+}$ ) und Oktaederlücken zur Hälfte mit dreifach positiv geladenen Ionen (z.B.  $\text{Al}^{3+}$ ) besetzt sind. Da die Besetzung der Lücken bei  $\gamma$ -Aluminiumoxid von der Norm abweicht, handelt es sich um eine defekte Spinell-Struktur. Durch das Mahlen von Böhmit werden Partikelgröße, innere Oberfläche, Porosität oder Kristallinität beeinflusst, wodurch auch die Eigenschaften des bei der Kalzinierung entstehenden  $\gamma$ -Aluminiumoxids modifiziert werden [4] [24] [25] [26] [27] [28] [29].

### 3.4.1.2 Ceroxid

Neben Aluminium findet auch Cer, ein Metall der seltenen Erden, immer öfter Anwendung in der Katalysatorherstellung. Dabei kann das Metall als Trägermaterial oder als Dotierung des katalytisch aktiven Materials eingesetzt werden. Für die Anwendung als Washcoat-Material spricht vor allem seine große spezifische Oberfläche [16].

Des Weiteren zeichnet sich Cer (v.a. in Kombination mit Zirkonium) durch eine starke Redoxfähigkeit aus, besonders die Reduktion von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  geht sehr schnell vonstatten, wodurch sich Sauerstofffreizellen bilden können. Durch die hohe Anzahl dieser Sauerstofffreizellen, die gleichbedeutend mit Gitterdefekten sind, kann Cer eine große Menge an aktiven Stellen für die Gas-Feststoff-Katalyse zur Verfügung stellen, die zu einer erhöhten katalytischen Aktivität führen. Dieses Phänomen kann durch das starke und schwache Säure-Basen-Konzept erklärt werden. Das gebildete  $\text{Ce}^{3+}$  ist stark sauer und tritt in Interaktion mit dem (stark basischen) Sauerstoffatom des chemisorbierten Moleküls. Diese Interaktion schwächt die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom und erlaubt die Bildung von oberflächennahem Kohlenstoff, der leicht zu Methan hydriert werden kann [4] [16] [23] [30].

Aufgrund der starken Basizität von Ceroxid wird die  $\text{CO}_2$ -Adsorption und Chemisorption an der Oberfläche erhöht [16]. Ceroxid steigert die Dispersion des katalytisch aktiven Metalls [5] und damit auch die katalytische Aktivität, da eine höhere Dispersion zu kleineren und einer größeren Anzahl an Kristallen führt, was mit einer höheren Zahl an aktiven Zentren einher-

geht [15]. Die Fähigkeit von Ceroxid große Mengen an Sauerstoff reversibel zu speichern oder freizusetzen, trägt dazu bei, Sintereffekte zu verhindern [7] [15].

Nicht nur als alleiniger Träger, sondern auch in Kombination mit z.B. einer  $\gamma$ -Aluminium-Matrix bringt der Einsatz von Cer gewisse Vorteile, wie die Erhöhung der thermischen Stabilität (auch in Hinblick auf Sintereffekte) [15] [31]. Wenn Ni /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit Ceroxid dotiert werden, zeigt sich eine Steigerung in der Aktivität der Methanisierung. Die optimale Doping-Konzentration liegt im niedrigen einstelligen Prozentbereich (zwischen ca. 1 w% und 2 w%  $\text{CeO}_2$ ). Durch den Zusatz von Ceroxid wird die Reaktionstemperatur gesenkt und die Ausbeute und Reduzierbarkeit verbessert. Dieser Effekt kann auf die Interaktionen zwischen den Elektronen zurückgeführt werden, die der Dotierstoff Cer mit den aktiven Zentren unter reduzierenden Bedingungen ermöglicht. Außerdem verändert Cer die Eigenschaften von Nickel durch starke Interaktionen zwischen Metall und Trägersubstanz („strong metal-support interactions“ - SMSI). Die mit Ceroxid verbundenen Nickel-Spezies (hauptsächlich Nickeloxid) können dadurch leichter reduziert werden als  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Spezies, die sich vorwiegend ohne die Anwesenheit von Ceroxid bilden [15] [18] [22] [32].

### 3.4.2 Nickel als katalytisch aktive Substanz

Als katalytisch aktive Substanzen für die  $\text{CO}_2$ -Methanisierung kommen unterschiedliche (Edel-)Metalle in Frage, z.B. Ruthenium, Rhodium oder Platin. Wobei der Einsatz von einigen Edelmetallen aufgrund ihrer hohen Kosten nicht wirtschaftlich ist [3] [4]. Neben Edelmetallen ist vor allem das Übergangsmaterial Nickel aufgrund seiner relativ hohen katalytischen Aktivität, niedrigen Kosten und guten Verfügbarkeit eine attraktive Option für die Katalysatoren in der Methanisierung [2] [15] [17] [20]. Nickel eignet sich nicht nur für die  $\text{CO}_2$ -, sondern auch für die CO-Methanisierung als katalytisch aktive Substanz. Experimente mit mehreren Herstellungsmethoden haben gezeigt, dass Nickel-Cerium-Katalysatoren (mit einer Nickel-Beladung von 10 w%), die mit der Imprägnierungs-Methode hergestellt wurden, sehr aktiv sind [17]. Zu den Nachteilen von Ni-Katalysatoren zählen ihre Luftentzündlichkeit, die lange Vorbehandlung in reduzierender Atmosphäre, der schnelle Aktivitätsverlust bei Kontakt mit Luft, die starke Kohlenstoffdeposition und die niedrige Stabilität bei einer hohen Reaktionstemperatur [1] [15] [17] [22].

## 3.5 Zusammenhänge zwischen den Herstellungsparametern und den Eigenschaften von Katalysatoren

### 3.5.1 Vorbehandlung der Waben

Eine thermische Vorbehandlung der keramischen Wabenkörper verbessert die Haftbarkeit des Washcoats. Durch die Kalzinierung wird die Oberfläche gesäubert, wodurch Hohlräume bzw. Löcher oder Unebenheiten freigelegt werden, an denen sich der Washcoat gut anlegen kann [20]. Je nach Material der Wabenkörper (Keramik, Metall) könnten auch weitere Vorbehandlungsschritte, wie z.B. die Reinigung mit Aceton angedacht werden.

### 3.5.2 Mechanismen zur Ausbildung des Washcoats

Die Bildung des Washcoats auf der Wabenoberfläche basiert mehr auf mechanischen Vorgängen, dem Auftreten von starken Oberflächenkräften zwischen den Partikeln des Washcoats und den Unregelmäßigkeiten der Oberfläche des Wabenkörpers als auf chemischen Reaktionen oder Affinitäten [20] [25]. Daraus lässt sich schließen, dass diese Mechanismen für unterschiedliche Zusammensetzungen des Washcoats und / oder Substrat-Washcoat-Materialkombination ähnlich funktionieren.

Eine der größten Herausforderungen, die sich bei der Bildung eines qualitativ hochwertigen Washcoats auf dem keramischen Wabenkörper ergibt, sind die unterschiedlichen Porendurchmesser des Cordierits und der Partikel des Washcoats. Dabei sind die Poren von Cordierit deutlich größer als die der abgelagerten Partikel [21].

Wenn der Washcoat-Slurry bzw. das Washcoat-Sol mit der trockenen Oberfläche des Wabenkörpers in Berührung kommt, wird das enthaltene Wasser aufgrund kapillarer Saugkräfte in die Wabe hineingezogen. Es kommt zu einem Filtrationsprozess und an der Oberfläche bildet sich ein Filterkuchen aus abgelagerten Partikeln. Ist der Feststoffgehalt des Washcoats zu gering, beginnt die Filtration mit der Verstopfung der an der Oberfläche liegenden Poren. Der Wabenkörper sättigt sich rasch, der kapillare Druckunterschied sinkt so schnell, dass keine Kuchenfiltration stattfinden kann und es bildet sich keine ausgeprägte Washcoat-Schicht. Bei höheren Feststoffanteilen beginnt die Filtration sofort und die Bildung eines oberflächlichen Filtrationskuchens startet. Übersteigt der Feststoffanteil einen kritischen Wert, bildet sich ein Gel, das sich an der Wabenoberfläche aufbaut, wodurch der Filtrationswiderstand ansteigt. Ist dieser zu groß, kommt die Filtration ebenfalls zum Erliegen [21]. Mithilfe des „slip-casting-Modells“ kann die Dicke der abgelagerten Schicht berechnet werden [33]:

$$D = \sqrt{\frac{2 \cdot K \cdot \Delta p}{\eta \cdot \alpha}} \quad \text{Formel (1)}$$

Wobei D die Dicke der Schicht, K die Permeabilitätskonstante der Schicht,  $\Delta p$  den Druckverlust durch die Schicht,  $\eta$  die Viskosität und  $\alpha$  das Verhältnis der Dicken des gesättigten Grundmaterials und der Schichtdicke inkl. einem Korrekturfaktor bzgl. der nichtporösen Oberfläche angibt [33].

Neben dem oben angeführten Mechanismus tritt bei der Beschichtung ein weiterer Effekt auf, der vor allem für hochviskose Materialien bestimmend ist: Ein Teil des Washcoat-Materials klebt als dünner Film auf der Oberfläche der Wabe fest – er bildet einen Teil der Gesamtbeschichtung. Während des Trocknungsprozesses konzentriert sich dieser in Form von festen Partikeln auf. Die Dicke dieses (Teil-)Films ist direkt proportional zur Wurzel der Viskosität und Tauchgeschwindigkeit und somit bei hochviskosen Materialien durch diesen adhäsiven Prozess bestimmt. Bei Washcoat-Slurrys mit niedriger Viskosität ist dieser Anteil der Beschichtung vernachlässigbar gering und die Menge der Beladung wird ausschließlich durch die kapillare Filtration bestimmt. Je kleiner die abgelagerten Partikel sind, desto dichter

können sie sich an die Wabenoberfläche packen, woraus sich schon bei dünnen Schichten ein großer Filtrationswiderstand ergibt, der dazu führt, dass der Filtrationsprozess zum Erliegen kommt [21].

### 3.5.3 Eigenschaften des Washcoat(-Slurry)s

Die Herstellung und Einstellung von unterschiedlichen Eigenschaften der Washcoat-Slurrys und -Sols zur Imprägnierung der Katalysatoren haben großen Einfluss auf die Qualität der Beschichtung [25] – in den nächsten Kapiteln wird auf deren Einfluss eingegangen.

#### 3.5.3.1 pH-Wert und Stabilität

Der natürliche pH-Wert von Slurrys aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) liegt bei ungefähr 9 und ist somit basisch. In diesem Bereich ist jedoch die Dispersion des Slurrys auf der Wabe nicht besonders gut, die Slurrys sind instabil und die Feststoffanteile darin setzen sich schnell [24]. Die Qualität der Dispersion kann anhand des Zeta-Potentials bestimmt werden. Das Zeta-Potential ist ein elektrisches Potential und beschreibt die Stärke der Dispersion zwischen der stationären Schicht eines Partikels und dem Dispersionsmedium. Hohe Werte deuten auf eine große Stabilität hin, während niedrige Werte eine geringe Stabilität und die Tendenz zur Partikelagglomeration anzeigen. Ein hohes Zeta-Potential tritt z.B. bei Yttrium-Zirkonium-Slurrys – als Indiz für eine gute Dispersion – in einem stark sauren ( $< 3,5$ ) oder stark basischen ( $> 9,5$ ) Bereich und bei  $\gamma$ -Aluminium-Slurrys bei pH-Werten kleiner als 5 oder größer als 9 auf. Der pH-Wert eines Slurrys kann neben Säuren (z.B.  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$ ) und Basen (z.B.  $\text{NaOH}$ ) mithilfe von Entflockungsmitteln beeinflusst werden. Durch die Zugabe des Entflockungsmittels wird der isoelektrische Punkt in Richtung niedrigerer pH-Werte verschoben, wodurch sich der pH-Bereich verbreitert, in dem das Zeta-Potential hoch ist (vgl. dazu Abbildung 4) [24] [25].

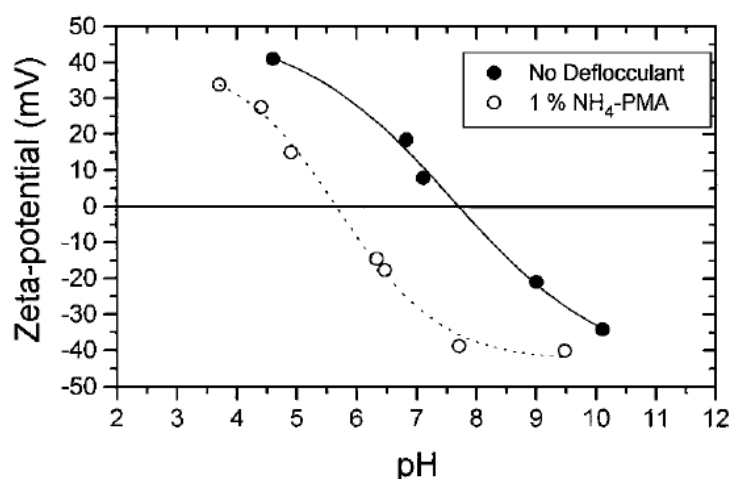


Abbildung 4: Zusammenhang zwischen dem Zeta-Potential des Aluminiumoxid-Slurrys und dem pH-Wert [24]

### 3.5.3.2 Viskosität

Die Slurry- bzw. Sol-Viskosität ist eine der wichtigsten Eigenschaften für die Menge an abgelagertem Washcoat, dessen Qualität, Homogenität und Reproduzierbarkeit. Diese Eigenschaft hängt mit dem Feststoffanteil, der Korngrößenverteilung, dem pH-Wert des Slurrys und dem Einsatz von Zusätzen zusammen. Dabei ist noch zu erwähnen, dass in der Literatur ähnliche Beobachtungen bei vergleichbaren Eigenschaften für unterschiedliche Slurrys bzw. Sols (z.B.  $\gamma$ -Aluminium, Yttrium-Zirkonium, Ceriumoxid) gemacht wurden. Viskositätsbeeinflussende Zusätze sind z.B. Säuren (z.B. HCl), organische Polyelektrolyte (z.B. Ammonium-Poly-Methylacrylat (NH<sub>4</sub>-PMA)) oder Polyvinylalkohole (PVA) [21] [25].

Bei niedrigen pH-Werten sind die Slurrys bzw. Sols durch eine niedrige Viskosität gekennzeichnet und verhalten sich wie Newton'sche Fluide, weisen also ein linear viskoses Fließverhalten auf und die Schergeschwindigkeit ist proportional zur Scherspannung. Selbst bei variierenden Feststoffgehalten treten keine Veränderungen hinsichtlich der Viskosität auf. Mit steigendem pH-Wert steigt auch die Viskosität, und zwar sprunghaft (hier hat auch ein variierender Feststoffgehalt Einfluss auf die Viskosität), an. Der Slurry weist nun ein pseudoelastisches Verhalten auf. Bei noch höheren pH-Werten wird wieder ein Newton'sches Verhalten beobachtet (vgl. dazu Abbildung 5).

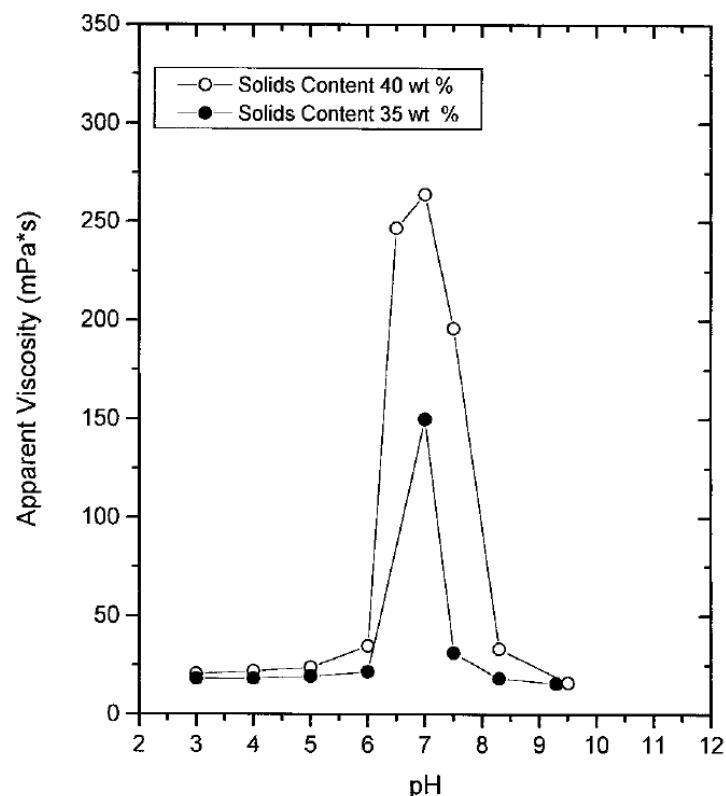


Abbildung 5: Slurryviskosität in Abhängigkeit des pH-Werts und dem Feststoffanteil [25]

Die Abhängigkeit der Slurry-Viskosität vom pH-Wert hat einen direkten Effekt auf die erreichbare Beladung (vgl. dazu Abbildung 6). Für einen Slurry mit einem bestimmten Feststoffan-



teil erreicht die Beladung ein Maximum in dem pH-Bereich, in dem die Viskosität ihr Maximum erreicht. Die Beladung sinkt mit der Viskosität [25].

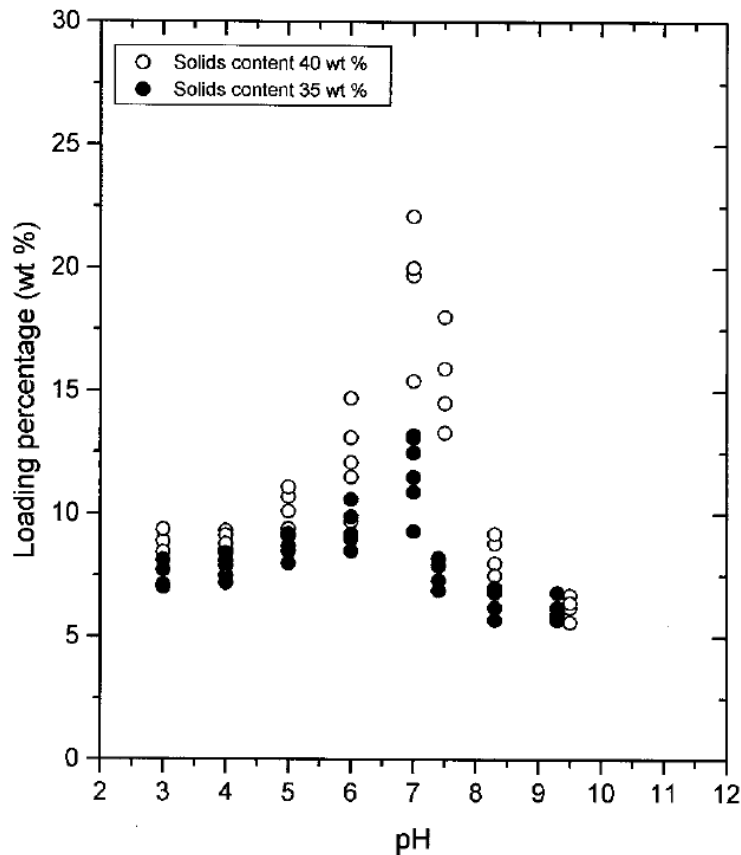


Abbildung 6: Einfluss des pH-Werts auf die Beladung [25]

Die Zugabe von Entflockungsmittel (z.B.  $\text{NH}_4\text{-PMA}$ ) setzt die Viskosität in Slurrys herab, macht sie leichter handhabbar (v.a. bei hohen Feststoffanteilen) und die Ergebnisse reproduzierbarer. Jedoch nimmt auch die mögliche Beladung pro Imprägnierung ab. Wenn der Slurry sehr dickflüssig wird (hohe Viskosität), ist die Beladung mehr oder weniger zufällig und nachfolgende Imprägnierungen führen zu einer größeren relativen Beladung als die erste. Umgekehrt verhält es sich bei niedriger Viskosität, hier ist die Reproduzierbarkeit hoch und man erreicht mit der ersten Imprägnierung den größten relativen Anteil. Bei niedrigen Feststoffanteilen wird die Viskosität mithilfe von z.B. Entflockungsmitteln wie  $\text{NH}_4\text{-PMA}$  nur gering beeinflusst. Erst mit steigendem Feststoffanteil kann der positive Effekt auf die Herabsetzung der Slurryviskosität deutlich beobachtet werden [7] [24] [25].

Sols / Slurrys mit einer geringen Viskosität tendieren dazu, in die Porenstruktur hinein zu diffundieren, anstatt eine homogene Schicht an der Oberfläche zu bilden. Die komplexe Geometrie der Wabe kombiniert mit der deutlichen Diskrepanz zwischen der Porengröße der Wabe und den Washcoat-Partikeln machen die Ablagerung eines dicken, homogenen Washcoats zu einer Herausforderung. Hier ist der Einsatz eines (PVA-)Binders sinnvoll, um die Viskosität zu erhöhen. Des Weiteren kann es aufgrund des hohen Wassergehalts während dem Trocknungs- und Kalzinierungsprozess zu Schrumpfungsprozessen und exzessi-

ver Rissbildung kommen. Durch eine Anpassung der Viskosität wird das Eindringen der Partikel in die Wabe verhindert und sie formieren sich stattdessen an der Oberfläche zu einer gleichmäßigen Schicht. Neben dem Einsatz von Polyvinylalkoholen kann die Viskosität mit einer kontrollierten Verdampfung erhöht werden. Die obere Grenze der Konzentration liegt bei 45 w% des ursprünglichen Gewichts. Über diesen Punkt hinaus wird das Sol / der Slurry für eine homogene Beschichtung zu dickflüssig. Der alleinige Einsatz des Binders (bis 20 w%) führt nur zu einer unzureichenden Erhöhung der Viskosität. Deshalb ist die Konzentration durch Verdampfung notwendig, um die Viskosität deutlich zu erhöhen (bis zu einer Aufkonzentrierung von 40 w% kann beobachtet werden, dass bei steigender Viskosität auch die Beladung (und die Dicke der Beschichtung) steigt). Sols / Slurrys mit einer zu hohen Viskosität führen vermehrt zu Rissen im Washcoat. Das kann verhindert werden, in dem die Dicke des Washcoats dünn gehalten wird ( $< 10 \mu\text{m}$ ). Ab einer gewissen Viskositätsgrenze erreicht die aufgebrauchte Menge an Washcoat einen Plateauwert und die Werte des aufgebrauchten Washcoats weisen eine größere Streuung auf. Das heißt, ein sehr zähes Sol / sehr zäher Slurry führt zu einer unregelmäßigen Beschichtung [21] [23].

Für Slurrys aus sehr feinen Partikeln (90 % aller Partikel  $< 2 \mu\text{m}$ ) gilt folgender Zusammenhang zwischen Viskosität und Beladung: Im Bereich bis ca. 50 mPas kann eine Beladung von 5 bis 7 w% gut reproduziert werden. Im mittleren Viskositätsbereich von 50 bis 200 mPas sind Beladungen zwischen 10 und 20 w% möglich, die ebenfalls gut reproduzierbar sind (außer im Bereich von 200 mPas). Der obere Bereich ab 200 mPas zeichnet sich durch eine hohe Beladung aber schlechte Reproduzierbarkeit aus. Generell folgt der Viskositätstrend für feine Slurrys einer degressiven Funktion. Für gröbere Slurrys (90 % aller Partikel  $< 6 \mu\text{m}$ ) gilt ein simplerer Zusammenhang: Die Beladung steht in direkt proportionalem Zusammenhang mit der Viskosität [24] (vgl. dazu Abbildung 7). Außerdem wird in Abbildung 7 deutlich, dass gröbere Slurrys eine niedrigere maximale Viskosität (ca. 150 mPas) aufweisen als feinere (ca. 400 mPas).

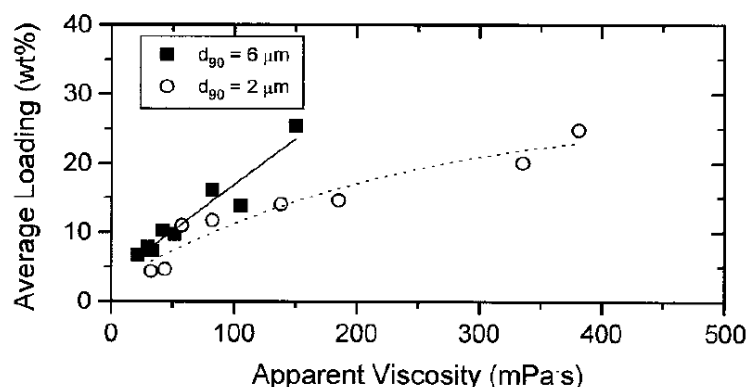


Abbildung 7: durchschnittliche Beladung in Abhängigkeit der Viskosität für unterschiedliche Korngrößenverteilungen [24]

### 3.5.3.3 Feststoffgehalt

Die Auswirkung des Feststoffgehalts auf die Menge bzw. Qualität des Washcoats kann nicht als alleinstehendes Merkmal betrachtet werden, sondern nur in Kombination mit dem pH-Wert und der Viskosität. Für eine angemessene Beladung pro Imprägnierung und der damit einhergehenden Reduzierung der Anzahl der Imprägnierungsvorgänge ist eine bestimmte Menge an Feststoffen im Slurry bzw. Sol notwendig. Je höher der Feststoffanteil ist, v.a. in Kombination mit sehr feinen Partikeln, desto größer wird die Viskosität. Grund dafür sind die geringeren Abstände zwischen den Partikeln, die in größeren Anziehungskräften und einer herabgesetzten Fließfähigkeit resultieren. Eine zu große Viskosität wirkt sich negativ auf die Homogenität und Reproduzierbarkeit aus, da die Beschichtung mehr oder weniger zufällig und nicht homogen verteilt geschieht. Um dem entgegenzuwirken können organische Polyelektrolyte eingesetzt werden, die die Viskosität wieder herabsetzen. Dadurch ist es möglich, mit Slurries aus sehr feinen Partikeln zu arbeiten, die einen hohen Feststoffanteil aufweisen (bis zu 40 w%) und hohe Beladungen (bis zu 15 w%) erzielen. Vor allem bei einem Feststoffanteil von mehr als 40 w% steigt die Viskosität deutlich an [24] [25]. Im Zusammenhang mit einem zu niedrigen Feststoffanteil tritt nicht nur der negative Aspekt einer zu geringen Beladung, sondern auch die steigende Tendenz zur Rissbildung oder des Abblätterns auf [23].

Bei einem Feststoffgehalt von 30 w% ergeben sich Beladungen von 5 bis 7 w% pro Imprägnierungsvorgang, größtenteils unabhängig von der Partikelgröße des Feststoffs und dem Einsatz von Additiven, wie z.B. Entflockungsmittel. Eine gewünschte Gesamtbeladung mit einem  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Washcoat von 20 w% wird in den meisten Fällen durch eine dreimalige Imprägnierung erreicht [24]. Bei der Verwendung eines Ceroxid-Aluminiumoxidslurries sollte für ein gutes Ergebnis der Feststoffanteil bei ca. 30 w% und der pH-Wert zwischen 2 und 5 liegen (mit dem ersten Tauchvorgang können zwischen 8 und 12 w% aufgebracht werden) [20]. Im speziellen Fall von mit Yttrium stabilisierten Zirkonium-Slurries ergibt sich eine Beladung von 4 w% bei einem Feststoffanteil von 20 w% und bis zu 10 w% bei einem Feststoffanteil von 40 w%. Noch bessere Resultate konnten mit der Zugabe einer kleinen Menge von Entflockungsmittel im natürlichen pH-Bereich der Slurries erzielt werden. Dadurch sinkt die Viskosität signifikant und der Slurry wird wieder leichter handhabbar. Eventuell ist es auf diese Art möglich, einen Slurry mit einem Feststoffgehalt von mehr als 40 w% einzusetzen, um die Beladung zu erhöhen [25].

### 3.5.3.4 Partikelgröße

Die Partikelgröße im Pulver aus dem der Slurry hergestellt wird, beeinflusst maßgeblich die Stabilität und Adhäsion des Washcoats. Größere Partikel (durchschnittlicher Durchmesser > 6  $\mu\text{m}$ ) tendieren dazu, im Slurry schnell abzusinken (kann mit kontinuierlichem Rühren verhindert werden). Der charakteristische Pulverdiameter sollte sich zwischen 2 und 6  $\mu\text{m}$  bewegen. Eine Studie dokumentiert, dass eine Agglomerationsgröße von kleiner als 2  $\mu\text{m}$  ideal ist, um eine starke Adhäsion des Washcoats an der Wabe zu gewährleisten [25]. Neben der Stabilität des Slurries wird auch seine Viskosität von der Partikelgröße beeinflusst.

Besteht der Slurry aus groben Partikeln, steigt die Viskosität annähernd linear mit zunehmenden Feststoffanteil. Im Gegensatz dazu verändert sich der Wert der Viskosität exponentiell bei steigendem Feststoffgehalt, wenn der Slurry aus feinen Partikeln besteht (vgl. dazu Abbildung 8) [21] [24].

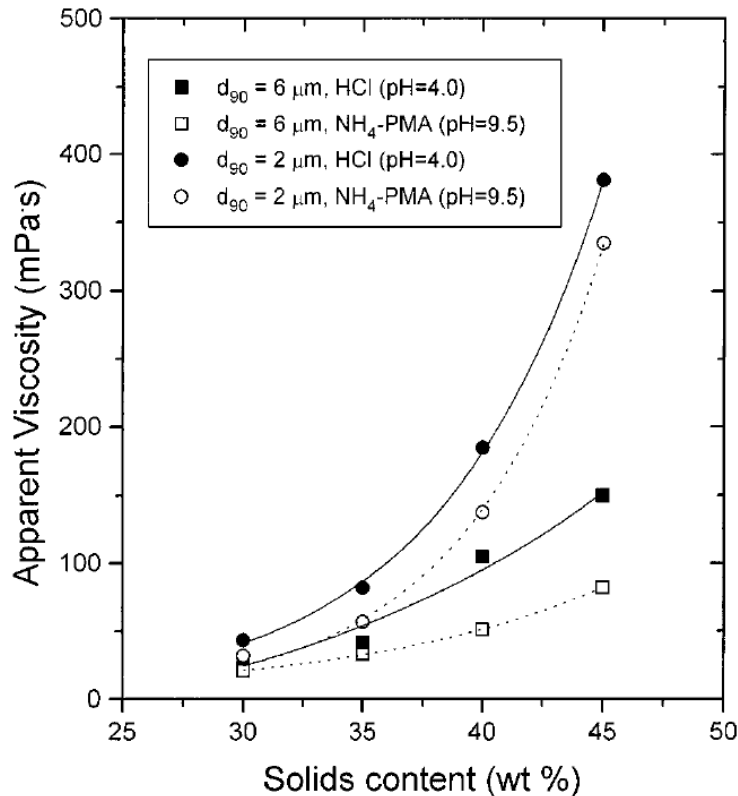


Abbildung 8: Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffanteil unter Anwendung unterschiedlicher Entflockungsmittel [24]

### 3.5.3.5 Dicke des Washcoats

Die Dicke des Washcoats hängt, neben den rheologischen Eigenschaften des Slurrys, mit der Tauchzeit und der Porengröße der Wabe zusammen und kann mit einem Trade-Off beschrieben werden. Ist der Washcoat zu dick, steigt das Risiko zur Rissbildung, da ein größerer Schrumpfungsgradient vorhanden ist und es zu größerem Stress für die Beschichtung während des Trocknungsprozesses kommt. Außerdem kommt es bei einem zu dicken Washcoat auch zu thermischen Nachteilen. Ein exzessives Beladen der Wabe mit Washcoat ist somit nicht unbedingt zielführend. Bei einem zu dünnen Washcoat besteht die Gefahr von vermehrter Bildung von Stiftlöchern. Stiftlöcher können durch wiederholte Tauchvorgänge verhindert werden [21] [34].

### 3.5.4 Aufbringung des Washcoats

Nachdem die Poren / Hohlräume an der Oberfläche des strukturellen Katalysators während des Tauch- bzw. Imprägnierungsvorganges gefüllt wurden und sich eine Schicht an der Oberfläche der Wabe ausgebildet hat, ist der Prozess des Herausziehens, v.a. in Hinblick

auf die Geschwindigkeit entscheidend für die Homogenität des Washcoats. Dabei geht es um die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der Schwerkraft und der viskosen Reibung, die von den rheologischen Eigenschaften des Slurrys abhängt und von einer Vielzahl an Parametern bestimmt wird (vgl. Kapitel 3.5.3) [7].

Zwischen der Beladung in Massenprozent und der Anzahl der Tauchvorgänge konnte ein linearer Trend festgestellt werden. Neben den rheologischen Eigenschaften hat die Komplexität des Trägers einen großen Einfluss auf das Beschichtungsergebnis. Je komplexer die Struktur, desto größer war die Beladung. In einer Studie wurde herausgefunden, dass die Beladung eines schwammähnlichen Trägers unter gleichen Beschichtungsbedingungen größer ist als die einer Wabe. Deren Beladung ist wiederum größer, als die einer Kugel (von z.B. einem Schüttkatalysator) [7].

### 3.5.5 Trocknung und Kalzinierung des Washcoats

Sowohl der Washcoat als auch die Schicht des katalytisch aktiven Materials werden durch den Trocknungs- und Kalzinierungsvorgang an der Oberfläche der Wabe fixiert. Eine Untersuchung von Katalysatoren für die autotherme Reformierung hat gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Trocknung des Washcoats wichtig für dessen Stabilität ist. Während einer schnellen Trocknung kann es zu einer abrupten Verdampfung des im Washcoat enthaltenen Wassers kommen, was wiederum zu Ablösungen und Rissen führen kann. Des Weiteren nimmt die Kalzinierungstemperatur Einfluss auf die Qualität des Beschichtungsergebnisses. Je nach Kalzinierungstemperatur verändert sich die Struktur in Hinsicht auf die Kristallinität. Die Ausbildung einer kristallinen Oberfläche führt dazu, dass sich die katalytisch aktive Substanz besser auf der porösen Oberfläche verteilen kann. Ab einer Kalzinierungstemperatur von über 500 °C treten dabei deutlich positive Veränderungen der Oberflächenstruktur auf. Darunter können hauptsächlich schwach kristalline oder amorphe Phasen nachgewiesen werden [3] [16] [19] [20].

### 3.5.6 Beladung mit der katalytisch aktiven Substanz

Die katalytisch aktive Substanz wird meistens durch einen weiteren Imprägnierungsvorgang auf den Washcoat aufgebracht. Dafür wird Nickel, häufig in Form eines Hydrats und / oder Nitrats, entweder in Wasser oder Ethanol aufgelöst [6] [15] [22]. Die Beladung des Katalysators mit der katalytisch aktiven Substanz ist ein ausschlaggebender Parameter für die Aktivität und CH<sub>4</sub>-Selektivität. Der Trend zeigt bei unterschiedlichen Katalysatoren (z.B. Ruthenium-Mangan-Cer oder Nickel) eine Zunahme der katalytischen Aktivität mit steigender Beladung, da mehr aktive Zentren vorhanden sind. Die Beladung hat jedoch eine Obergrenze, ab der die katalytische Aktivität wieder sinkt. Bei Nickel-Cer-Katalysatoren für die Methanisierung von Kohlenmonoxid liegt diese Grenze bei 50 w% Nickel [1] [16]. Das Sinken der katalytischen Aktivität kann damit zusammenhängen, dass bereits vorhandene aktive Zentren mit einer neuen Schicht überdeckt werden und das darunter liegende Material in seiner Aktivität einschränkt. Daher ist der Zusammenhang zwischen den abgelagerten Metallpartikeln und der katalytischen Aktivität ab einem bestimmten Grenzwert nicht zwingend linear [34] [35].

### 3.5.7 Trocknung und Kalzinierung der katalytisch aktiven Substanz

In mehreren Studien mit unterschiedlichen Katalysatoren (z.B. Palladium-Zinn-Katalysatoren für die Oxidation von Methan, Mangan-Cer-Katalysatoren oder Cer-Katalysatoren für die Methanisierung) wurde herausgefunden, dass der Katalysator eine höhere Aktivität zeigt, wenn die Kalzinierungstemperatur erhöht wird. Bei Mangan-Cer-Katalysatoren kann der positive Effekt einer erhöhten Kalzinierungstemperatur bis ca. 800 °C nachgewiesen werden. Zwar wird die Kristallinität bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1.000 °C stetig besser, jedoch sinkt die CO<sub>2</sub>-Konversionsrate ab 800 °C wieder. Das kann mit der wachsenden Partikelgröße aufgrund von Sinter- und Agglomerationsprozessen der katalytisch aktiven Substanz zusammenhängen. Des Weiteren können bei einer sehr hohen Kalzinierungstemperatur (> 1.000 °C) kleinere aktive Partikel wieder zerstört werden. Neben einer besseren Kristallinität führt eine höhere Kalzinierungstemperatur zu einer verbesserten Adhäsion bzw. Kohäsion [16] [20] [36].

### 3.5.8 Spezifische Oberfläche des Katalysators

Eine wichtige Eigenschaft bei industriellen Katalysatoren ist ihre spezifische Oberfläche. Diese Eigenschaft stellt sicher, dass den katalytisch aktiven Zentren und Gasen oder Flüssigkeiten, die durch den Katalysator strömen, eine ausreichend große Reaktionsfläche zur Verfügung steht. Die Herstellung solcher Materialien ist eine heikle Angelegenheit, da die Oberfläche des Katalysators sowohl thermisch als auch mechanisch stabil sein muss [35]. Die spezifische Oberfläche kann mit der BET-Methode (Brunauer, Emmet und Teller, 1940) bestimmt werden, die heutzutage die am gebräuchlichsten Methode für die Bestimmung der Oberflächengröße von Feststoffen ist und als Referenzmethode angesehen werden kann [37].

Die Ergebnisse in der Literatur bezüglich des Zusammenhangs zwischen der katalytischen Aktivität und der spezifischen Oberfläche sind nicht einheitlich. Das heißt, es kann nicht eindeutig geklärt werden, ob eine größere spezifische Oberfläche zu einer gesteigerten katalytischen Aktivität führt [2] [16]. Eine gewisse spezifische Oberfläche ist jedoch Voraussetzung für eine gute katalytische Aktivität. Wie groß diese Oberfläche sein muss, ist wahrscheinlich von den verwendeten Materialien und dem Anwendungsfall abhängig. Relativ einheitlich sind die Ergebnisse hinsichtlich der Schrumpfung der spezifischen Oberfläche mit steigender Kalzinierungstemperatur. Sollten sich aus dieser Schrumpfung Nachteile für die katalytische Aktivität ergeben, überwiegen die Vorteile hinsichtlich der Sicherung der Stabilität der Strukturen trotzdem. Die Verkleinerung der spezifischen Oberfläche hängt mit der Schrumpfung und Agglomeration der Metall(-oxid)-Partikel zusammen, die zu stärkeren Sintereffekten führen können [3] [16].

Interessant ist, dass sowohl Aluminium- als auch Cer-Nickelkatalysatoren große BET-Oberflächen aufweisen, aber sich in ihrer katalytischen Aktivität deutlich unterscheiden. Mit Hilfe eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FT-IR) wurde herausgefunden, dass sich auf der Oberfläche des Cer-Nickelkatalysators viele verschiedene chemische Spe-

zies (z.B. Carboxylate oder Carbonate) aus den Kohlendioxidmolekülen bilden, während das auf der Aluminium-Nickelkatalysatoroberfläche nur in einem kleinen Ausmaß geschieht. Somit kann die These aufgestellt werden, dass der Cer-Nickelkatalysator die zwischenzeitlichen chemischen Produkte während der Methanisierung leichter bildet [2].

### 3.5.9 Partikel- und Porengröße und Porengrößenverteilung des Katalysators

Die Partikelgröße und Porenstruktur des fertigen Katalysators, als ausschlaggebende Eigenschaften für die Performance, sind abhängig von der Herstellungsmethode [3] [37]. Aufgrund der komplexen Struktur der Wabe ergeben sich Probleme bei der Homogenität der Beschichtung. Damit der fertige Katalysator adäquat funktioniert, sollte er bestimmte Werte der Porosität (30 bis 45 %) und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 3 bis 30  $\mu\text{m}$  aufweisen [21].

Die physikalische Bedeutung des Terms „Pore“ hängt davon ab, welche Methode zur Bestimmung verwendet wurde. Normalerweise variiert die Größe von Poren in einer porösen Struktur und wird mit der Porengrößenverteilung beschrieben. Poren können geschlossen, blind (an einem Ende geschlossen) oder durchgängig (an beiden Enden offen) sein. Die irreguläre Form von Poren und ihre Konnektivität führen dazu, dass ein Molekül bei dem Weg durch das Granulat einen längeren Weg zurücklegt als die tatsächliche Betthöhe hoch ist. Das Verhältnis zwischen der überbrückten Distanz und der Granulatgröße ist der „Schlängelfaktor“. Die spezifische Oberfläche eines Katalysators liegt zwischen 1 und 1.000  $\text{m}^2 / \text{g}$ , während die äußere Oberfläche zwischen 0,01 und 10  $\text{m}^2 / \text{g}$  liegt. Einerseits findet der katalytische Prozess an der Oberfläche des Katalysators statt, auf der anderen Seite müssen die reagierenden Moleküle teilweise durch das poröse System strömen, genauso wie die Reaktionsprodukte das Katalysatorsystem wieder verlassen müssen. Deaktivierungsprozesse werden stark von der Porengröße beeinflusst [37].

Die Aktivität von Feststoff-Katalysatoren ist bis zu einem gewissen Grad von der Größe der spezifischen Oberfläche abhängig (vgl. dazu Kapitel 3.5.8). Dadurch kann impliziert werden, dass kleine Partikel von Vorteil sind, da diese in Summe eine größere Oberfläche haben. Kleine Kristalle der aktiven Spezies erfüllen jedoch meistens die beiden Kriterien der thermischen Stabilität und der katalytischen Aktivität nicht gleichzeitig. Mit steigender Kalzinierungstemperatur steigt die durchschnittliche Partikelgröße, ebenso wie der durchschnittliche Porendurchmesser (Pacfeffekt) [1] [3] [16] [9].

## 3.6 Aktivierung des Katalysators

Bevor die Methanisierung starten kann, muss der Katalysator aktiviert werden, um ausreichend metallisches Nickel mit einer angemessenen Struktur an der Katalysatoroberfläche zu erhalten. Die Vorbehandlung umfasst Oxidationsreaktionen (in Luft-Atmosphäre oder unter Zuhilfenahme von Wasserdampf) und Reduktionsreaktionen mit Wasserstoff. Metallisches Nickel bildet die aktiven Zentren für die Methanisierung von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid [15].

### 3.6.1 Oxidation

Je nach Herstellungsmethode liegt Nickel als katalytisch aktive Substanz nach der Herstellung des Katalysators als Nickelnitrat oder teilweise schon als Nickeloxid vor. Das Nickeloxid kann sich bei der Kalzinierung unter Luft bei Temperaturen ab 600 °C bilden. Durch die Vorbehandlung kommt es zu einer Reorganisation der Oberflächenstruktur des (metallischen) Nickels und zur teilweisen Bildung von oberflächlichen Übergangsspezies wie z.B.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  und  $\text{NiOOH}$ , die sich durch eine hohe Sauerstoffmobilität auszeichnen [38].

Nach der Oxidation des Katalysators mit Luft (bzw. während der Kalzinierung) verzerrt sich die Oberfläche, da ein Teil des Nickels zu Nickeloxid umgesetzt wird und die Gitterkonstante von Nickeloxid (ca. 416 pm) größer ist als von metallischem Nickel (ca. 350 pm). Es bildet sich somit eine grobporige Struktur aus. Während der Oxidation bei höheren Temperaturen bildet sich in Anwesenheit von Aluminium  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , das gering aktiv und schwieriger zu metallischem Nickel zu reduzieren ist, sich somit negativ auf die katalytische Aktivität auswirkt und die Deaktivierung von Nickel unterstützt. Zu hohe Temperaturen bei der Oxidation sind daher zu vermeiden. Neben einer Oxidation in Luft kann sich auch eine Vorbehandlung mit (Wasser-)Dampf positiv auf die Bildung von Nickeloxiden auswirken, wobei eine höhere Temperatur zu facettenreicheren und sauerstoffhaltigeren Nickeloxiden führt. Untersuchungen zeigen, dass sich die spezifische Oberfläche durch diese Behandlung nicht nennenswert verändert, jedoch die katalytische Aktivität signifikant beeinflusst wird. Das führt zu der Annahme, dass die Aktivität in erster Linie von der Oberflächenstruktur und nicht von der spezifischen Oberfläche abhängt. In Hinblick auf die CO-Methanisierung wirkt sich eine verlängerte Oxidationszeit positiv aus [38] [39].

### 3.6.2 Reduzierung

Durch die Reduzierung mit Wasserstoff wird das Nickeloxid wieder zu feinen metallischen Nickelpartikeln umgesetzt, wobei die Struktur des grobporigen Nickeloxids beibehalten wird. Die neue, strukturell reorganisierte und poröse Katalysatoroberfläche ergibt sich somit aus der Restrukturierung der glatten Oberfläche des ursprünglichen Ni-Katalysators. Die Oberflächenstruktur des fertigen Katalysators weist Knickstellen, Stufen und Terrassen auf, die die aktiven Zentren für die Katalyse bilden und die katalytische Aktivität erhöhen [38] [39].

Ein Hauptproblem der Katalysator-Technologie in der Gasindustrie ist die Deaktivierung des Katalysators durch die Ablagerung von Kohlenstoff an der Oberfläche während des katalytischen Prozesses. Neben Kohlenstoffablagerungen (Sintereffekte) und der damit einhergehenden Blockade der aktiven Zentren zählen Verschmutzungen und der Verlust der thermischen Stabilität zu den häufigsten Deaktivierungsphänomenen [3] [16].



## 4 Reaktorbau und verwendete Geräte

Bis zur Umsetzung des „Reaktor 4“ wurden die am Lehrstuhl hergestellten Wabenkatalysatoren in einem der drei Hauptreaktoren der Methanisierungsanlage getestet. Der Ein- und Ausbau der Katalysatoren gestaltete sich als verhältnismäßig zeitaufwendig und die Durchführung eines Versuchs inklusive Ein- und Ausbaus konnte bis zu vier Arbeitstage in Anspruch nehmen. Für diese Diplomarbeit war es notwendig, mehrere Wabenkatalysatoren zu testen. Um diese und in Zukunft anstehende Versuche zur Testung von Katalysatoren effizienter und in kürzerer Zeit durchführen zu können, wurde ein Methanisierungsreaktor im Labormaßstab entworfen, gebaut und in die bestehende Anlage (Reaktor 4) integriert.

Der Reaktor besteht aus zwei Hauptteilen, dem Reaktorrohr und dem Gasvorwärmer (vgl. dazu Abbildung 9, die grünen Pfeile deuten an, wie die losen Einzelteile verbaut wurden). Die Rohre für den Reaktor und den Gasvorwärmer, die Reduzierer und Reduzierverschraubungen wurden von der Firma Parcom Ventile & Fittings GesmbH geliefert.

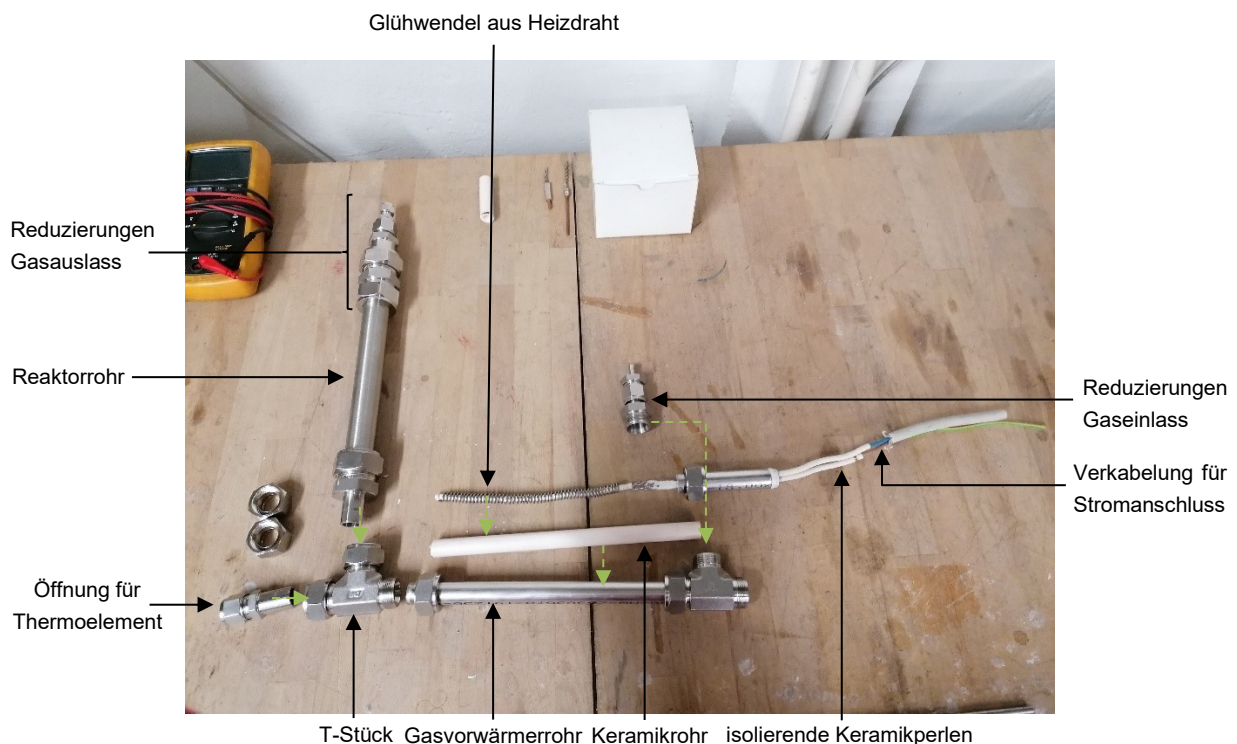


Abbildung 9: Einzelbauteile des Methanisierungsreaktors (Foto vom 25.06.2020)

Bei dem Reaktorrohr handelt es sich um ein Edelstahlrohr (Werkstoff 1.4404) mit einem Außendurchmesser von 25 mm und einer Wandstärke von 2 mm. Der Gasvorwärmer besteht ebenfalls aus einem Edelstahlrohr (Werkstoff 1.4404) mit einem Außendurchmesser von 18 mm und einer Wandstärke von 1 mm. Im Gasvorwärmer befindet sich ein Keramikrohr, das von der Firma CeramTec GmbH zur Verfügung gestellt wurde. Es besteht aus dem Werkstoff Rubalit C 799 – damit aus 99,7 % Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – und weist eine Temperaturbeständigkeit von bis zu 1.700 °C auf [40] [41]. In diesem Keramikrohr wurde die selbst

gedrehte Glühwendel aus 1 mm starkem Heizdraht (Marke: Kanthal der Sandvik Group) angebracht. Der Heizdraht besteht aus einer ferritischen Eisen-Chrom-Aluminium-Legierung (Typ: APM) und kann für Temperaturen bis zu 1.250 °C eingesetzt werden [42]. Der Wendeldurchmesser beträgt aufgrund der Dimension des Keramikrohres 7,5 mm. Die Spannungs- und Stromversorgung des Heizdrahts ist mit 24 V und maximal 20 A aufgrund der Infrastruktur der Anlage vorgegeben, woraus sich ein Widerstand von 1,2  $\Omega$  und eine Leistung von 480 W ergeben. In Kombination mit dem spezifischen Widerstand des Heizdrahtes (ca. 1,9  $\Omega$  / m) wird eine Heizdrahtlänge von 0,63 m (0,107 m Glühwendel bei einer Steigung von 4 mm pro Wicklung) benötigt, um den Gasstrom von ca. 20 °C Umgebungstemperatur auf maximal 500 °C (Auslegungsgrenze) zu erwärmen [43]. Das offene Ende der Heizeinheit wurde mit einer druckbeständigen Masse aus Epoxidharz (TorrSeal®) abgedichtet (vgl. dazu Abbildung 10). Um die Durchmesser des Reaktorrohres und des Gasvorwärmers auf die Durchmesser der Zu- und Ableitungen (6 mm) anzupassen, wurden dementsprechende Reduzierungen (und Verbindungselemente) aus Edelstahl eingesetzt:

- DR 6M-12M-S Reduzierschraubung 6 mm DK-LOK x 12 mm Rohrstützen
- DR 12M-25M-S Reduzierer 12 mm DK x 25 mm Rohstützen, SS
- DU-25M-S gerader Verbinder 25 mm, Edelstahl
- DR25M-18M-S Reduzierschraubung, 18 mm Rohrstützen auf 25 mm DK-LOK
- DT-18M-S T-Stück, 18 mm, DK-LOK
- DR 18M-12M-S Reduzierschraubung, 12 mm Rohrstützen auf 18 mm, DK-LOK
- DR 12M-6M-S Reduzierschraubung, 12 mm DK-LOK, 6 mm Rohrstützen

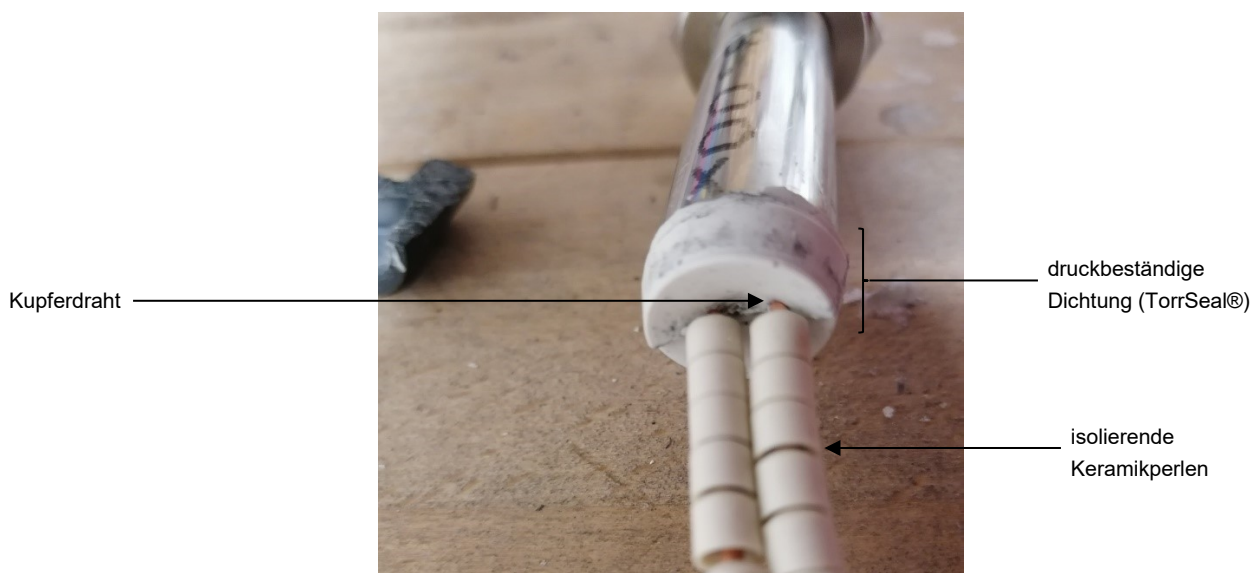
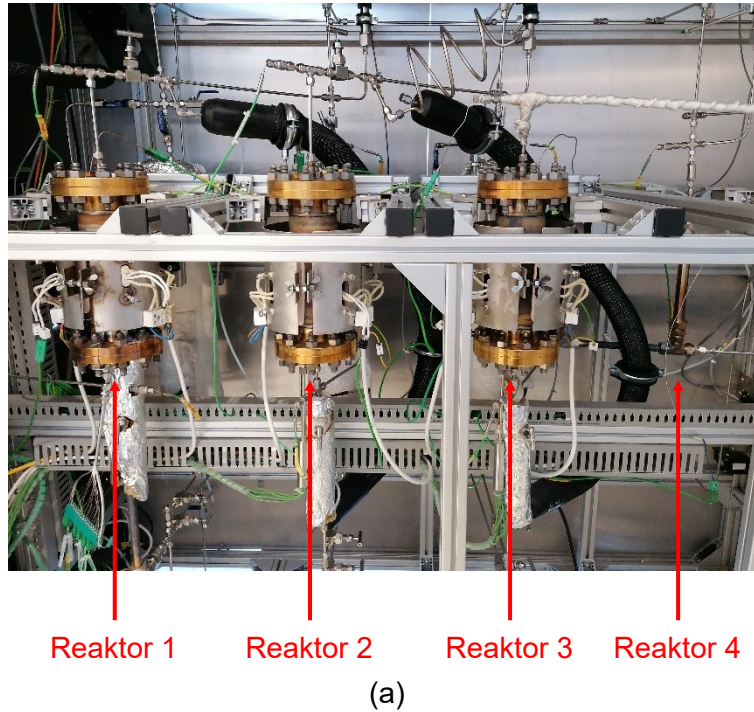


Abbildung 10: druckbeständige Abdichtung mit TorrSeal® bei der Anschlussstelle der Glühwendel (Foto vom 25.06.2020)

In Abbildung 11 (a) ist der eingebaute Reaktor 4 in die bestehende Methanisierungsanlage und in Abbildung 11 (b) im Detail (ohne Isolierung) zu sehen. Zusätzlich wurden zwei Thermoelemente verbaut, die die Temperaturen nach dem Gasvorwärmer am Eintritt in das Reaktorrohr und im Katalysator messen (vgl. dazu Kapitel 6.1).



(b)

Abbildung 11: Reaktor 4 in der Anlage (a) und im Detail (b) (Fotos vom 11.01.2021)

## 4.1 Dip-Coater und Wabenschwenktrockner

Der Imprägnierungsvorgang der strukturellen Katalysatoren wurde bis zum aktuellen Zeitpunkt teilweise mit einem Dip-Coater und teilweise händisch durchgeführt. Ebenso geschah das Abtropfen der Wabenkatalysatoren nach dem Imprägnierungsvorgang auf unterschiedliche Art und Weise. Damit eine gewisse Reproduzierbarkeit und damit auch Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet werden kann, wurden für alle Katalysatoren, die im Rahmen dieser Diplomarbeit hergestellt wurden, die gleichen Geräte verwendet.

Für den Imprägnierungsvorgang der Katalysatoren kam ein Dip-Coater zum Einsatz, der am Lehrstuhl gebaut wurde (vgl. dazu Abbildung 12). Dieses Gerät taucht die Katalysatoren mit einer definierten Geschwindigkeit in den Slurry bzw. die Lösung, hält sie eine bestimmte Zeit und zieht sie wieder mit einer definierten Geschwindigkeit heraus. Die Einstellungsmöglichkeiten des Dip-Coaters lassen 6 Geschwindigkeiten (von 1 mm / s bis 6 mm / s) zu und die Haltezeit ist unbeschränkt.

Das zweite Gerät, das bei der Beschichtung zum Einsatz kommt, ist ein Wabenschwenktrockner (vgl. dazu Abbildung 13). Nach der Imprägnierung befindet sich noch überschüssiges Material an den Katalysatoren. Diese werden in die Halterungen des Wabenschwenktrockners eingespannt und rotieren für eine festgesetzte Zeit um ihre vertikale und horizontale Achse. Dadurch kann das überschüssige Material abtropfen und das an der Wabenoberfläche anhaftende Material antrocknen. Der Wabenschwenktrockner wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit entworfen und gebaut.



Abbildung 12: Dip-Coater (Foto vom 11.01.2021)

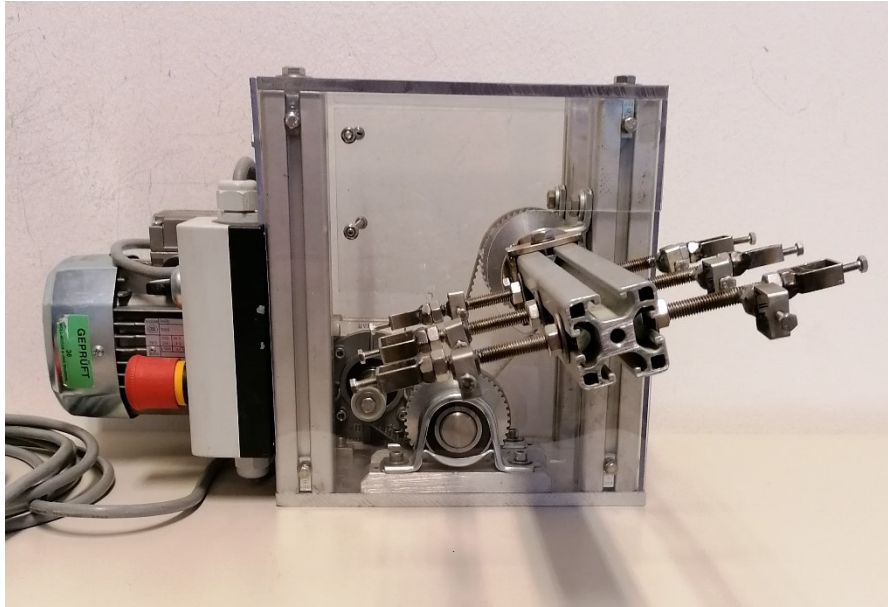


Abbildung 13: Wabenschwenktrockner (Foto vom 11.01.2021)

## 5 Katalysatorbeschichtungen

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise im Labor zur Katalysatorherstellung besprochen. Dazu werden zuerst die verwendeten Wabekörper näher beleuchtet, die das Ausgangsmaterial für die Katalysatoren sind und anschließend der Entscheidungsweg zur Festlegung des Basisprozederes für den Washcoat. Auf diesem aufbauend geht es um die Versuchsreihen zur Beschichtung mit dem Washcoat und anschließend um die Versuchsreihen zur Beschichtung mit der katalytisch aktiven Substanz.

### 5.1 Wabekörper

Die für die Versuchsreihen verwendeten Waben wurden von der Firma IBIDEN Ceram GmbH hergestellt, bestehen aus Cordierit ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) mit einer Zelldichte von ca. 80 cpsi und weisen in ihrer originalen Form Abmessungen von 5 x 5 x 10 cm auf. Mithilfe eines Wasserstrahlschneiders wurden die ursprünglichen Waben in kleinere Stücke (ca. 1,4 x 1,4 x 5 cm) zerschnitten (vgl. dazu Abbildung 14), um die richtigen Abmaße für den gebauten Methanisierungsreaktor zu erhalten (vgl. dazu Kapitel 4).

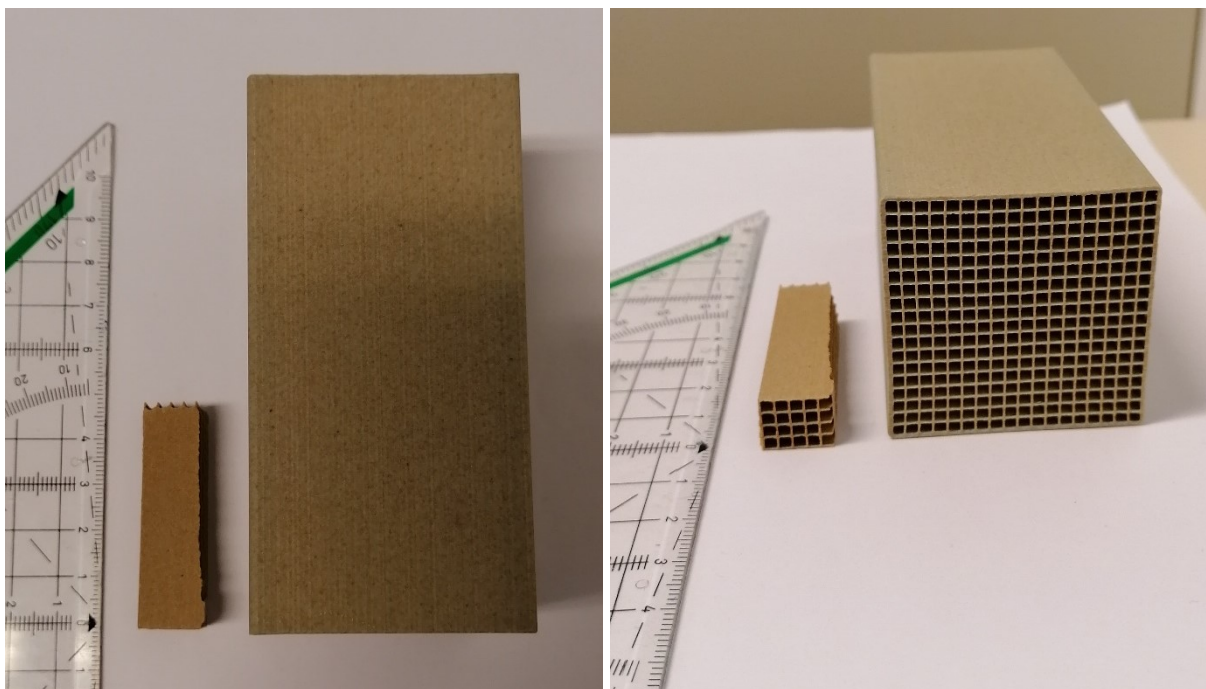


Abbildung 14: Abmessungen der Wabekörper im Vergleich (Foto vom 11.01.2021)

### 5.2 Festlegung der Basis für weitere Versuchsreihen

Für die nachfolgenden Wabenbeschichtungen wurde in einem ersten Schritt ein Standardablauf für die Aufbringung des Washcoats festgelegt. Basierend auf diesem wurden verschiedene Einflussparameter in der Slurryherstellung und -manipulation (z.B. Feststoffanteil, Viskosität, etc.), dem Imprägnierungsvorgang (z.B. Tauchgeschwindigkeit) sowie dem Trocknungsprozess auf die Qualität der Beschichtung untersucht (vgl. dazu Kapitel 5.3 und 5.4).

Bei der Festlegung der Standardbeschichtung wurden drei Ansätze verfolgt:

- state of the art-Beschichtung auf Ethanol-Basis, in Anlehnung an [44]
- wasserbasierte Beschichtung auf Basis von destilliertem Wasser, in Anlehnung an [19] [21] [24]
- one step-Beschichtung auf Propanol-Basis, in Anlehnung an [2]

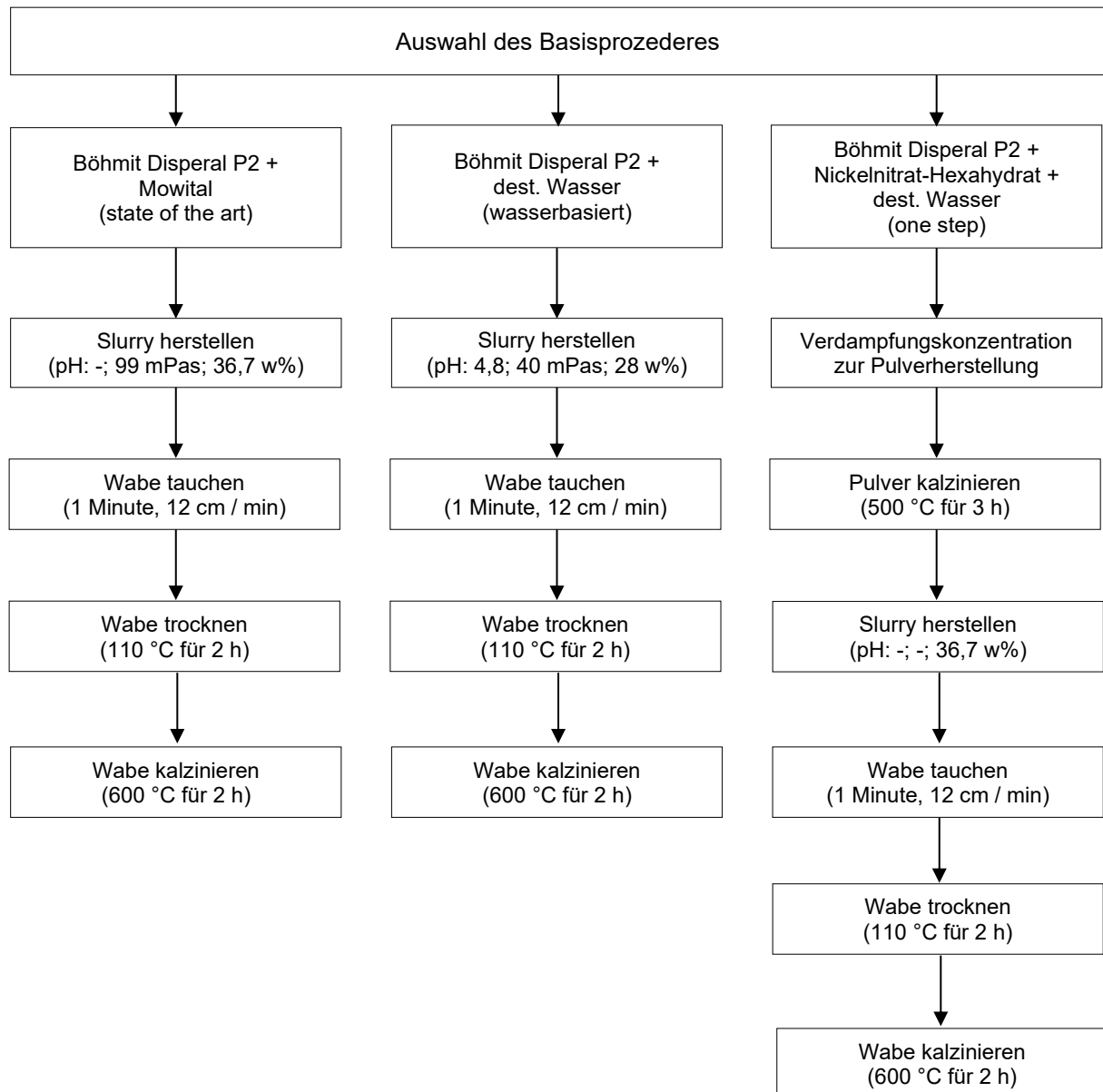


Abbildung 15: Hauptarbeitsschritte der einzelnen Ansätze bei der Auswahl des Basisprozederes

Die one step-Beschichtung stellt eine Ausnahme dar, da dabei sowohl der Washcoat als auch die katalytisch aktive Substanz in einem Schritt auf den Wabenkörper aufgebracht werden. Das Ziel hinter diesem Ansatz war, eine Möglichkeit zu finden, die Anzahl der Arbeits-

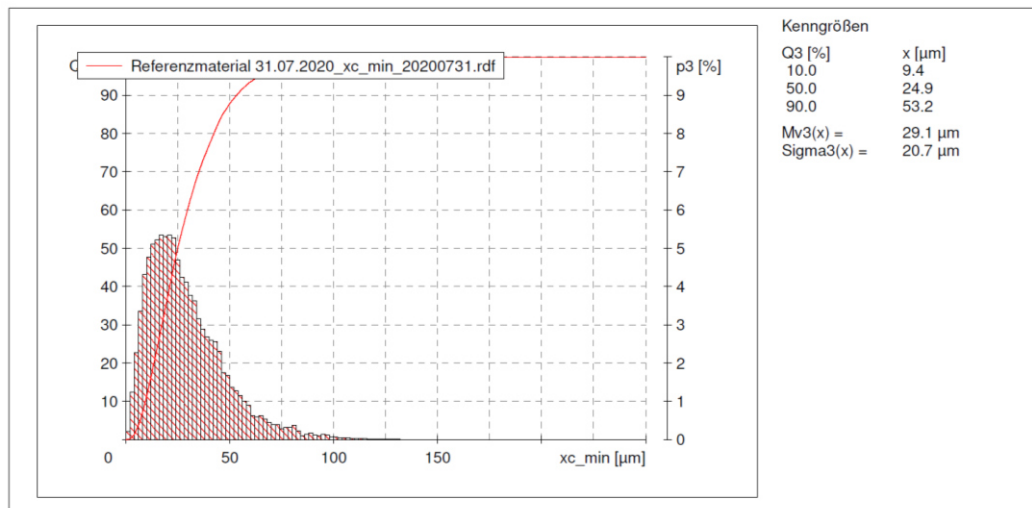
schritte und der damit einhergehenden möglichen Fehler- bzw. Einflussquellen zu reduzieren. Die verschiedenen Ansätze sind in Abbildung 15 in ihren Hauptarbeitsschritten dargestellt und werden in den folgenden Kapiteln genauer beschrieben. Bei der Durchführung der Versuchsreihen wurde von jedem Slurry der pH-Wert, die Viskosität und der Feststoffanteil bestimmt. Die Bestimmung des pH-Werts geschah mit einer pH-Sonde (WTW™ inoLab™, Modell pH7310) und ist für die Slurrys auf Ethanol- und Propanol-Basis nicht möglich, da hier kein freies Wasser zur Verfügung steht. Die Viskosität wird mit einem Viskosimeter (Chandler Engineering, Modell 3500) gemessen und der Feststoffanteil konnte mathematisch mithilfe der Massen der Bestandteile der Slurrys bestimmt werden. Jede Versuchsreihe (auch jene für die Optimierung des Washcoats und der katalytisch aktiven Substanz, vgl. dazu Kapitel 5.3 und 5.4) besteht aus 3 Waben, um die Ergebnisse zuverlässiger zu machen und das Maß der Reproduzierbarkeit abschätzen zu können.

### 5.2.1 State of the art-Beschichtung

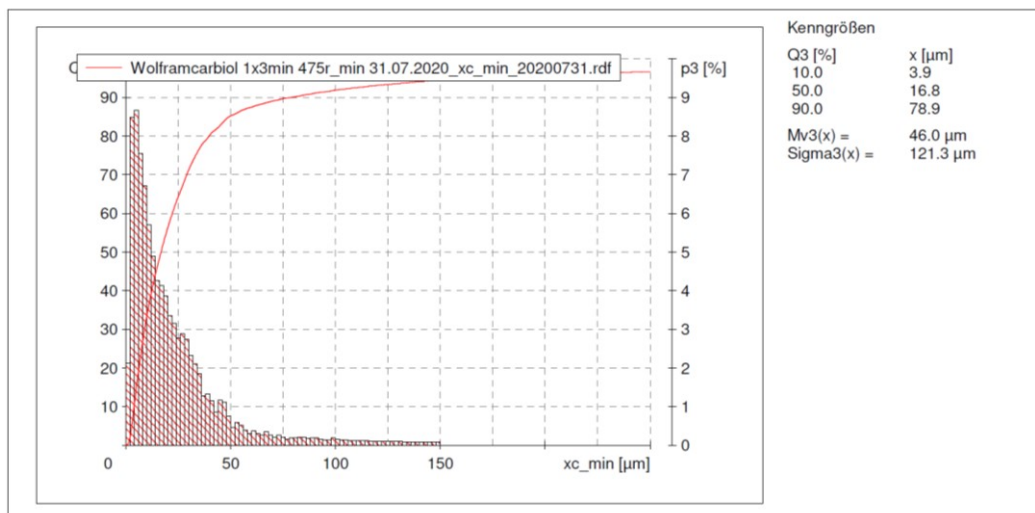
Bei der state of the art-Methode mit der am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes bisher Waben beschichtet wurden [44] [45] [46], wird in einem ersten Schritt eine Mowital-Lösung hergestellt. Mowital ist der Markenname für ein Kunstharz (keramisches Bindemittel) der Firma Kuraray Europe GmbH, das auf Polyvinylbutyralen basiert. Für die hier durchgeführten Wabenbeschichtungen kommt das Produkt mit der Bezeichnung „B 30 H“ zum Einsatz. Bei der Herstellung der Lösung (8,2 w%) wird das Pulver mit Ethanol absolut (99,95 %) bei erhöhter Temperatur (ca. 50 °C) gemischt und unter Rühren (über Nacht) homogenisiert.

Der zweite Bestandteil des Slurrys ist das Böhmitpulver „Disperal P2“ der Firma Sasol Germany GmbH. In der Literatur ist angeführt, dass die Partikelgröße im Slurry ausschlaggebend für die Qualität der Beschichtung ist. Zu große Partikel sinken zu schnell ab und wirken sich negativ auf die Stabilität des Slurrys aus, während zu feine Partikel zu einem sehr schwer handhabbarem Slurry führen [21] [24] [25]. Zur Überprüfung des Ausgangszustandes wurde das Pulver hinsichtlich seiner Korngrößenverteilung untersucht und liefert gut übereinstimmende Ergebnisse mit dem Produktdatenblatt des Herstellers (vgl. dazu Abbildung 16 (a)). Um die durchschnittliche Korngröße zu verringern (vgl. dazu Kapitel 3.5.3.4) wurde das Böhmitpulver vor der Slurryherstellung in einer Kugelmühle (Firma Retsch, Planetenkugelmühle PM 100) für 3 Minuten bei 475 RPM gemahlen. Die Mahlkugeln bestehen aus Wolframcarbid. Nach dem Mahlvorgang ergibt sich die in Abbildung 16 (b) dargestellte Korngrößenverteilung des Böhmitpulvers.





(a)



(b)

Abbildung 16: Korngrößenverteilung des Böhmitpulvers „Disperal P2“ im ursprünglichen Zustand (a) und nach einem 3-minütigen Mahlvorgang in der Kugelmühle (b)

Im nächsten Schritt wurde der Slurry für die Wabenbeschichtung hergestellt. Dabei wurden 156,6 g gemahlenes Böhmit-Pulver (Disperal P2) mit 270 g Mowital-Lösung (ergibt einen Feststoffanteil von 36,7 w%) unter Rühren gemischt und für 105 Minuten und 800 RPM auf dem Magnetrührer weiter gerührt. Diese Menge war ausreichend für die gleichzeitige Beschichtung von drei Waben. Nach 105 Minuten soll nach der Arbeitsanweisung des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes [44] die ideale Viskosität für den Beschichtungsvorgang erreicht sein. Nach der Rührzeit wies der Slurry eine Viskosität von ca. 99 mPas auf.

Vor der Beschichtung der Waben wurde ihr Gewicht bestimmt. Der Tauchvorgang selbst wurde mit dem Dip-Coater durchgeführt, der die Waben mit einer definierten Geschwindigkeit in den Slurry taucht, eine definierte Zeit im Slurry hält und wieder mit einer definierten Geschwindigkeit herauszieht (die genauen Zahlenwerte sind Tabelle 9 und Tabelle 10 im Anhang zu entnehmen).

Damit der überschüssige Washcoat gleichmäßig abtropfen konnte, wurden die Waben als Teil des Trocknungsprozesses in den Wabenschwenktrockner eingespannt und jeweils für 8 Minuten um ihre horizontale und vertikale Achse mit einer Geschwindigkeit von 6 RPM gedreht. Anschließend trockneten die Waben für 2 Stunden bei 110 °C unter Luftatmosphäre im Trockenschrank (Modell UN 110, Firma Memmert) und wurden anschließend für 2 Stunden bei 600 °C, ebenfalls unter Luftatmosphäre, im Muffelofen (Typ LNT 15, Firma Elsklo GmbH) kalziniert. Die Waben wurden nach jedem der hier besprochenen Arbeitsschritt gewogen. Die Beladung mit Washcoat konnte somit aus der Differenz zwischen dem Rohgewicht der Wabe und dem Gewicht nach dem Kalzinierungsvorgang bestimmt werden.

## 5.2.2 Wasserbasierte Beschichtung

Der Versuchsablauf mit dem Slurry auf Wasserbasis ist dem in Kapitel 5.2.1 sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass das Böhmit-Pulver nicht in einer Mowital-Lösung dispergiert, sondern in destilliertem Wasser. Bei der ersten Herstellung des wasserbasierten Slurrys wurde versucht, einen Slurry mit demselben Feststoffanteil (36,7 w%) wie beim state of the art-Prozess herzustellen. Dieser Versuch scheiterte trotz Erhöhung der Rührgeschwindigkeit des Magnetrührers auf bis zu 1.200 RPM, da das Böhmit-Pulver Klumpen bildete, die durch den Magnetrührer nicht mehr aufgelöst werden konnten. Der Slurry war somit für eine Beschichtung unbrauchbar. Beim zweiten Versuch wurde mit der „try and error“-Methode ausgetestet, bis zu welchem Feststoffanteil der Slurry noch homogen herstellbar ist. Es konnte bei einer Rührrate von bis zu 1.400 RPM ein Feststoffgehalt von ca. 28 w% erreicht werden. Der Slurry hatte einen pH-Wert von 4,8 und die Viskosität lag bei ca. 40 mPas. Die Mischung wurde nach Beendigung des Einrieselns des Böhmit-Pulvers bei Raumtemperatur weitergerührt, um vorhandene kleine Klümpchen aufzulösen. Die restlichen Arbeitsschritte waren gleich wie bei dem Beschichtungsablauf in Kapitel 5.2.1.

## 5.2.3 One step-Beschichtung

Bei der one step-Beschichtung wurde der Washcoat und die katalytisch aktive Substanz in einem Beschichtungsschritt auf den Wabenkörper aufgetragen. Dafür wurde zuerst ein Pulver hergestellt, das sowohl Aluminiumoxid als auch Nickel (in Form von Nickeloxid) enthält. Nach einem Kalzinierungsschritt des Pulvers erfolgte die Slurryherstellung mit Propanol. Da es sich bei dieser Vorgehensweise um eine noch nicht durchgeführte Methode am Lehrstuhl handelte, mussten mehrere Versuchsreihen durchgeführt werden, um Aussagen über die Machbarkeit dieser Beschichtung ableiten zu können.

Im ersten Versuch wurden in der Kugelmühle gemahlenes Aluminiumoxid (43,60 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Puralox SCFa-230, Firma Sasol Germany GmbH), Nickelnitrat-Hexahydrat (24,77 g, Reinheit 5N, Firma Carl Roth) und destilliertes Wasser (150 ml) gemischt (vgl. dazu Abbildung 17, linkes Bild). Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur beginnt man das vorhandene Wasser bei 80 °C mittels einer Heizplatte wieder zu verdampfen (vgl. dazu Abbildung 17, mittleres und rechtes Bild).



Abbildung 17: links: Slurry aus Aluminiumoxid, Nickelnitrat-Hexahydrat und destilliertem Wasser,  
Mitte: Start des Verdampfungsprozesses,  
rechts: fortgeschrittener Prozess der Verdampfung von Wasser (Fotos vom 11.08.2020)

Mit diesem Schritt soll Nickelnitrat auf das Aluminiumoxid-Pulver aufgebracht werden. Hat die Mischung wieder eine pulvrige Konsistenz erreicht (vgl. dazu Abbildung 18, linkes Bild), wird sie für 3 Stunden bei 500 °C (unter Luftatmosphäre) kalziniert. Das erhaltene Pulver ist sehr grob und hat eine ungleichmäßige Korngrößenverteilung, da beim Trockenprozess die Partikel teilweise agglomerieren (vgl. dazu Abbildung 18, rechtes Bild).

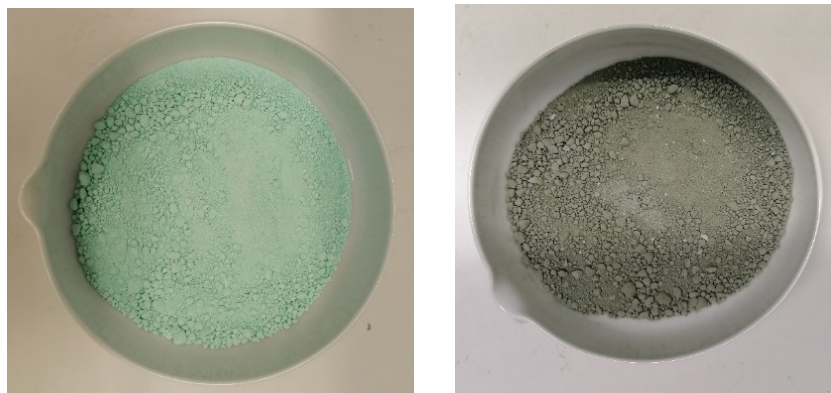


Abbildung 18: links: Aluminiumoxid-Nickelnitrat-Pulver nach der Verdampfung des Wassers,  
rechts: kalziniertes Aluminiumoxid-Nickeloxid-Pulver (Fotos vom 11. und 12.08.2020)

Daher wurde das Pulver mit einem Handmörser für einige Minuten zerstoßen, bis die groben Partikel mit freiem Auge nicht mehr sichtbar waren. Nach diesem Schritt wurde das Pulver gewogen (46,51 g) und auf einem Magnetrührer mit Propanol (80,19 g) zu einem Slurry mit 36,7 w% Feststoffanteil vermengt. Mit diesem Slurry wurde die Wabenbeschichtung durchgeführt. Die Beschichtung verlief nicht zufriedenstellend, da die Partikel im Slurry viel zu groß waren und daher sofort absanken, sobald das Rühren gestoppt wurde. Gut erkennbar ist das an der Ausbildung von zwei Schichten im Becherglas (vgl. dazu Abbildung 19, linkes Bild). In Abbildung 19 (rechtes Bild) ist der schlammartige Bodensatz aus Aluminium- und Nickeloxid

zu erkennen, der übrig bleibt, wenn die flüssige Phase abgossen wird. Die weitere Vorgehensweise bei der Trocknung und Kalzinierung der Waben ist gleich wie in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2.



Abbildung 19: links: deutliche Ausbildung von zwei Schichten im Slurry während des Tauchvorgangs,  
rechts: Schlamm aus Partikeln, der sich am Boden des Becherglases absetzt, nachdem die flüssige Phase abgossen wurde (Fotos vom 12.08.2020)

In einem zweiten Versuch fand ein intensiverer Mahlschritt statt: Das fertige Aluminiumoxid-Nickeloxid-Pulver wurde in der Kugelmühle mit Wolframcarbid-Kugeln für 3 Minuten bei 475 RPM gemahlen. Es ergab sich das gleiche Problem wie im ersten Versuch. Die Partikel sanken zu schnell ab, sobald das Rühren gestoppt wurde, um einen erfolgversprechenden Beschichtungsvorgang zu ermöglichen. Auch beim dritten Versuch, bei dem das Aluminiumoxid-Nickeloxid-Pulver insgesamt 6 Minuten lang gemahlen wurde, konnte kein stabiler Slurry für eine erfolgreiche Beschichtung hergestellt werden. An diesem Punkt wurde der Beschichtungsansatz im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit verworfen und nicht mehr weiterverfolgt.

#### 5.2.4 Entscheidung zur Festlegung der Basis

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Messwerte der Versuchsreihen zur Auswahl der Basis angeführt. Dazu zählen der pH-Wert, die Viskosität und der Feststoffanteil des Slurrys und die durchschnittliche Beladung der Waben mit Washcoat nach der Kalzinierung. Nach der Durchführung der drei Ansätze zur Festlegung des Basisprozederes wurden die state of the

art-Methode und die one step-Beschichtung verworfen und die Methode mit der wasserbasierten Beschichtung als Basis festgelegt.

Tabelle 1: Messwerte der Versuchsreihe zur Auswahl des Basisprozederes

<b>Messwerte der Versuchsreihen zur Auswahl des Basisprozederes</b>				
<b>Versuchsreihe</b>	<b>pH-Wert</b>	<b>Viskosität</b>	<b>Feststoffanteil</b>	<b>durchschnittliche Beladung</b>
<b>[-]</b>	<b>[-]</b>	<b>[mPas]</b>	<b>[w%]</b>	<b>[w% in Bezug auf das Rohgewicht der Wabe]</b>
state of the art-Beschichtung	-	99	36,7	3,9
wasserbasierte Beschichtung	4,8	39	28,6	3,9
one step-Beschichtung	-	-	36,7	-

Der Washcoat, der mit der state of the art-Methode hergestellt wurde, haftet nur bedingt gut an der Wabe und ist mit dem Finger leicht abwischbar. Außerdem weist er keine homogene Verteilung auf der Oberfläche auf. Im Gegensatz dazu haftet der Washcoat auf Wasserbasis besser an der Wabe und ist zumindest nicht mit dem Finger abwischbar. Trotzdem weist auch dieser Washcoat noch eine ungleichmäßige Verteilung an der Oberfläche auf. Der große Unterschied zwischen den beiden Beschichtungen ist, neben der unterschiedlichen Basis (Ethanol / Wasser), das Vorhandensein des keramischen Binders (Mowital B30H).

Die one step-Beschichtung wurde zu diesem Zeitpunkt verworfen, da der Beschichtungsvorgang mit dem hergestellten Pulver nicht erfolgreich durchführbar war (vgl. dazu Kapitel 5.2.3). Damit diese Art der Beschichtung erfolgreich sein könnte, müsste die Korngrößenverteilung des Aluminiumoxid-Nickeloxid-Pulvers weiter verändert werden, damit die Partikel fein genug sind, um einen stabilen Slurry herstellen zu können.

Für die weiteren Versuchsreihen wird die Washcoat-Beschichtung auf Wasserbasis herangezogen, da mit dieser Methode eine für den Anfang akzeptable Menge an Washcoat auf die Wabe aufgebracht werden konnte, der außerdem relativ gut haftet. Die noch vorhandene Ungleichmäßigkeit in der Oberflächenbedeckung soll mit der Einstellung der verschiedenen Parameter im Laufe der Versuchsreihen verbessert werden.

### 5.3 Washcoat

Zur Optimierung des Washcoats wurden Versuchsreihen zu verschiedenen Parametern durchgeführt, um deren Einfluss auf die Qualität der Beschichtung festzustellen. Die untersuchten Parameter lassen sich in folgende Kategorien einteilen:

- Slurrymanipulation (Feststoffanteil, pH-Wert und Viskosität),
- Tauchvorgang (Tauchgeschwindigkeit, Tauchzeit, wiederholtes Tauchen) und
- Trocknungsvorgang (Kalzinierungstemperatur).

Die genauen Werte bezüglich Slurryherstellung und -zusammensetzung, der dazugehörigen Messwerte (pH-Wert, Viskosität) und Washcoatbeladungen nach den einzelnen Arbeitsschritten sind Tabelle 11 und Tabelle 12 im Anhang zu entnehmen.

### 5.3.1 Washcoat 1: Feststoffanteil

Bei der Variation des Feststoffanteils in Versuchsreihe „Washcoat 1: Feststoffanteil“ wurden Slurries mit 10 w%, 20 w% und 30 w% Feststoffanteil hergestellt. Der Slurry basiert auf der ausgewählten Wasserbasis (Böhmitpulver „Disperal P2“ und destilliertes Wasser (vgl. dazu Kapitel 5.2.2)). Geplant wäre zusätzlich ein Slurry mit einem Feststoffanteil von 40 w% gewesen. Bei der Herstellung des 30 w%-Slurries konnte jedoch beobachtet werden, dass die Viskosität des Slurries zu hoch war, um eine gute Verarbeitung zu gewährleisten.

Der Slurry auf Wasserbasis weist ein pseudo-plastisches Viskositätsverhalten auf. Das heißt, dass die Viskosität bei steigender Scherrate bzw. -geschwindigkeit sinkt. Je höher der Feststoffanteil im Slurry, desto längere Rührzeiten mussten eingehalten werden, um einen homogenen Slurry herzustellen. Die Rührzeiten variierten von 5 Minuten (bei 10 w%) bis zu 15 Minuten (bei 30 w%). Die Homogenität des Slurries konnte leichter erreicht werden, wenn die Zugabe des Böhmitpulvers langsam und kontinuierlich geschah und höhere Rührgeschwindigkeiten beim Magnetrührer eingestellt wurden (von 1.000 bis 1.500 RPM).

Eine sehr deutliche Steigerung der Beladung mit Washcoat wurde bei dem Slurry mit 30 w% Feststoffanteil festgestellt. Jedoch ist ein Slurry mit diesem Feststoffanteil schon deutlich schwerer handhabbar, die Beschichtung neigt dazu, unregelmäßiger („fleckiger“) zu werden und die Viskosität liegt außerhalb des von der Literatur vorgeschlagenen Idealbereichs von 50 bis 150 mPas. Auch der Magnetrührer stößt bei der Homogenisierung des Slurries an seine Grenzen. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde ein Feststoffanteil von 25 w% ausgetestet, der sowohl eine annehmbare Beladung als auch eine gute Handhabbarkeit erfüllen soll. Während der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, dass die Viskosität dieses Slurries bei 25 mPas und damit unter dem Idealbereich von 50 bis 150 mPas lag.

Tabelle 2: Slurryeigenschaften der Versuchsreihe „Washcoat 1: Feststoffanteil“

Versuchsreihe [-]	pH-Wert [-]	Viskosität [mPas]	Feststoffanteil [w%]
10 w% Feststoffanteil	4,4	3	10
20 w% Feststoffanteil	4,7	9	20
25 w% Feststoffanteil	5,0	25	25
30 w% Feststoffanteil	5,2	225	30

Vergleicht man die Viskositäten dieser Versuchsreihe und die Werte bei der Auswahl der Basis (vgl. dazu Tabelle 1 und Tabelle 2) stellt man fest, dass die Viskosität mit höherem Feststoffanteil kontinuierlich steigt. Dabei verläuft der Zusammenhang zwischen Feststoffanteil und Viskosität bis zu einem Feststoffanteil von 20 w% ungefähr linear und anschließend tendenziell progressiv. Der Übergangspunkt liegt zwischen einem Feststoffanteil von

25 bis 30 w% (vgl. dazu Abbildung 20). Da bei der Auswahl der Basis ein Slurry mit 28 w% Feststoffanteil hergestellt wurde, dessen Viskosität am unteren Ende des in der Literatur angeführten Idealbereichs von 50 bis 150 mPas liegt, wurde dieser Feststoffanteil als Zielwert festgesetzt.

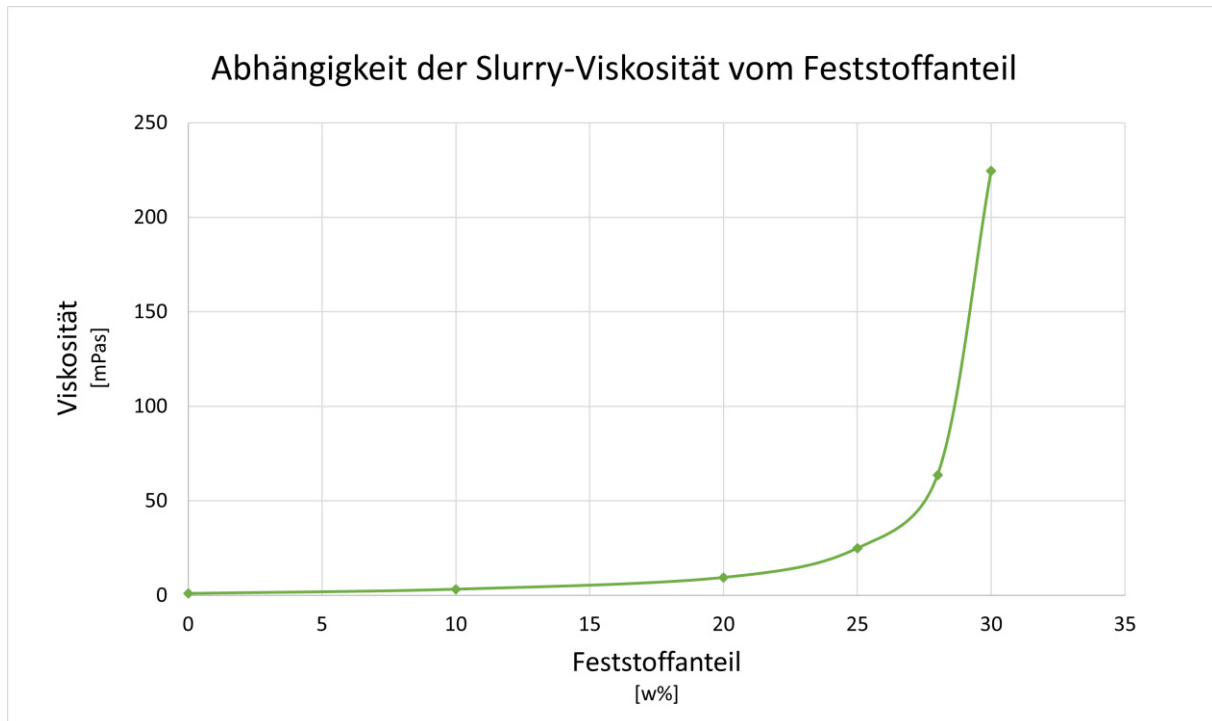


Abbildung 20: Abhängigkeit der Slurry-Viskosität vom Feststoffanteil

Neben der Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffanteil wurde beobachtet, dass sich die Viskosität des Slurrys mit der Zeit verändert. Auf Basis dieser Beobachtung wurden zwei Versuchsreihen mit Slurrys mit jeweils 28 w% Feststoffanteil durchgeführt, in denen die Viskosität über 40 Minuten in einem Intervall von 5 Minuten gemessen wurde. Die Herstellung des Slurrys endete nach der Zugabe des Böhmitpulvers zu destilliertem Wasser und einer anschließenden 10- bis 15-minütigen Rührzeit, um vorhandene Klumpen aufzulösen. Dadurch ergeben sich die Abweichungen der Viskositätswerte zwischen diesen beiden Versuchsreihen und der Versuchsreihe zur Auswahl der Basis (Viskosität von ca. 40 mPas) (vgl. dazu Tabelle 1), da bei letzterer die Viskosität gleich nach Zugabe des Böhmitpulvers ohne der zusätzlichen Rührzeit von 10 bis 15 Minuten gemessen wurde.

In Abbildung 21 ist die Abhängigkeit der Slurry-Viskosität von der Zeit der zwei Versuchsreihen dargestellt. Die Viskositäten betragen nach Beendigung der Herstellung der Slurrys knapp 70 mPas und steigen kontinuierlich, nahezu linear, mit der Zeit an. Es ist zu erkennen, dass sich die Viskosität bis ca. 30 Minuten nach der Herstellung des Slurrys im Idealbereich für die Beschichtung befindet. Inwieweit die Viskosität mit der Zeit weiter steigt, wurde nicht weiterverfolgt.

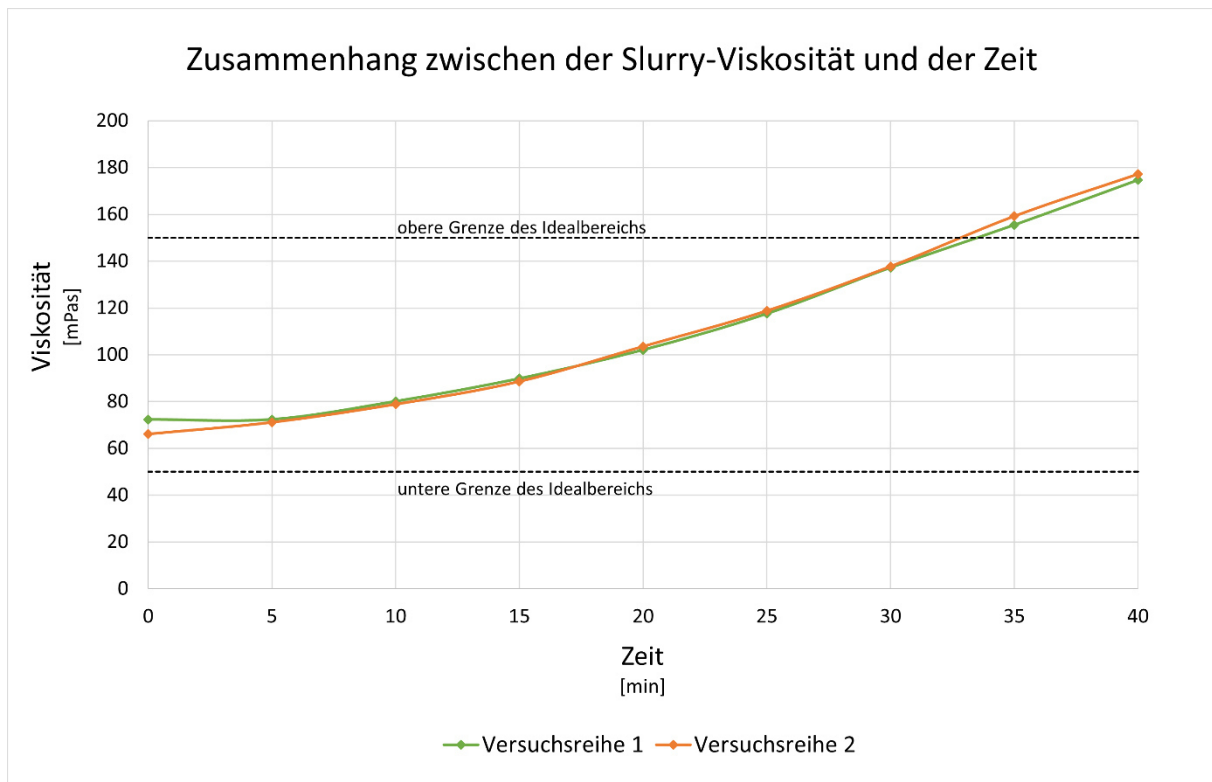


Abbildung 21: Zusammenhang zwischen der Slurry-Viskosität und der Zeit

### 5.3.2 Washcoat 2: Tauchgeschwindigkeit

Die Versuchsreihe „Washcoat 2: Tauchgeschwindigkeit“ untersucht die Abhängigkeit der Beladung von der Tauchgeschwindigkeit der Wabe. Dazu wurde ein Slurry auf Wasserbasis mit 28 w% Feststoffanteil hergestellt, der nach 15-minütigem Rühren (bei 1.000 bis 1.500 RPM) einen pH-Wert von 5,2 und eine Viskosität von 94 mPas aufwies. Ausgetestet wurden in dieser Versuchsreihe folgende Tauchgeschwindigkeiten: 6 cm / min, 12 cm / min, 18 cm / min und 24 cm / min.

### 5.3.3 Washcoat 3: Tauchzeit

Versuchsreihe „Washcoat 3: Tauchzeit“ betrachtet die Abhängigkeit der Beladung von der Tauchzeit der Wabe. Aufgrund des kurzen Zeitfensters, in dem der Slurry aufgrund seiner mit der Zeit steigenden Viskosität gut verarbeitbar ist, mussten zwei Slurries hergestellt werden, um die Waben dieser Versuchsreihe zu beschichten. Die Slurries basieren wieder auf Wasser und weisen einen Feststoffanteil von 28 w% auf. Der pH-Wert liegt zwischen 5,1 und 5,3 und die Viskosität nach 10-minütigem Rühren bei ca. 63 mPas. Insgesamt wurden drei unterschiedliche Tauchzeiten untersucht: 1 Minute, 5 Minuten und 10 Minuten.

### 5.3.4 Washcoat 4: Anzahl der Tauchvorgänge

Versuchsreihe „Washcoat 4: Anzahl der Tauchvorgänge“ untersucht die Auswirkungen auf die Beladung in Abhängigkeit von der Anzahl der Tauchvorgänge. Der dafür verwendete Slurry hat einen Feststoffanteil von 28 w%, einen pH-Wert von 4,9 und eine Viskosität von



ca. 63 mPas. Bei dieser Versuchsreihe wurden jeweils 3 Waben einmal, zweimal und dreimal getaucht und die Beladungen analysiert.

### 5.3.5 Washcoat 5: Kalzinierungstemperatur

In Versuchsreihe „Washcoat 5: Kalzinierungstemperatur“ wurde die Temperatur während der Kalzinierung variiert, da dazu in der Literatur unterschiedliche Werte angeführt werden [7] [24]. Für jede untersuchte Kalzinierungstemperatur (500 °C, 600 °C und 700 °C) wurde ein eigener Slurry hergestellt. Der Feststoffanteil lag bei allen drei Slurrys bei 28 w%, der pH-Wert bei ca. 4,9 und die Viskosität zwischen 61 und 65 mPas.

### 5.3.6 Washcoat 6: Viskosität

Versuchsreihe „Washcoat 6: Viskosität“ untersucht den Einfluss der Viskosität auf das Beschichtungsergebnis. Da die Slurryviskosität zeitabhängig ist (vgl. dazu Kapitel 5.3.1 und Abbildung 21), wurde jeder hergestellte Slurry im gleichen Zeitfenster (innerhalb von 30 Minuten) verarbeitet, damit die Ergebnisse vergleichbar sind. Um die Slurryviskosität in dieser Versuchsreihe weiter anpassen zu können, wurden wasserlösliche Bindemittel auf Basis von Polyvinylalkoholen (PVA) verwendet. Das bisher verwendete Bindemittel „Mowital B30H“ (vgl. dazu Kapitel 5.2.1) ist nicht für diesen Anwendungsfall geeignet, da es bei Kontakt mit Wasser ausflockt.

Bevor die Versuchsreihe gestartet werden konnte, musste ein geeignetes Bindemittel für den auf Wasser basierenden Slurry ausgewählt werden. Die wasserlöslichen PVA's (= Polyvinylalkohole) der Firma Kuraray Europe GmbH werden durch die Alkoholyse von Polyvinylacetat synthetisiert. Unterschiede in der breiten Produktpalette ergeben sich hauptsächlich aufgrund der unterschiedlichen Molekulargewichte und dem Anteil an verbliebenen Acetylgruppen [47]. Die Auswahl der PVA-Binder wurde nach Rücksprache mit der Firma Kuraray Europe GmbH auf vier Produkte eingeschränkt:

- Kuraray Poval 8-88 LA
- Kuraray Poval 25-98 R
- Kuraray Poval 28-99 LA
- Kuraray Poval 56-98 LA

Bei den Typen 8-88 LA, 28-99 LA und 56-98 LA handelt es sich um aschearme Typen und bei 25-98 R um ein Spezialpolymer mit Silanolgruppen. Die aschearmen Typen zeichnen sich durch eine steigende Viskosität mit steigender Nummer in ihrer Bezeichnung aus. Nähere Informationen sind dem technischen Produktdatenblatt zu entnehmen [47]. In der Literatur [7] [21] [23] wird angegeben, dass dem Slurry zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften (Viskosität) 2 bis 20 w% Binder zugegeben werden können.

Um ein Gefühl dafür zu bekommen, welche Viskositäten die vier ausgewählten Produkte aufweisen bzw. wie sie sich verhalten, wurden diese in unterschiedlichen Konzentrationen in Hinsicht auf ihren pH-Wert und ihre Viskosität untersucht (vgl. dazu Tabelle 3). Geplant wa-

ren Massenkonzentrationen von 1, 2, 5 und 10 w%. Bei der ersten Versuchsausführung (28-99 LA) mit einer Massenkonzentration von 10 w% konnte jedoch beobachtet werden, dass die Lösung so viskos wurde, dass die Rührkraft des Magnetrührers nicht mehr ausreichte. Daher wurde der maximale Massenanteil auf 8 w% herabgesetzt. Hier ergab sich bei der Messung der Viskosität das Problem, dass der Messbereich des verwendeten Viskosimeters zu klein war. Daher sind alle weiteren Versuchsreihen (8-88 LA, 25-98 R und 56-98 LA) mit einem maximalen Massenanteil von 7 w% durchgeführt worden.

Jedes der weißen, pulverförmigen Ausgangsprodukte wurde in unterschiedlichen Konzentrationen in Lösung gebracht (1, 2, 5 und 7 (8) w%). Laut Angaben des Herstellers ist es notwendig, das PVA-Pulver-Wassergemisch auf mindestens 95 °C zu erhitzen, um die Auflösung des PVA-Pulvers zu garantieren. Die Erwärmung kann sowohl direkt als auch indirekt erfolgen [48]. Für die Herstellung der PVA-Binderlösung wurde die benötigte Menge an destilliertem Wasser und PVA-Pulver abgewogen und in einem Becherglas auf einem beheizbaren Magnetrührer erwärmt. Um den Verlust des Wassers bei der Erwärmung durch Verdampfung zu vermeiden, wurde das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt. Aufgrund der großen Übertragungsverluste musste die Temperatur der Heizplatte auf 200 °C eingestellt werden, um die gewünschte Temperatur im PVA-Pulver-Wassergemisch von über 95 °C zu erreichen. Die Rührgeschwindigkeit lag zwischen 400 bis 600 RPM, höhere Rührgeschwindigkeiten führten zu einer deutlichen Schaumbildung an der Oberfläche der Lösung. Mit steigendem Massenanteil des PVA-Pulvers musste die Heizzeit im Allgemeinen verlängert werden. Eine Ausnahme bildet hier das Produkt 8-88 LA, bei dem bei allen Massenkonzentrationen eine Heizzeit von 30 Minuten ausreichte. Nachdem das PVA-Pulver mit bloßem Auge nicht mehr in der Lösung erkennbar war, wurde die Heizplatte abgedreht und die Lösung weitere 30 Minuten gerührt, um Homogenität zu gewährleisten.

Mit steigendem Massenanteil des PVA-Pulvers in wässriger Lösung sinkt der pH-Wert, die Lösung wird stetig saurer. Eine Ausnahme bildet der PVA-Binder 25-98 R, dessen pH-Wert trotz variierenden PVA-Gehalts gleichbleibt. Die deutlichste Veränderung weist der PVA-Binder 56-98 LA auf, dessen pH-Wert bei einer Erhöhung des Massenanteil von 1 w% auf 7 w% von 6,6 auf 5,6 sinkt (vgl. dazu Tabelle 3).

Bei der Viskosität lässt sich ein eindeutiger Trend feststellen: Je größer der Massenanteil des PVA-Pulvers in der Lösung, desto größer die Viskosität. Die Viskositäten der Lösungen der unterschiedlichen PVA-Binder steigen jedoch nicht in gleichem Maße mit steigendem Massenanteil des PVA-Binders an. In Abbildung 22 ist deutlich zu erkennen, dass die Funktion der Viskosität bei den Produkten 28-99 LA und 56-98 LA mit größerem Massenanteil des PVA-Pulvers steiler ansteigt als bei den übrigen zwei Produkten, wobei das Produkt 56-98 LA im Vergleich bei einem Massenanteil von 7 w% die größte Viskosität (ca. 205 mPas) aufweist.

Tabelle 3: pH-Werte und Viskositäten der PVA-Binderlösungen

Produkt	Massenanteil [w%]	Heizzeit		Rührzeit [h]	pH-Wert [-]	Viskosität [mPas]
		[h]	[°C]			
8-88 LA	1	0,5	200	0,5	5,7	1,5
	2	0,5	200	0,5	5,5	4,0
	5	0,5	200	0,5	5,5	10,0
	7	0,5	200	0,5	5,4	17,5
25-98 R	1	0,5	200	0,5	6,4	3,5
	2	0,5	200	0,5	6,4	6,5
	5	0,75	200	0,5	6,4	35,0
	7	1,0	200	0,5	6,4	85,0
28-99 LA	1	0,5	200	0,5	7,3	1,5
	2	0,75	200	0,5	7,0	3,0
	5	0,75	200	0,5	6,0	41,5
	8	1,0	200	0,5	5,9	275,0*
56-98 LA	1	0,75	200	0,5	6,6	4,0
	2	0,75	200	0,5	5,9	7,5
	5	1,0	200	0,5	5,7	77,5
	7	1,0	200	0,5	5,6	205,0

\*Die Viskosität wird aus dem Mittelwert der beiden Viskositätswerte bei Schergeschwindigkeiten von 300 und 600 s<sup>-1</sup> berechnet. Die Schubspannung bei einer Schergeschwindigkeit von 600 s<sup>-1</sup> ist bei dieser Lösung größer als 300 N/m<sup>2</sup> (größer als der verfügbare Messbereich des Viskosimeters). Daher wird die Viskosität mit dem Maximalwert der Schubspannung von 300 N/m<sup>2</sup> bestimmt. Es ist zu berücksichtigen, dass der wahre Wert der Viskosität dieser Lösung höher ist.

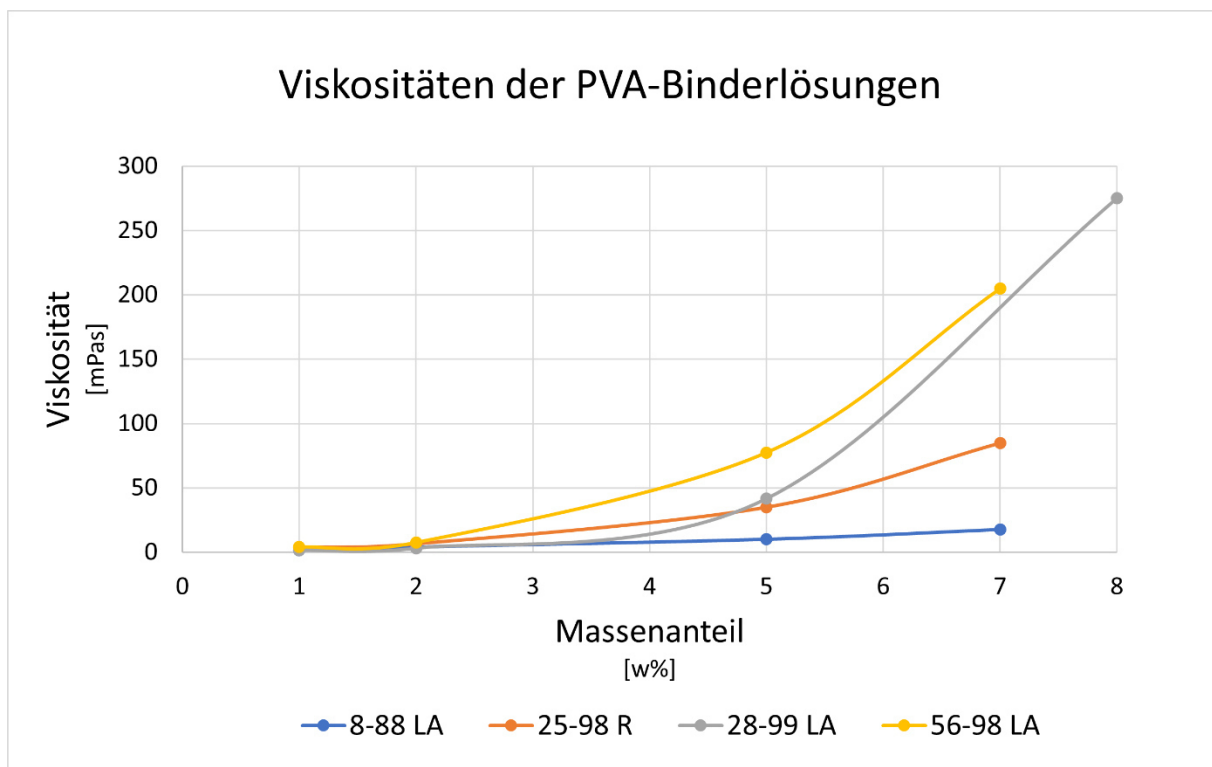


Abbildung 22: Viskositäten der PVA-Binderlösungen mit variierendem Massenanteil

Für die Versuchsreihe „Washcoat 6: Viskosität“ wurde aufgrund der oben angeführten Ergebnisse der PVA-Binder 56-98 LA (in Lösung mit einem Massenanteil von 7 w%) verwendet. Der Ausgangsslurry weist eine Viskosität von ca. 60 mPas auf. Laut Literatur liegt der Idealbereich für ein gutes Beschichtungsergebnis zwischen 50 und 150 mPas [24]. Mithilfe des PVA-Binders wird die Viskosität weiter angehoben. Dazu wurden drei Slurrys hergestellt, wobei zwei davon mit jeweils unterschiedlichen Mengen an 7 w%-PVA-Binderlösung versetzt wurden. Der erste Slurry blieb als Referenz ohne PVA-Binder, der zweite enthielt 5 w% der PVA-Binderlösung und der dritte 7 w%. Eine weitere Erhöhung des Anteils der PVA-Binderlösung (ein weiterer Versuch wurde mit 10 w% durchgeführt) führte zu einem sehr inhomogenen und gleichzeitig hochviskosen Slurry. Aufgrund dieser Eigenschaften war das Handling problembehaftet und der Slurry erfüllte die Voraussetzungen für eine qualitativ hochwertige Beschichtung nicht mehr.

Die Eigenschaften der Slurrys der Versuchsreihe „Washcoat 6: Viskosität“ sind in Tabelle 4 angeführt. Der zweite Slurry befindet sich mit einer Viskosität von ungefähr 100 mPas im mittleren Bereich und der dritte mit ca. 180 mPas knapp über dem Idealbereich von 50 bis 150 mPas. Der pH-Wert verändert sich durch die Zugabe des PVA-Binders nur marginal und pendelt sich um den Wert von ca. 5 ein.

Tabelle 4: Slurryeigenschaften der Versuchsreihe „Washcoat 6: Viskosität“

Versuchsreihe [-]	pH-Wert [-]	Viskosität [mPas]	Feststoffanteil [w%]
0 w% PVA-Binderlösung	4,9	57,39	28
5 w% PVA-Binderlösung	5,0	93,57	28
7 w% PVA-Binderlösung	5,0	177,16	28

### 5.3.7 Washcoat 7: pH-Wert

Mit Versuchsreihe „Washcoat 7: pH-Wert“ sollte der Einfluss des pH-Werts auf das Beschichtungsergebnis untersucht werden, da laut Literatur [24] [25] durch die Verschiebung des pH-Werts in einen stark sauren (pH-Wert < 5) oder stark basischen Bereich (pH-Wert > 9) die rheologischen Eigenschaften des Slurrys positiv beeinflusst werden können (vgl. dazu Kapitel 3.5.3.1). In Hinblick auf die Gefahr, dass durch die Manipulation des Slurrys mit Säuren und Basen Katalysatorgifte wie Schwefel (durch Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)) oder Chlor (durch Salzsäure (HCl)) eingebracht werden könnten, wurde der Einsatz von 0,1 molarer Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und 1,0 molarer Natriumhydroxid-Lösung (NaOH) angedacht.

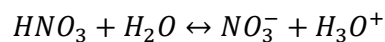
Für die Durchführung dieser Versuchsreihe wurde zuerst ein Slurry aus destilliertem Wasser und gemahlenem Böhmitpulver hergestellt, der in einem zweiten Schritt mit der Zugabe der Säure bzw. Base in den gewünschten pH-Bereich gebracht werden sollte. Um die notwendigen Mengen der zuzugebenden Säure bzw. Base und damit auch die passende Pipetten-

größe abschätzen zu können, wurden für die Zugabe der Säure bzw. Base folgende Überlegungen zur Veränderung des pH-Werts von ca. 5 auf ca. 4 angestellt:

Der pH-Wert ist definiert als der negative, dekadische Logarithmus der Konzentration der  $H_3O^+$ -Ionen.

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{Formel (2)}$$

Da es sich bei Salpetersäure um eine starke Säure handelt, dissoziiert diese in wässriger Lösung vollständig. Das bedeutet, dass 0,1 M Salpetersäure 0,1 mol / l  $H_3O^+$ -Ionen zur Verfügung stellt.



Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass zur Einstellung des pH-Werts von 5 auf 4 nur wenige Tropfen 0,1 M Salpetersäure notwendig sind. Daher fiel die Wahl der Pipette auf eine Pasteurpipette, mit der tropfenweise dosiert werden kann. Der pH-Wert des Slurrys wurde während des Pipettiervorgangs laufend mit einer pH-Elektrode überwacht. Nach Zugabe der ersten Tropfen Salpetersäure konnte keine Veränderung des pH-Werts detektiert werden. Auch bei einer weiteren Zugabe von Salpetersäure wurde keine Veränderung des pH-Werts beobachtet. Dasselbe Ergebnis trat bei der Zugabe von Natriumhydroxid auf. An diesem Punkt wurde der Versuch abgebrochen und eine weiterführende Literaturrecherche bzw. Fehlersuche angestellt (vgl. dazu Kapitel 7.1.1).

## 5.4 Katalytisch aktive Substanz

Bei der Optimierung der katalytisch aktiven Substanz wurden ebenfalls Versuchsreihen zu unterschiedlichen Parametern durchgeführt, um den Einfluss auf die Qualität der Beschichtung zu beurteilen. Die untersuchten Parameter lassen sich, ähnlich wie bei der Analyse des Washcoats, in folgende Kategorien einteilen:

- Slurrymanipulation (Dotierung mit Cer),
- Tauchvorgang (Tauchgeschwindigkeit, Tauchzeit, wiederholtes Tauchen) und
- Trocknungsvorgang (Kalzinierungstemperatur).

Die genauen Randbedingungen und die Ergebnisse der nachfolgenden Versuchsreihen sind im Anhang in Tabelle 13 und Tabelle 14 angeführt und werden in Kapitel 7.1.2 erörtert. Die Beschichtung mit der katalytisch aktiven Substanz wird auf schon mit Washcoat beschichteten Waben aus den Versuchsreihen „Washcoat 1: Feststoffanteil“ bis „Washcoat 7: pH-Wert“ durchgeführt. Pro Versuchsreihe werden wieder jeweils 3 Waben beschichtet, um eine gewisse Aussagefähigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die genaue Zuordnung der Waben kann ebenfalls Tabelle 13 bzw. Tabelle 14 im Anhang entnommen werden. Es wird an dieser Stelle festgehalten, dass die quantitative Bestimmung der Menge an abgeschiedener katalytisch aktiver Substanz durch einfaches Wiegen mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist. Es konnte beobachtet werden, dass der Washcoat beim Tauchvorgang in die Lösung der kataly-

tisch aktiven Substanz teilweise von der Wabe abbröckelt. Daher ist die durch Wiegen bestimmte Masse nicht ident mit der tatsächlich abgeschiedenen Menge an katalytisch aktiver Substanz. Um abschätzen zu können, wie groß der Fehler beim ersten Wiegeschritt ist, wurde bei zwei Versuchsreihen („katalytisch aktive Substanz 3: Anzahl der Tauchvorgänge“ und „katalytisch aktive Substanz 5: Dotierung mit Cer“) ein zusätzlicher Wiegeschritt eingeführt. Dabei wurde die Lösung der katalytisch aktiven Substanz vor und nach dem Tauchvorgang gemessen und somit die abgeschiedene Menge bestimmt (vgl. dazu Kapitel 7.1.2).

#### **5.4.1 Katalytisch aktive Substanz 1: Tauchgeschwindigkeit**

In dieser Versuchsreihe wurde die Tauchgeschwindigkeit untersucht. Wie bei der Beschichtung mit dem Washcoat (vgl. dazu Kapitel 5.3) waren die Geschwindigkeitseinstellungen für den Dip-Coater 6 cm / min, 12 cm / min, 18 cm / min und 24 cm / min. Die Lösung der katalytisch aktiven Substanz besteht bei allen nachfolgenden Versuchsreihen aus Nickelnitrat-Hexahydrat und Ethanol absolut (Reinheit > 99,95 %) und liegt in einer Konzentration von 200 g Nickelnitrat / l vor. Dieselbe Lösung wurde auch für die Versuchsreihen „katalytisch aktive Substanz 2: Tauchzeit“ bis „katalytisch aktive Substanz 4: Kalzinierungstemperatur“ verwendet.

#### **5.4.2 Katalytisch aktive Substanz 2: Tauchzeit**

Die Versuchsreihe „katalytisch aktive Substanz 2: Tauchzeit“ untersucht den Einfluss der Tauchzeit auf die Menge der abgeschiedenen katalytisch aktiven Substanz. Dabei wurden Tauchzeiten von einer Minute, fünf Minuten und zehn Minuten analysiert.

#### **5.4.3 Katalytisch aktive Substanz 3: Anzahl der Tauchvorgänge**

Neben der Tauchgeschwindigkeit und der Tauchzeit wurde für die katalytisch aktive Substanz ebenfalls die Auswirkung des wiederholten Tauchens auf die Menge des abgeschiedenen Materials auf der Wabe untersucht. Neben dem einmaligen Tauchen (als Referenzwert) wurden jeweils drei weitere Waben zweimal bzw. dreimal in die Lösung der katalytisch aktiven Substanz getaucht.

#### **5.4.4 Katalytisch aktive Substanz 4: Kalzinierungstemperatur**

Neben dem Tauchvorgang selbst wurde außerdem der Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Menge an abgeschiedener katalytischer Substanz auf dem Wabenkörper untersucht. Die analysierten Kalzinierungstemperaturen waren 500 °C, 600 °C und 700 °C. Dabei wurden die Waben im Muffelofen bei einer Temperaturänderungsgeschwindigkeit von 1 °C / Minute erwärmt, anschließend bei der Zieltemperatur für zwei Stunden gehalten und langsam abgekühlt. Die Kalzinierung fand in Luftatmosphäre statt (wie auch in den übrigen Versuchsreihen).

### 5.4.5 Katalytisch aktive Substanz 5: Dotierung mit Cer

Die Versuchsreihe „katalytisch aktive Substanz 5: Dotierung mit Cer“ zielt weniger auf die Haftbarkeit des katalytisch aktiven Materials ab als auf den Einfluss des Cers auf die katalytische Aktivität der Wabe. Diese Eigenschaft wird in den Kapiteln 6 und 7.2 näher beleuchtet. Die Dotierungen der Nickelnitrat-Lösungen mit Cer (aus Cernitrat-Hexahydrat) betragen 1 w%, 2 w% und 3 w%. Für die Herstellung der dotierten Lösungen zum Beschichten der Waben wurden die benötigten Mengen an Nickelnitrat-Hexahydrat und Ceriumnitrat-Hexahydrat eingewogen und in Ethanol absolut (> 99,95 %) unter Schütteln aufgelöst.

## 6 Wabenversuche an der Anlage

Eine Auswahl der hergestellten Wabenkatalysatoren wurde im für diese Diplomarbeit gebauten Methanisierungsreaktor im Labormaßstab (siehe Kapitel 4) getestet. Der Reaktor ist dafür in die schon bestehende Methanisierungsanlage des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der Montanuniversität Leoben integriert worden (Reaktor 4, vgl. dazu Abbildung 11).

Die Methanisierungsanlage konnte so geschaltet werden, dass die Eduktgase nur durch Reaktor 4 mit dem zu testenden Katalysator strömen. Die restlichen Anlagenteile (Reaktor 1 bis 3) wurden abgekoppelt. Ein Teil des Produktgasstroms gelangte zur Gasanalytik und anschließend mit dem restlichen Produktgas zur Fackel, in der es verbrannt wurde. Der Reaktor wurde von oben ca. 8 cm hoch (vgl. dazu Abbildung 23) mit kugeligem Inertmaterial gefüllt. Der Katalysator selbst wurde auf das Inertmaterial gestellt und mithilfe von Isoliermaterial (Fiberfrax® Durablanket S, Firma Unifrax) fixiert. Nach der Positionierung des Katalysators wurde das Reaktorrohr mit kugeligem Inertmaterial bis zur Oberkante aufgefüllt. Dadurch konnte ein Materialaustrag, im Falle einer abblätternen Beschichtung, größtenteils verhindert werden (vgl. dazu Tabelle 8). Insgesamt wurden 7 Wabenkatalysatoren getestet (vgl. dazu Tabelle 5).

Tabelle 5: Eckdaten zu den Wabenversuchen

Wabenbezeichnung	Versuchsdatum	Beladung	
		[w%]	Material
R1_01	30.11.2020	0,5	Nickeloxid
R1_02	03.11.2020	1,3	Nickelnitrat
R1_03	25.11.2020	2,3	Nickelnitrat
R2_01	05.11.2020	0,4	Nickeloxid
R2_02	12.11.2020	1,2	Nickelnitrat
W6_02	17.11.2020	1,6	Nickelnitrat
W6_08	01.12.2020	1,3	Nickelnitrat

Das Ziel dieser Versuche war es, herauszufinden, wie sich die Basis des Slurrys für den Washcoat (Wasser oder Ethanol) und der Kalzinierungsschritt auf die Haltbarkeit der Beschichtung auswirken. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Dotierung der katalytisch aktiven Substanz mit Cer auf die Performance des Katalysators untersucht.

### 6.1 Temperaturmanagement und -vermessung im Reaktor

Damit die eingebrachte Wärmemenge so gut wie möglich im Reaktor bleibt, wurden sowohl das Rohr des Gasvorwärmers als auch das Reaktorrohr mit Mineralwolle isoliert. Dafür wurden Rohrschalen aus Steinwolle mit einer Außenhaut aus Aluminium verwendet. Nach den ersten Versuchen (R1\_01, R1\_02 und R2\_01) wurden diese Isolierungen ausgetauscht, da sie für die auftretenden Temperaturen nicht ausgelegt waren. Die Außenseite des Gasvor-



wärmers und des Reaktorrohres wurden so heiß, dass die Mineralwolle anfang, sich schwarz zu verfärben. Die neue Isolierung bestand ebenfalls aus Steinwolle, die jedoch bis 1.000 °C temperaturbeständig ist (Fiberfrax® Durablanket S, Firma Unifrax). Die weißen Mineralwollmatten wurden um die Reaktorrohre gewickelt und mit dicker Alufolie (Firma Carl Roth) fixiert. Um die Temperatur im Reaktor nachzuverfolgen, wurden zwei Thermolemente (Typ K) installiert. Eines befindet sich am Reaktoreinlass, das zweite ausgangsseitig knapp über dem Wabenkatalysator (vgl. dazu Abbildung 23).

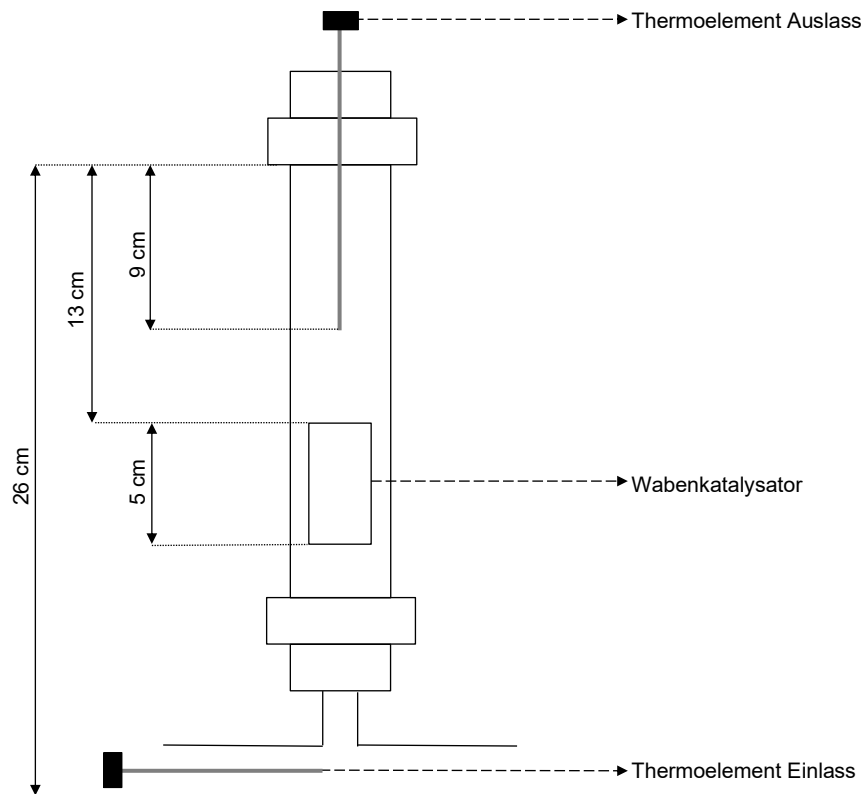


Abbildung 23: Skizze des Reaktorrohres mit Verortung der Thermolemente

## 6.2 Aktivierung der Wabenkatalysatoren in Reaktor 4

Vor dem eigentlichen Methanisierungsversuch muss der Katalysator mit Wasserstoff aktiviert werden. Dafür gibt es je nach Art des Katalysators unterschiedliche Empfehlungen (z.B. [15] [17] [22] [34] [49]) für die Aufheizrate (von ca. 1 °C / Minute bis 30 °C / Minute), die Haltezeit (von 40 Minuten bis 4 Stunden), die Haltetemperatur (von 400 °C bis 800 °C) und die umgebende Atmosphäre (z.B. reiner Wasserstoff, Mischungen von Wasserstoff und Stickstoff in unterschiedlichen Anteilen, Kohlenmonoxid).

Für die durchgeführten Versuche wurde das Aktivierungsprozedere an jenes angelehnt, das für den normalerweise verwendeten Schüttkatalysator empfohlen wird [49]. Vor der Aktivierung wurde die Anlage für eine Stunde mit reinem Stickstoff (5 l / min) gespült, um etwaige Reste von anderen Gasen oder Verunreinigungen zu entfernen. In den nachfolgenden Diagrammen (Abbildung 24 (a) bis (f)) sind die zeitlichen Verläufe der Eduktströme und der Ka-

talysatortemperatur während der Aktivierung für alle sieben durchgeführten Versuche aufgetragen. Die stufenweise Umstellung von der Spülung mit Stickstoff (blaue Linie) auf Wasserstoff (grüne Linie) ist deutlich zu erkennen. Bei jedem Versuch wurde damit nach ca. 60 Minuten begonnen, außer bei Versuch R2\_01. Hier wurde vergessen, die Bypass-Leitung am Anfang des Versuchs zu schließen. Dadurch ging ein Teil des Feeds am Reaktor vorbei, es kam zu einem niedrigeren Wärmeeintrag und zu einer verzögerten Erwärmung des Katalysators (im Vergleich zu den bisher durchgeführten Versuchen). Nach der Schließung der Bypass-Leitung stieg die Temperatur sprunghaft an (vgl. dazu Abbildung 24 (d)).

Während der Spülung mit Stickstoff wurde der Gasvorwärmer von Reaktor 4 langsam hochgefahren. Nach einer Stunde wurden bei den Versuchen am Reaktoreinlass ungefähr 350 °C und im Katalysator selbst ca. 130 °C gemessen. Nun wurde der Stickstoff schrittweise durch Wasserstoff ersetzt, während die Leistung des Gasvorwärmers weiter hochgedreht wurde. Beim ersten Versuch (R1\_01) wurde dieser mit maximal 70 % Leistung betrieben. Der nächste Versuch (R1\_02) zeigte die Grenzen der zuerst verwendeten Isolierung auf, die bei 80 % Leistung des Gasvorwärmers zu schwelen begann. Daraufhin wurde die Mineralwolle durch eine gleichwertige ausgetauscht und die Leistung auf 60 % zurückgeregelt. Vor dem Start von Versuch R2\_02 wurde die Mineralwolle durch eine bei höheren Temperaturen beständige Mineralwolle ausgetauscht. Der Effekt der neuen Isolierung konnte über die gleichmäßigere Erwärmung des Katalysators beobachtet werden. Im Vergleich zwischen den beiden Mineralwollisolierungen zeigt sich deutlich, dass die Versuche mit der hitzebeständigeren Mineralwolle einen stetigeren Temperaturverlauf aufzeigen (R1\_03, R2\_02, W6\_02 und W6\_08 in Abbildung 24 (c), (e), (f), (g)).

Im Vergleich der Diagramme fällt auf, dass die Temperatur des Katalysators bei Versuch R1\_01 deutlich niedriger ist als bei den übrigen (ca. 120 °C am Ende des Aktivierungsvorganges im Vergleich zu ca. 300 °C). Bei diesem Versuch befand sich das zweite Thermoelement deutlich weiter weg vom Katalysator (mehr als 4 cm, vgl. dazu Abbildung 23) als bei den anderen Versuchen und zeigte somit eine niedrigere Temperatur an. Da das Thermoelement bei jedem Wechsel des Katalysators ebenfalls ausgebaut werden muss, ist eine erneute richtige Positionierung ausschlaggebend für die adäquate Überwachung der Katalysatortemperatur.

Neben der Steigerung der Leistung des Gasvorwärmers besteht auch die Möglichkeit der Erhöhung des Massenstroms, um die Temperatur im Katalysatorinneren zu erhöhen. Aufgrund des Zusammenhangs

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad \text{Formel (3)}$$

wird durch eine Erhöhung des Massenstroms ( $\dot{m}$ ) ( $c_p$  und  $\Delta T$  bleiben konstant) die eingebrachte Wärmemenge ( $\dot{Q}$ ) erhöht. Außerdem steigert die Erhöhung des Massenstroms die Gasgeschwindigkeit und damit die Turbulenz. Der Turbulenzgrad im Gasvorwärmer kann über die Reynoldszahl (Re) ausgedrückt werden [50].

$$Re = \frac{v \cdot d_{\text{Rohr}} \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Formel (4)}$$

$v$  beschreibt die Strömungsgeschwindigkeit des Mediums,  $d_{\text{Rohr}}$  den Rohrdurchmesser,  $\rho$  die Dichte des Mediums und  $\eta$  die Viskosität. Der von der Heizwendel auf das Gas übergehende Wärmestrom wird hauptsächlich vom Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  und zu einem geringeren Grad von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und der Übertragungsfläche  $A$  bestimmt [50].

$$\dot{Q}_{\text{Heizwendel-Gas}} = \alpha \cdot \Delta T \cdot A \quad \text{Formel (5)}$$

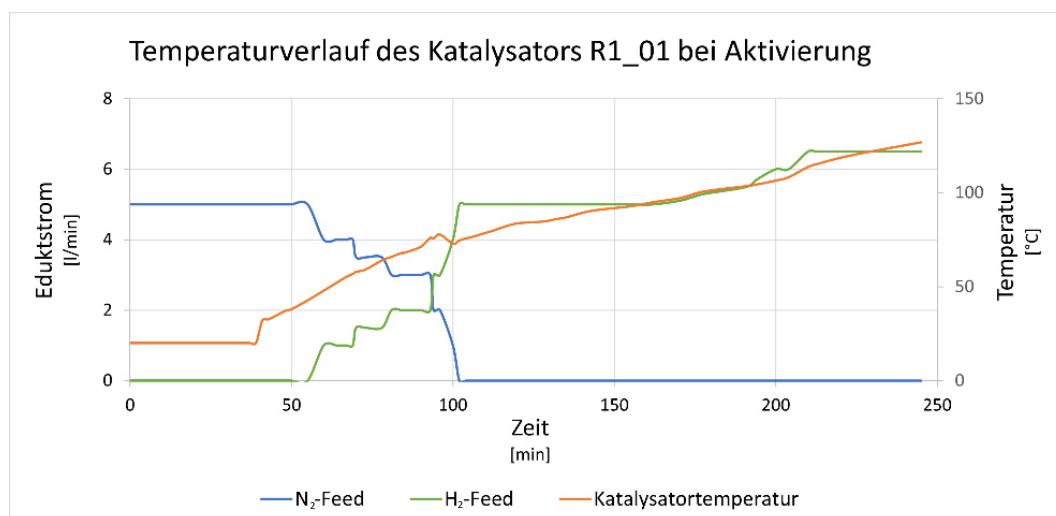
Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  kann mithilfe einer Nusselt-Beziehung ermittelt werden. Die Nusselt-Beziehung ist immer eine Funktion der Reynoldszahl (also der Turbulenz). Neben der Nusselt-Zahl ist der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  von der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und der charakteristischen Länge / Dicke  $d$  des Werkstoffs abhängig [50].

$$Nu = f(Re) \quad \text{Formel (6)}$$

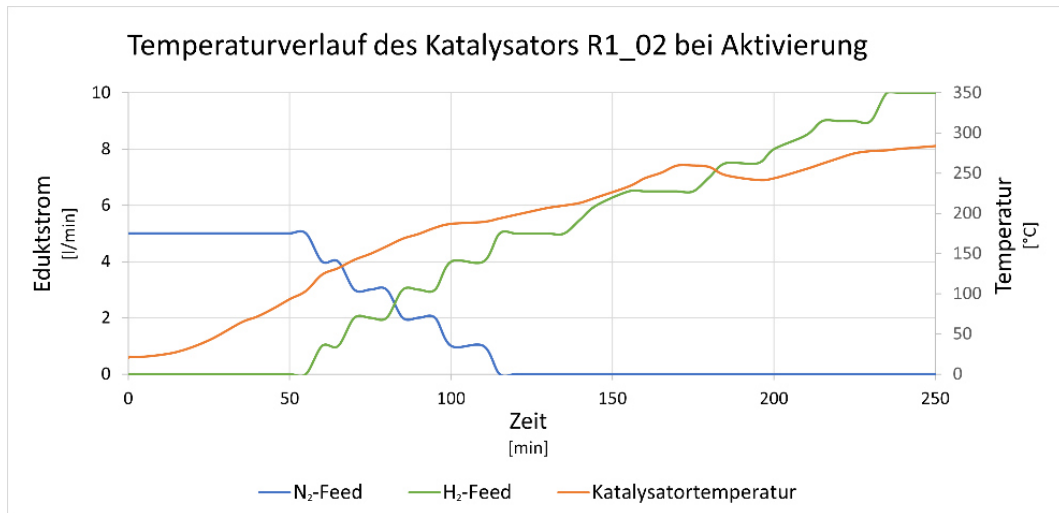
$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} \quad \text{Formel (7)}$$

Eine erhöhte Gasgeschwindigkeit aufgrund eines erhöhten Massenstroms führt also zu einem besseren Wärmeübergang zwischen Heizwendel und Gas im Inneren des Gasvorwärmers, wodurch die Gastemperatur nach dem Gasvorwärmer steigt. Durch diese beschriebenen Effekte führt ein größerer Massenstrom zu einer Steigerung der eingebrachten Wärmemenge und zu einer Steigerung der Temperatur im Inneren des Reaktors bzw. Katalysators.

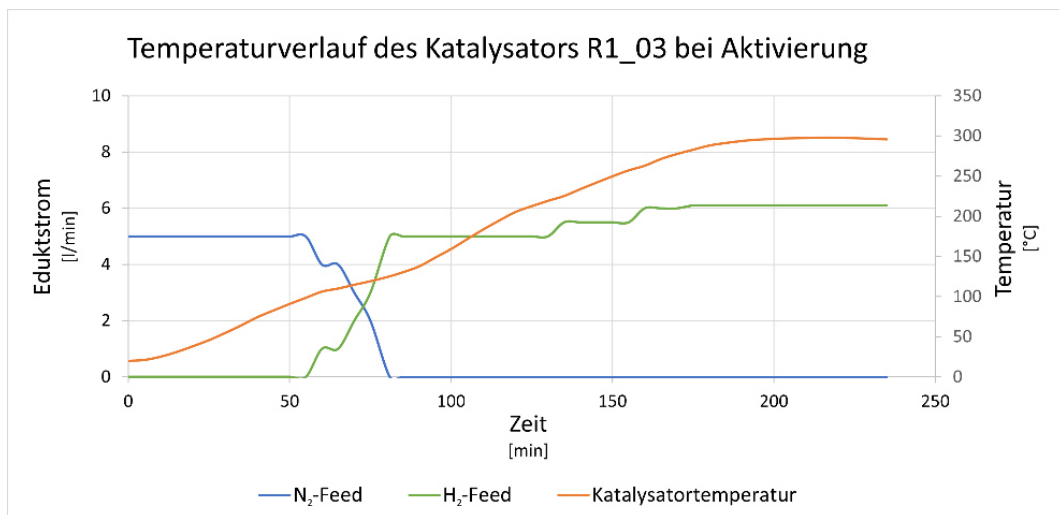
Nach ungefähr drei Stunden konnte die Zieltemperatur von über 315 °C im Katalysatorinneren erreicht werden. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Temperatur für zwei Stunden gehalten (vgl. dazu Abbildung 24). Das Aktivierungsprozedere für den Wabenkatalysator dauerte insgesamt ungefähr 5 Stunden.



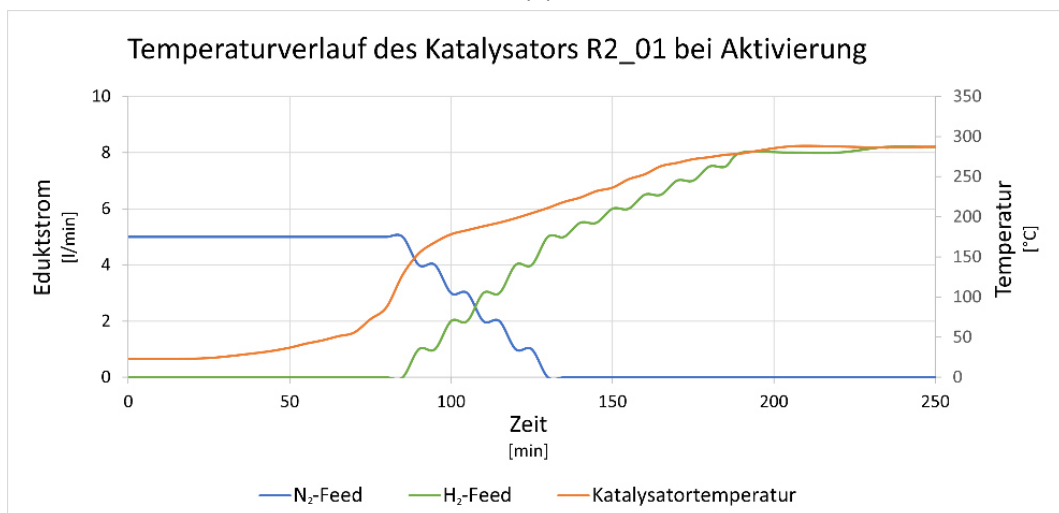
(a)



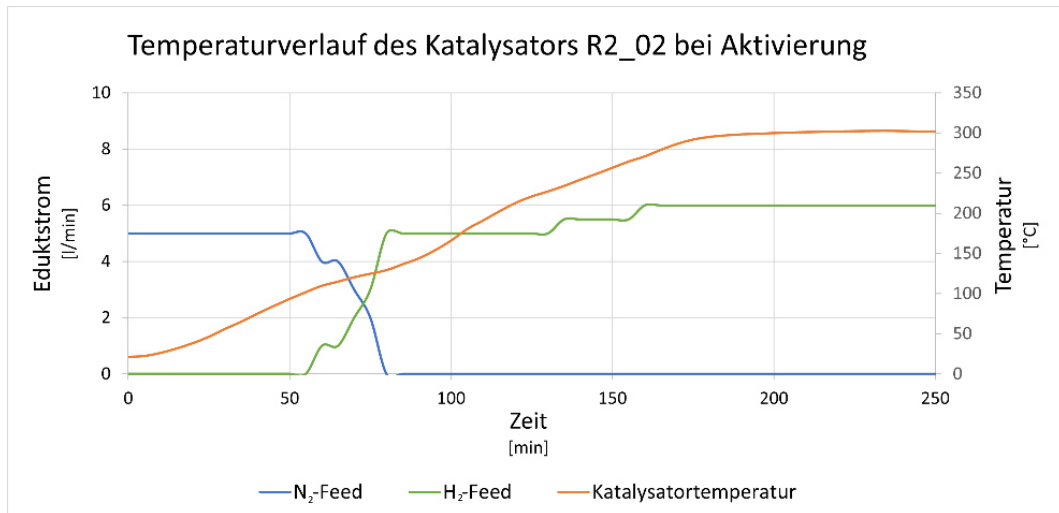
(b)



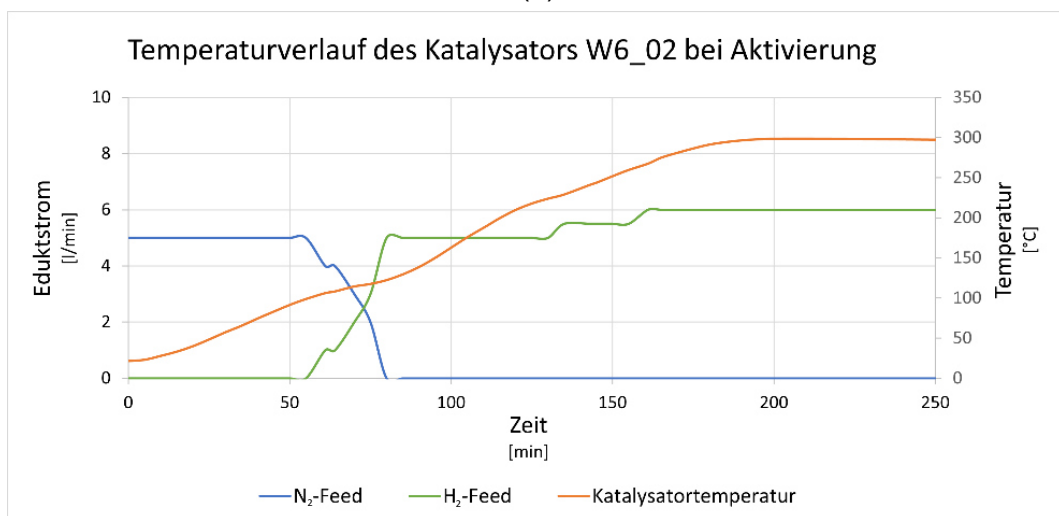
(c)



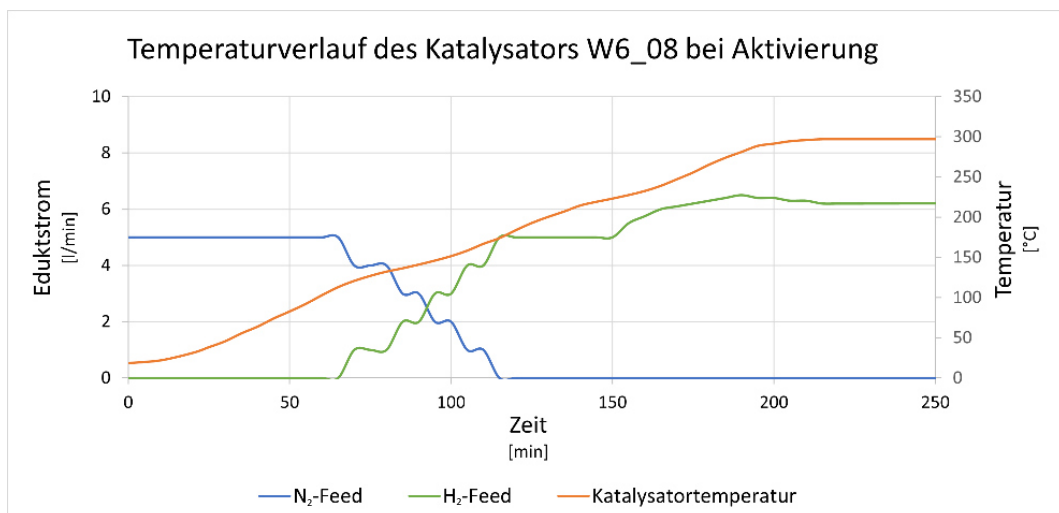
(d)



(e)



(f)



(g)

Abbildung 24: Temperaturverläufe der Katalysatoren R1\_01 (a), R1\_02 (b), R1\_03 (c), R2\_01 (d), R2\_02 (e), W6\_02 (f) und W6\_08 (g) bei der Aktivierung inkl. Eduktströme (Wasserstoff und Stickstoff)

### 6.3 Katalytische Methanisierung

Nach der Aktivierung der Katalysatoren starteten die eigentlichen Methanisierungsversuche. Zur Austestung der katalytischen Aktivität wurden unterschiedliche Betriebspunkte angefahren und die Volumskonzentrationen von Kohlenmonoxid und Methan im Produktgas mithilfe der Gasanalytik gemessen. Bevor das Gas analysiert werden konnte, wurde es abgekühlt und durch einen Kondensationsabscheider geführt, der vorhandenes Wasser abtrennt. Die Messung der Gaskomposition (CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>) wurde mit einem Infrarot-Photometer (URAS 26, ABB GmbH) durchgeführt. Für die Bestimmung des H<sub>2</sub>-Anteils wurde ein Messgerät eingesetzt, dessen Messprinzip auf der thermischen Leitfähigkeit basiert (CALDOS 27, ABB GmbH). Eine Kalibrierung der verwendeten Messgeräte wurde wöchentlich durchgeführt. Die Betriebspunkte unterschieden sich durch die Anteile und Mengen der Edukte (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>), dadurch im Volumenstrom und der GHSV („gas hour space velocity“) (vgl. dazu Tabelle 6). Die GHSV, auch Raumgeschwindigkeit genannt, ist der Quotient aus dem Volumenstrom (des Gases) und dem Katalysatorvolumen.

$$v_{Raum} = \frac{\dot{V}_{Gas}}{V_{Katalysator}} \quad \text{Formel (8)}$$

An dieser Stelle ist festzuhalten, dass nicht bei jedem Katalysator alle Betriebspunkte angefahren wurden. Vor allem die ersten beiden Betriebspunkte wurden bei späteren Versuchen aufgrund ihrer sehr hohen GHSV-Werte ausgelassen. Als Vergleichswerte können GHSV-Werte von 1.000 bis 6.000 1 / h für den Betrieb der Reaktoren 1 bis 3 herangezogen werden. Die Laufzeit pro Betriebspunkt betrug 10 Minuten.

Tabelle 6: Betriebspunkte bei den Methanisierungsversuchen

Betriebspunkt [-]	CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> [-]	Volumenstrom [l / min]	GHSV [1 / h]
	[l / min]	[Vol.-%]	[l / min]	[Vol.-%]	[l / min]	[Vol.-%]			
1	0,4	4,2	8,1	84,4	1,1	11,5	1:20	9,6	51.200
2	0,4	4,7	8,1	95,3	0	0	1:20	8,5	45.333
3	0,25	12,5	1,75	87,5	0	0	1:7	2	10.667
4	0,25	7,7	3	92,3	0	0	1:12	3,25	17.333
5	0,6	20	2,4	80	0	0	1:4	3	16.000

Betriebspunkt 1 und 2 unterschieden sich nur in der Aufgabe von Stickstoff, die bei Betriebspunkt 2 auf null gesetzt wurde. Mit einem Volumenstrom von 9,6 bzw. 8,5 l / min ist die GHSV sehr hoch, die Verweilzeit der Edukte und die mögliche Reaktionszeit relativ gering. Bei beiden Betriebspunkten wurde mehr Wasserstoff zur Verfügung gestellt als aus der Stöchiometrie der Reaktion zur CO<sub>2</sub>-Methanisierung benötigt wird.



Im Gegensatz dazu ist der Volumenstrom bei Betriebspunkt 3 und 4 sehr gering und gerade ausreichend, um die Gasanalytik zu versorgen. Aufgrund der geringen Volumenströme sind die GHSV-Werte deutlich niedriger. Bei Betriebspunkt 5 wurde bei einem Volumenstrom von 3 l / min ein stöchiometrisches Verhältnis von CO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub> gewählt.

Alle sieben Versuche wurden mit Reingasen durchgeführt, dadurch wurde das Risiko der Verunreinigungen der Katalysatoren mit Giften (z.B. Schwefel oder Chlor) ausgeschlossen. Die Ergebnisse aller Methanisierungsversuche werden in Kapitel 7.2 diskutiert.

## 7 Ergebnisse / Diskussion

In diesem Kapitel werden zuerst die Ergebnisse der Wabenbeschichtungen im Labor (Washcoat und katalytisch aktive Substanz) besprochen, gefolgt von den Ergebnissen der Methanisierungsversuche, die in Reaktor 4 durchgeführt wurden. Zum Schluss wurde aus der Summe dieser Ergebnisse die unter diesen Rahmenbedingungen optimale Katalysator-konfiguration abgeleitet.

### 7.1 Ergebnisse der Wabenbeschichtungen im Labor

#### 7.1.1 Washcoat

Die Ergebnisse der Versuchsreihe „Washcoat 1: Feststoffanteil“ zeigen, dass die Beladung mit zunehmendem Feststoffanteil steigt. In Abbildung 25 (a) sind die durchschnittlichen Beladungen der Waben mit Washcoat für Slurries mit 10 w%, 20 w%, 25 w% und 30 w% Feststoffanteil dargestellt. Zur besseren Orientierung wurden auch die Ergebnisse der Versuchsreihe mit dem wasserbasierten Slurry bei der Auswahl des Basisprozederes (28 w% Feststoffanteil) in das Diagramm aufgenommen (in blau dargestellt). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Beladung sprunghaft steigt, wenn der Slurry einen Feststoffanteil von 30 w% aufweist. Jedoch wird die Beschichtung mit diesem sehr viskosen Slurry deutlich ungleichmäßiger bzw. rissiger und das Handling des Slurries schwieriger. Daher wurde der bestmögliche Feststoffanteil mit 28 w% festgelegt und die Slurries in den folgenden Versuchsreihen mit diesem Feststoffanteil hergestellt.

In Abbildung 25 (b) sind die durchschnittlichen Wabenbeladungen der Versuchsreihe „Washcoat 2: Tauchgeschwindigkeit“ inkl. der Streuung angegeben. Aus den Ergebnissen lässt sich kein eindeutiger Trend feststellen. Die größte durchschnittliche Beladung (mit vergleichsweise geringer Streuung) wurde mit einer Tauchgeschwindigkeit von 12 cm / min erzielt und beträgt ca. 8,3 w% in Bezug auf das Gewicht der Rohwabe. Eine ähnliche durchschnittliche Beladung wurde mit einer Tauchgeschwindigkeit von 24 cm / min erzielt, wobei die Ergebnisse mit steigender Tauchgeschwindigkeit deutlich stärker streuen. Eine ähnlich große Streuung der Ergebnisse wurde auch bei einer Tauchgeschwindigkeit von 18 cm / min festgestellt. Die (negativen) Beladungswerte, die zu einer negativen Streuung führen (bei einer Tauchgeschwindigkeit von 18 und 24 cm / min), sind wahrscheinlich dem Abbröckeln von Cordierit während des Handlings der Waben geschuldet. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde für einen Slurry mit 28 w% Feststoffanteil eine Tauchgeschwindigkeit von 12 cm / min festgesetzt und für die weiteren Versuchsreihen verwendet. Dieses Ergebnis liegt in derselben Größenordnung wie der in der Literatur angeführten Referenzwert von 13 cm / min [7].

Die besten durchschnittlichen Ergebnisse der Beladung wurden in der Versuchsreihe „Washcoat 3: Tauchzeit“ mit einer Tauchzeit von einer Minute erreicht. Allerdings streuen die Werte bei der kürzesten Tauchzeit (1 Minute) am meisten. Eine Tauchzeit von fünf Minuten führt zur niedrigsten Beladung, jedoch auch zur geringsten Streuung der Ergebnisse. Die

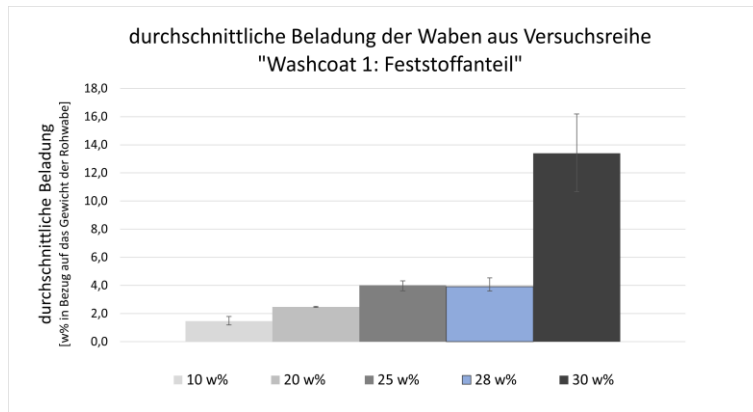


längste Tauchzeit (10 Minuten) liefert mittelmäßige Ergebnisse in Hinsicht auf die durchschnittliche Beladung und Streuung (vgl. dazu Abbildung 25 (c)). Auffällig ist, dass die Beladung direkt nach dem Tauchen der Wabe mit längerer Tauchzeit steigt (vgl. dazu Tabelle 12 im Anhang). Da die Beladung nach dem Kalzinieren bei längeren Tauchzeiten jedoch niedriger ist als bei kürzeren, kann davon ausgegangen werden, dass mit steigender Tauchzeit mehr Wasser in den Wabenkörper hineindiffundiert bzw. sich an der Wabenoberfläche anlagert und während dem Trocknungs- und Kalzinierungsprozess verdampft. Aufgrund der höchsten durchschnittlichen Beladung wurde die Tauchzeit von einer Minute als bestmögliche Variante gewählt.

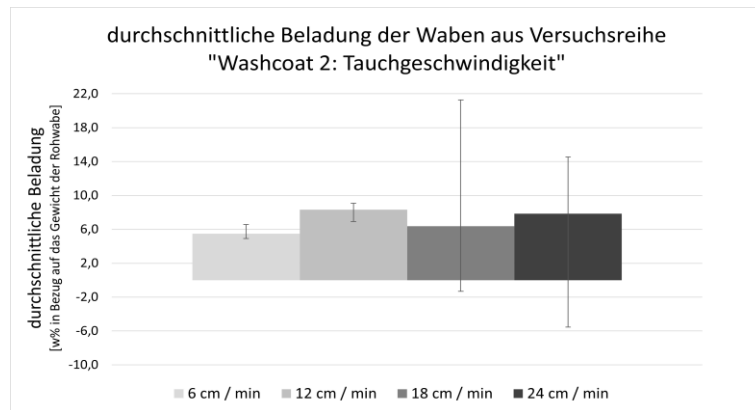
Bei der Auswertung der Ergebnisse von Versuchsreihe „Washcoat 4: Anzahl der Tauchvorgänge“ lässt sich ein eindeutiger Trend feststellen. Je öfter die Wabe getaucht wird, desto größer wird die Beladung. Vom einmaligen bis zum dreimaligen Tauchen kann eine durchschnittliche Steigerung von ca. 5,5 w% auf ca. 7 w% Gesamtbeladung erreicht werden (vgl. dazu Abbildung 25 (d)). Die Streuungen der Ergebnisse bewegen sich bei allen Waben in einem ähnlichen Bereich. Daher kann abgeleitet werden, dass für eine maximale Beladung mit Washcoat dreimaliges Tauchen am vielversprechendsten ist.

Wie bei der Variation der Anzahl der Tauchvorgänge kann auch bei der Höhe der Kalzinierungstemperatur („Washcoat 5: Kalzinierungstemperatur“) ein eindeutiger Trend festgestellt werden. Die Beladung der Waben steigt mit höherer Kalzinierungstemperatur von ca. 6 w% auf 7,5 w% an. Die Streuungen der Werte liegen bei Kalzinierungstemperaturen von 500 °C und 700 °C in der gleichen Größenordnung, während die Streuung der Werte bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C etwas größer ist (vgl. dazu Abbildung 25 (e)). Durch den größeren Wärmeeintrag bei einer höheren Kalzinierungstemperatur könnte die Adhäsion zwischen den Partikeln des Washcoats und der Wabenoberfläche verbessert werden und somit zu der größeren Beladung führen. Auf Basis dieser Ergebnisse wird eine Kalzinierungstemperatur von 700 °C für den Washcoat vorgeschlagen.

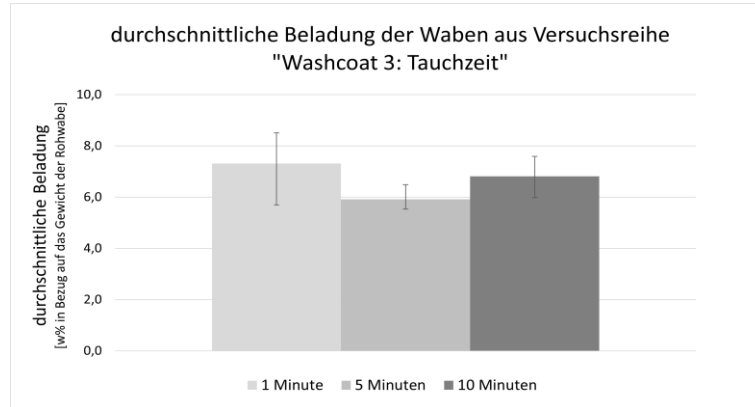
Abbildung 25 (f) zeigt die durchschnittliche Beladung der Waben aus Versuchsreihe „Washcoat 6: Viskosität“. Dabei ist ein leichter Trend zu erkennen, der eine steigende Beladung mit einem höheren Anteil des PVA-Binders im Slurry (und damit steigender Viskosität) zeigt. Die durchschnittliche Beladung beträgt bei der Beschichtung mit dem Referenzslurry (0 w% PVA-Binderlösung) ca. 9,2 w% bezogen auf das Gewicht der Rohwabe. Diese Werte steigen bei einem Gehalt von 5 w% PVA-Binderlösung auf ca. 9,7 w% und bei einem Gehalt von 7 w% PVA-Binderlösung auf ca. 10,0 w% bezogen auf das Gewicht der Rohwabe. Auffällig bei dieser Versuchsreihe ist vor allem die Veränderung der Streuung der Ergebnisse mit steigendem Anteil des PVA-Binders im Slurry. Beim Referenzslurry (0 w% PVA-Binderlösung) weisen die Werte eine Spannweite von ca. 6 w% auf. Sie nimmt deutlich ab, je mehr PVA-Binder im Slurry vorhanden ist, beträgt bei einem Anteil von 5 w% PVA-Binderlösung im Slurry ca. 2,4 w% und bei einem Anteil von 7 w% PVA-Binderlösung im Slurry ca. 0,8 w%. Aufgrund der steigenden Beladung und sinkenden Streuung der Ergebnisse mit größer werdendem Anteil des PVA-Binders im Slurry wird ein Anteil von 7 w% PVA-Binderlösung im Slurry als Standard für zukünftige Wabenbeschichtungen festgesetzt.



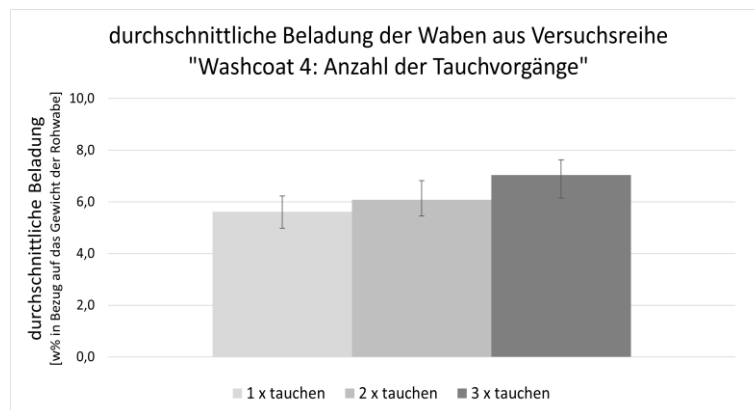
(a)



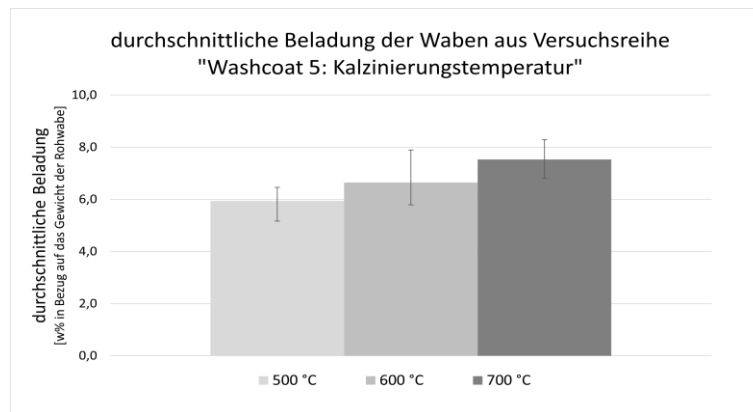
(b)



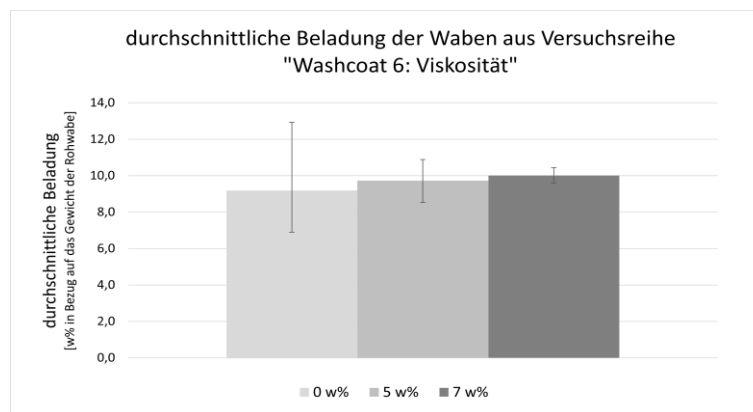
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung 25: durchschnittliche Beladung aus den Versuchsreihen „Washcoat 1“ (a) bis „Washcoat 6“ (f) inkl. Angabe der Streuung

Bei der Durchführung der Versuchsreihe „Washcoat 7: pH-Wert“ gelang es nicht, den pH-Wert mit der Zugabe von Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) auf den Wert 4 einzustellen. Da in der Literatur an mehreren Stellen (z.B. [21]) angeführt wird, dass der pH-Wert des Slurrys mit Salpetersäure eingestellt werden kann, wurde eine weiterführende Literaturrecherche durchgeführt. Diese ergab, dass Böhmit (eine Erscheinungsform von Aluminiumoxid) amphoter, also sowohl mit Säuren als mit Basen, zu Aquahydroxo-Ionen reagiert. Die weiteren ablaufenden Reaktionsmechanismen gestalten sich komplex. Die Moleküle, die dabei entstehen können, sind jedoch dafür bekannt, Puffereigenschaften aufzuweisen (v.a. Isopoly-Ionen von Aluminium, die z.B. zur Pufferkapazität in Böden beitragen) [51]. Das würde erklären, warum sich der pH-Wert bei Zugabe der Salpetersäure nicht verändert hatte. Die Literaturrecherche ergab nicht, wie die Puffereigenschaft von Aluminiumoxid bzw. Böhmit umgangen werden könnte bzw. wie die Autoren mit diesem Umstand umgegangen sind. Eine Möglichkeit wäre, die benötigte Menge an Säure auszurechnen, sie dem Slurry zuzugeben und das als „Einstellung des pH-Werts“ zu werten. Der Sinn der pH-Wert-Einstellung ist die Veränderung der rheologischen Eigenschaften des Slurrys und diese findet wahrscheinlich auch statt, wenn keine pH-Wert-Veränderung detektiert werden kann.

Die Zugabe von (verdünnter) Salpetersäure zu Böhmithydrosolen führt unter Normalbedingungen zur Bildung von basischen Aluminiumnitraten (Aluminiumsalzen). Diese werden an

der Oberfläche der Aluminiumaquaoxidkristalle adsorbiert und lösen dort einen Peptisationsvorgang aus, der eine dispergierende Wirkung hat und die Rheologie des Hydrosols verändert. Die dispergierende Wirkung beruht auf zwei Phänomenen: Aluminiumnitrat wirkt als Peptisator (= Ion mit starker elektrischer Ladung) an der Oberfläche der Aluminiumaquaoxidkristalle, wodurch die gleichsinnige, hier negative, Aufladung erhöht wird. Simultan bildet sich eine Solvathülle, d.h. der positiv geladene Pol des Lösungsmittels richtet sich zum Anion aus (oder umgekehrt). Dadurch vergrößern sich die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den einzelnen Solvatkomplexen und die Moleküle richten sich in einer geordneten Struktur aus, die in einer Abnahme der Viskosität resultiert. Dieses Phänomen ist abhängig vom molaren Verhältnis zwischen Salpetersäure und dem Böhmithydrosol und wird durch eine Maximumbeziehung beschrieben – die niedrigste Viskosität zeigt die maximale Redispergierung an. Über diesen Punkt hinaus lösen sich die Solvathüllen auf, die Teilchenabstände verringern sich, die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen nehmen wieder zu und die Viskosität steigt. Es konnte gezeigt werden, dass diese kolloidchemischen Vorgänge Einfluss auf die Porenstruktur und die mechanische Festigkeit von Aluminiumoxid haben, das zu Formlingen weiterverarbeitet wurde [52].

Unter einem Hydrosol versteht man im Allgemeinen eine kolloidale Lösung, die als Dispersionsmittel Wasser enthält. Als kolloidal wiederum werden Teilchen bezeichnet, die einen Durchmesser zwischen 1 und 100 nm aufweisen [52]. Die Partikelgröße des verwendeten Böhmits ist deutlich größer (vgl. dazu Kapitel 5.2.1), daher ist es fraglich, ob die hier beschriebenen partikulären Vorgänge aufgetreten sind. Trotz des gescheiterten Versuchs ist an dieser Stelle festzuhalten, dass die Manipulation des pH-Werts des Slurrys zu einer positiven Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften in Hinblick auf die Qualität des Washcoats führen kann und bei zukünftigen Versuchsreihen weiterverfolgt werden sollte.

### 7.1.2 Katalytisch aktive Substanz

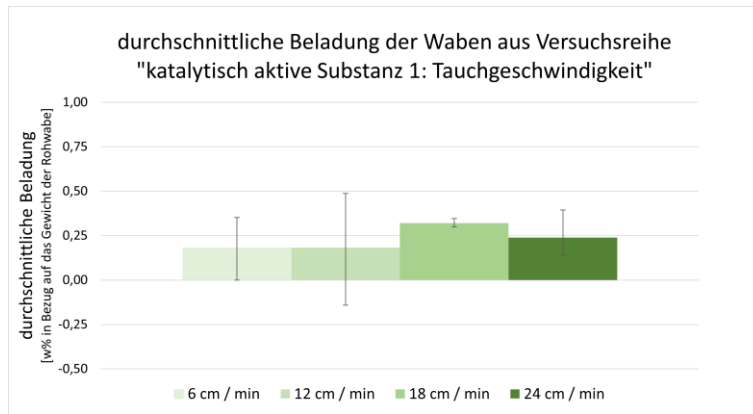
In Abbildung 26 (a) sind die quantitativen Ergebnisse der Versuchsreihe „katalytisch aktive Substanz 1: Tauchgeschwindigkeit“ dargestellt. Die besten Ergebnisse wurden, im Gegensatz zur Beschichtung mit Washcoat, mit einer Tauchgeschwindigkeit von 18 cm / min erzielt. Hierbei ist sowohl die durchschnittliche Beladung am größten als auch die Streuung der Werte am geringsten. Bei kleineren Tauchgeschwindigkeiten konnten nur geringere durchschnittliche Beladungen erzielt werden, wobei die Streuung der Werte auch deutlich größer ist. Bei einer Tauchgeschwindigkeit, die größer als 18 cm / min ist, sinkt die durchschnittliche Beladung wieder und die Werte streuen in einem größeren Bereich. Basierend auf diesen Ergebnissen wird eine Tauchgeschwindigkeit von 18 cm / min für die Beschichtung mit der katalytisch aktiven Substanz festgelegt. Ein Grund für die unterschiedlichen Tauchgeschwindigkeiten bei Washcoat und katalytisch aktiver Substanz kann in der Viskosität der Lösungen liegen. Die Lösung der katalytisch aktiven Substanz ist sehr niedrig viskos, ähnlich wie Wasser (ca. 1 mPas), während der Slurry für den Washcoat deutlich viskoser ist (ca. 90 mPas). Es kann somit die Annahme getroffen werden, dass die Viskosität einer Lösung indirekt proportional mit der idealen Tauchgeschwindigkeit zusammenhängt.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe „katalytisch aktive Substanz 2: Tauchzeit“ sind in Abbildung 26 (b) dargestellt. Die größte durchschnittliche Beladung konnte bei einer Tauchzeit von zehn Minuten festgestellt werden. Bei dieser Versuchsserie ist auch die Streuung der Werte am geringsten. Die geringste durchschnittliche Beladung und die größte Streuung traten bei einer Tauchzeit von fünf Minuten auf, während bei einer Tauchzeit von einer Minute die durchschnittliche Beladung wieder etwas größer ist und die Werte in einem vergleichsweise geringen Bereich streuen. Für die optimale Beschichtung mit der katalytisch aktiven Substanz wird daher eine Tauchzeit von zehn Minuten festgesetzt. Im Vergleich dazu konnten bei der Beschichtung mit Washcoat die besten Ergebnisse bei einer Tauchzeit von einer Minute festgestellt werden.

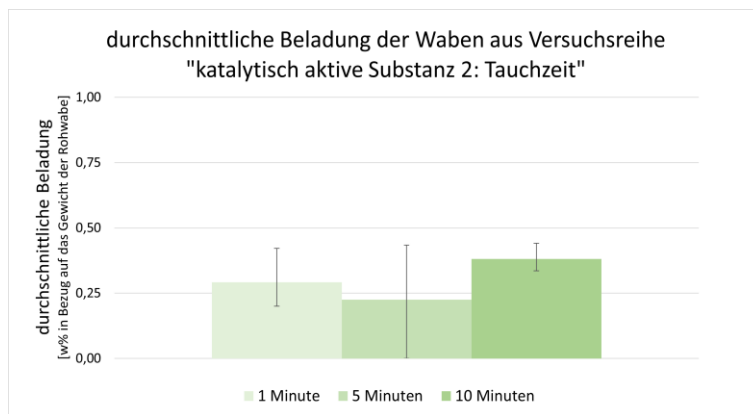
Die nächste Versuchsreihe, „katalytisch aktive Substanz 3: Anzahl der Tauchvorgänge“ lieferte folgende Ergebnisse: Die größte durchschnittliche Beladung mit katalytisch aktiver Substanz konnte mit zweimaligem Tauchen erreicht werden. Die Werte streuen dabei in einem sehr kleinen Bereich. Sowohl bei einmaligem als auch bei dreimaligem Tauchen waren die Werte der durchschnittlichen Beladung niedriger und die Streuung der Messwerte größer, wobei die Streuung bei dreimaligem Tauchen deutlich größer war als bei den anderen zwei Versuchsaufbauten. Somit unterscheidet sich die Anzahl an Tauchvorgängen zwischen der Beschichtung mit Washcoat (3 x) und der katalytisch aktiven Substanz (2 x).

Die Ergebnisse der Versuchsreihe „katalytisch aktive Substanz 4: Kalzinierungstemperatur“ (vgl. dazu Abbildung 26 (d)) zeigen, dass eine Kalzinierungstemperatur von 500 °C die größte durchschnittliche Beladung hervorbringt. Die Streuung der Werte ist jedoch im Vergleich zu den Ergebnissen der anderen Kalzinierungstemperaturen nicht minimal. Die durchschnittliche Beladung sinkt mit steigender Kalzinierungstemperatur. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 700 °C ist die Beladung sogar negativ. Das bedeutet, dass ein deutlicher, aber mit den angewandten Methoden nicht zu bestimmender Teil des Washcoats instabil wurde und im Laufe der Beschichtung mit der katalytisch aktiven Substanz vom Wabenkörper abgebröckelt ist. Aufgrund dieser Ergebnisse wäre eine Kalzinierungstemperatur der Waben nach dem Aufbringen der katalytisch aktiven Substanz von 500 °C zu empfehlen.

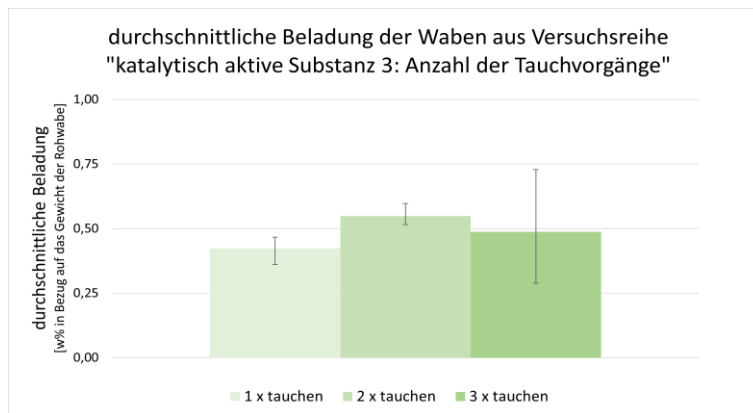
Die durchschnittlichen Beladungen in Versuchsreihe „katalytisch aktive Substanz 5: Dotierung mit Cer“ zeigen keinen eindeutigen Trend. Die größte Streuung der Werte tritt bei der Dotierung mit 2 w% Cer auf, wobei hier auch die größte durchschnittliche Beladung gefunden wurde. Bei den Dotierungen mit 1 w% und 3 w% Cer sind die durchschnittliche Beladung und die Streuung der Werte relativ ähnlich. An dieser Stelle ist festzuhalten, dass davon ausgegangen wird, dass die Dotierung mit Cer weniger Einfluss auf die Menge bzw. Stabilität der Beschichtung hat als auf die Performance des Katalysators.



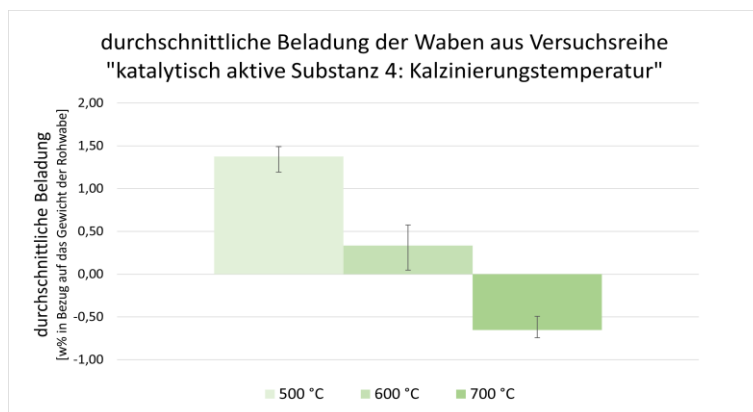
(a)



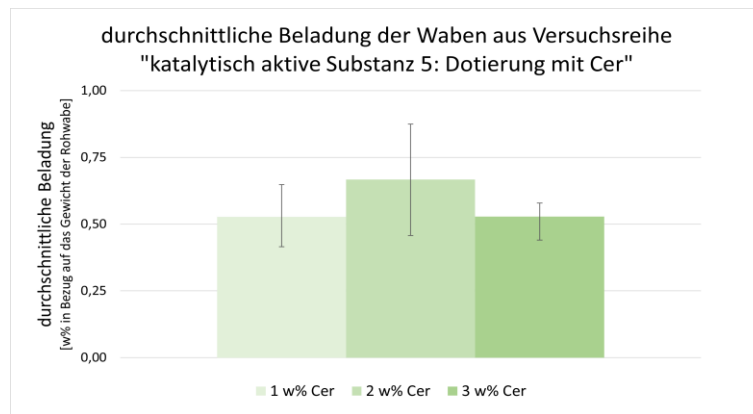
(b)



(c)



(d)



(e)

Abbildung 26: durchschnittliche Beladungen der Versuchsreihen „katalytisch aktive Substanz 1“ (a) bis „katalytisch aktive Substanz 5“ (e) inkl. Angabe der Streuung

Bei der Bestimmung der aufgetragenen Menge der katalytisch aktiven Substanz traten Unsicherheiten auf, da ein schwer definierbarer Teil des Washcoats während oder nach dem zweiten Beschichtungsvorgang abbröckelt. Das heißt, dass die Differenz der Wiegung der Wabe zwischen dem Kalzinierungsvorgang des Washcoats und dem zweiten Trocknungsvorgang ein mit Unsicherheiten behaftetes Ergebnis der aufgetragenen katalytisch aktiven Substanz liefert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse beschreiben die Beladung in Form von Nickelnitrat, daher wurden die Werte auf die Beladung mit reinem Nickel umgerechnet. Um einen Vergleichswert zu erhalten, wurde bei zwei Versuchsreihen („katalytisch aktive Substanz 3: Anzahl der Tauchvorgänge“ und „katalytisch aktive Substanz 5: Dotierung mit Cer“) die Nickelnitrat-Hexahydrat-(Cernitrat-Hexahydrat-)Ethanol-Lösung nach jedem Tauchvorgang abgewogen. Der dabei gemessene Differenzwert wurde auf reines Nickel umgerechnet und als Vergleichswert zum ersten Wiegewert herangezogen. Bei der Betrachtung der Ergebnisse (vgl. dazu Abbildung 27) wird deutlich, dass die Beladungen mit katalytisch aktiver Substanz aus der Wiegung der Lösung (Minimum: 0,82 w%, Maximum: 1,76 w%, Mittelwert: 1,16 w%, Standardabweichung: 0,26 w% (ca. 22 %)) deutlich und durchgängig größer sind als die Beladungen aus der Wiegung der Wabe (Minimum: 0,29 w%, Maximum: 0,87 w%, Mittelwert: 0,53 w%, Standardabweichung: 0,14 w% (ca. 26 %)). Die Werte weichen im direkten Vergleich zwischen der Wiegung der Wabe und der Wiegung der Lösung deutlich voneinander ab. Wenn man davon ausgeht, dass die Werte aus der Wiegung der Lösung die maximal erreichbaren Beladungen und die Werte aus der Wiegung der Wabe die minimal erreichbaren Beladungen darstellen, kann angenommen werden, dass die tatsächlichen Werten der Beladung dazwischen liegen. Bei einer dementsprechenden durchschnittlichen Betrachtung (Mittelwert aus der Wiegung der Wabe und der Lösung) liegen die Beladungen zwischen 0,61 w% und 1,25 w%. Daraus ergibt sich ein Mittelwert von 0,85 w% bei einer Standardabweichung von 0,16 w% (entspricht ca. 19 %).

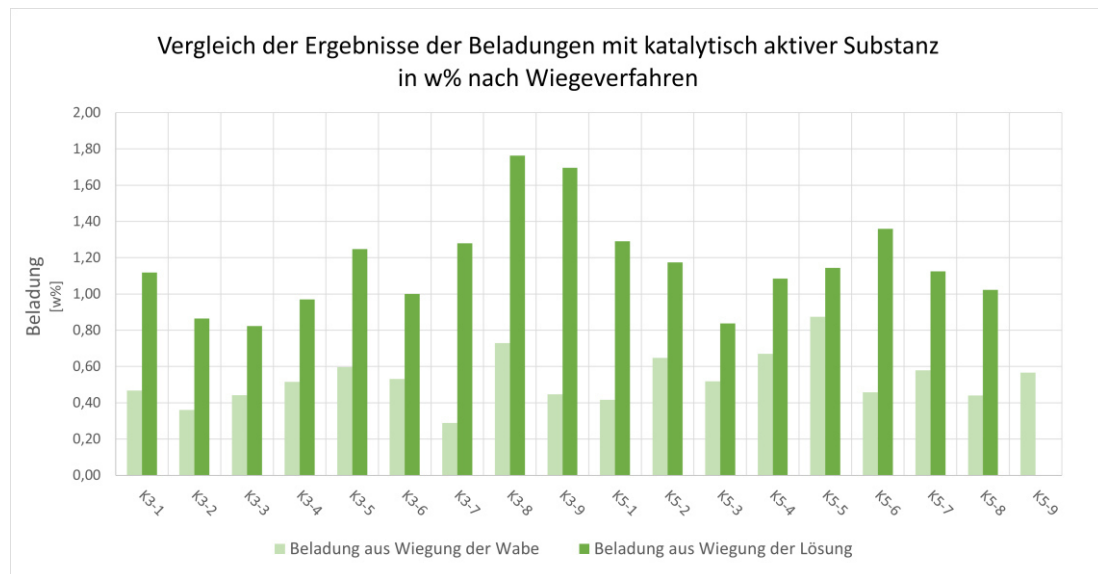


Abbildung 27: Vergleich der Ergebnisse der Beladungen mit katalytisch aktiver Substanz in w% je nach Wiegeverfahren

### 7.1.3 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Um die Reproduzierbarkeit der Beschichtungen zu bewerten, wurden sowohl für den Washcoat als auch für die katalytisch aktive Substanz diejenigen Beschichtungen aus den Versuchsreihen näher betrachtet, die die gleichen Voraussetzungen erfüllen. Da in fast jeder Versuchsreihe eine „Referenzbeschichtung“ durchgeführt wurde, konnten diese Ergebnisse hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit untersucht werden.

In Hinblick auf die Reproduzierbarkeit des Washcoats wurden jene Waben untersucht, deren Beschichtung unter folgenden Bedingungen abgelaufen ist: Der Slurry wies einen Feststoffanteil von 28 w%, einen pH-Wert von ca. 5,0 und eine Viskosität von ca. 60 mPas auf. Darüber hinaus wurde die Wabe einmal mit einer Geschwindigkeit von 12 cm / min für eine Minute lang getaucht und bei 600 °C für 2 Stunden kalziniert. Die Beladungen der Waben, für die diese Bedingungen zutreffen, sind in Abbildung 28 (insgesamt 15 Waben) angeführt. Das Minimum der untersuchten Beladungen liegt bei 4,98 w% (W4-02) und das Maximum bei 12,94 w% (W6-01). Das ergibt einen Mittelwert von 7,42 w% und eine Standardabweichung von 1,84 w% (ca. 25 %).

Eine ähnliche Betrachtung wurde für die Beschichtung mit der katalytisch aktiven Substanz durchgeführt. Für diese Auswertung kamen alle Waben in Frage, die einmalig für eine Minute mit einer Geschwindigkeit von 12 cm / min in eine Nickelnitrat-Hexahydrat-Ethanol-Lösung getaucht und bei 600 °C für 2 h kalziniert wurden (insgesamt 12 Waben, vgl. dazu Abbildung 29). Das Minimum liegt bei -0,44 w% (vgl. dazu Kapitel 7.1.2) und das Maximum bei 1,79 w%. Somit ergibt sich ein Mittelwert von 0,96 w% bei einer Standardabweichung von 0,61 w% (ca. 64 %). Im Vergleich zu den Werten bei der Beschichtung mit dem Washcoat wird deutlich, dass die Beschichtung mit der katalytisch aktiven Substanz größeren Schwankungen unterliegt.



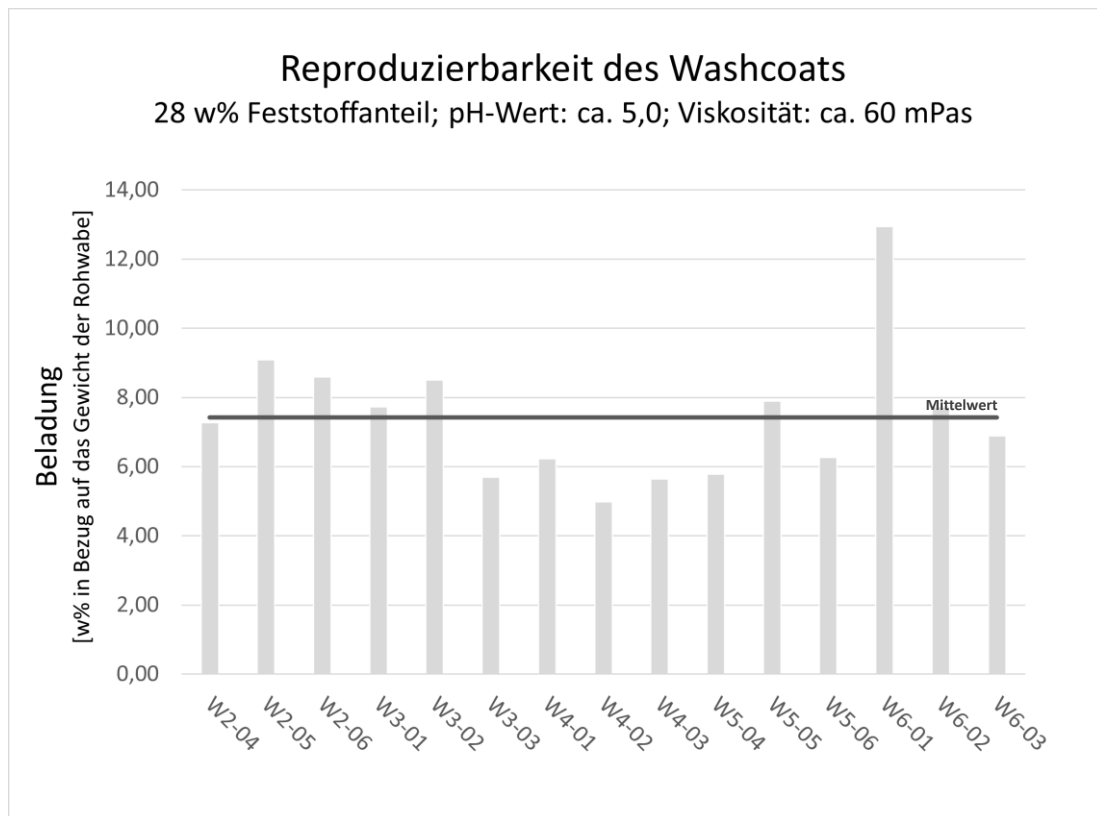


Abbildung 28: Reproduzierbarkeit des Washcoats

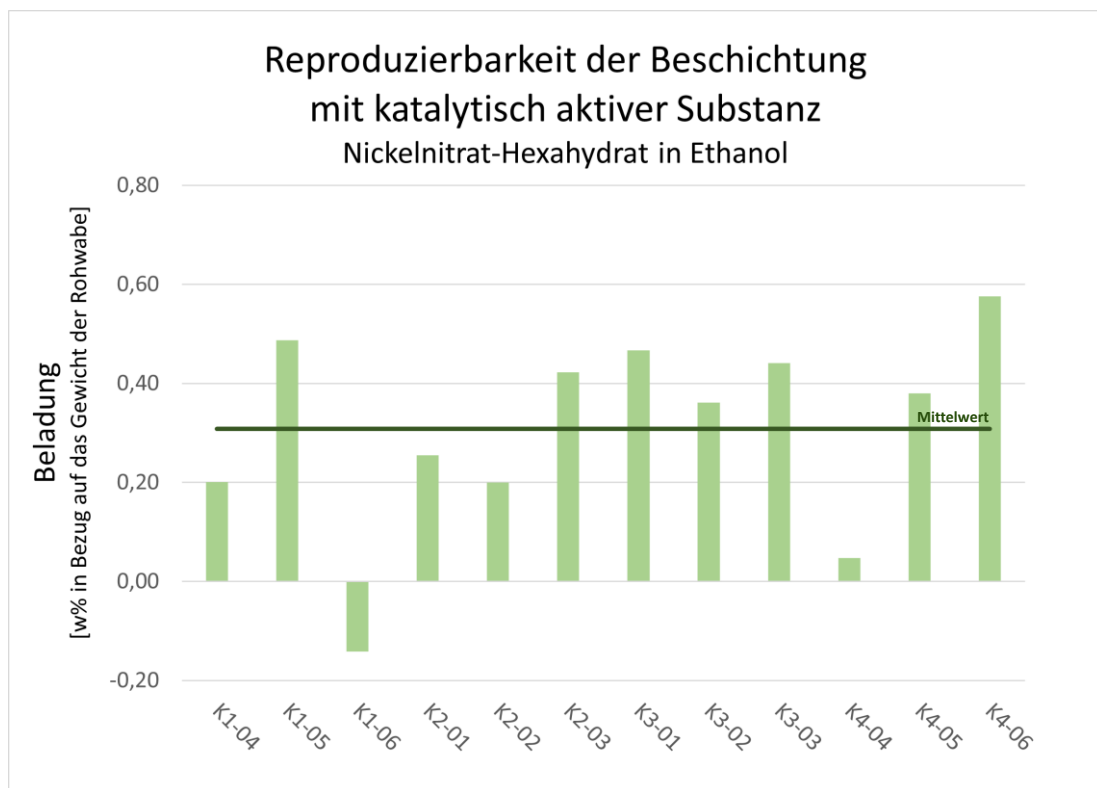


Abbildung 29: Reproduzierbarkeit der Beschichtung mit katalytisch aktiver Substanz

## 7.2 Ergebnisse der Wabenversuche an der Methanisierungsanlage

Nach der Aktivierung der Katalysatoren (vgl. dazu Kapitel 6.2) wurden Methanisierungsversuche durchgeführt, bei denen unterschiedliche Betriebspunkte (vgl. dazu Kapitel 6.3) angefahren wurden, um die katalytische Aktivität zu beurteilen. Für einen Vergleich zwischen den Katalysatoren wurde Betriebspunkt 5 herangezogen, da in diesem mit einem stöchiometrischen Verhältnis von Kohlendioxid und Wasserstoff gearbeitet wurde. Dieser Betriebspunkt wurde nicht für die Katalysatoren R1\_01, R1\_02 und R2\_01 ausgetestet. Katalysator R1\_01 zeigte nach der Aktivierung keine katalytische Aktivität. Da die Aktivierung dem gleichen Ablauf folgte wie bei den übrigen aktiven Katalysatoren, kann ein Fehler in der Aktivierung ausgeschlossen werden. Die katalytisch aktive Substanz lag vor der Aktivierung aufgrund der abschließenden Kalzinierung in Form von Nickeloxid vor. Auch Katalysator R2\_01 (0,4 w% Nickeloxid) wies nur eine sehr geringe katalytische Aktivität auf (Konzentration von CO und CH<sub>4</sub> jeweils unter einem Volumsprozent) und wurde daher bei dieser Betrachtung vernachlässigt. Da die Katalysatoren R1\_02 und R1\_03 gleich hergestellt wurden, wird nur Katalysator R1\_03 in die Betrachtung miteinbezogen.

Die Ergebnisse der vier relevanten Katalysatoren (R1\_03, R2\_02, W6\_02 und W6\_08) für Betriebspunkt 5 sind in Tabelle 7 und Abbildung 30 dargestellt. Das Diagramm zeigt die Anteile an Methan und Kohlenmonoxid (als Zwischenprodukt in der CO<sub>2</sub>-Methanisierung) im Produktgas in Volumsprozent. Darüber hinaus wurde die Temperatur des Katalysators, als Indiz für die Effektivität, angeführt. Die katalytisch aktive Substanz lag bei allen vier Katalysatoren vor der Aktivierung in Form von Nickelnitrat vor. Katalysator R1\_03 kann als Referenzkatalysator festgesetzt werden, da dieser mit der bis jetzt am Lehrstuhl angewandten Beschichtungsmethode hergestellt wurde [44]. Im Vergleich liefern die restlichen Katalysatoren Ergebnisse in einer ähnlichen Größenordnung. Darauf basierend wird die entwickelte Arbeitsanweisung für die Katalysatorherstellung als vielversprechend eingestuft. In Hinblick auf die CH<sub>4</sub>-Ausbeute zeigt Katalysator W6\_02 mit ca. 18,0 Vol.-% das beste Ergebnis. Auch die Temperatur (ca. 391,7 °C) war bei diesem Katalysator unter den Versuchsbedingungen von Betriebspunkt 5 am höchsten und weist auf die größte Effektivität hin. Für eine fundierte Aussage über den Einfluss der Dotierung mit Cer bzw. der Nickelbeladung auf die katalytische Aktivität müssen weitere Versuche durchgeführt werden. Das Aktivierungsprozedere in Anlehnung an die Empfehlung für den Schüttkatalysator „METH 134“ von C&CS (Catalysts & Chemical Specialities) [49] wird für die im Rahmen dieser Diplomarbeit hergestellten Wabenkatalysatoren als zielführend bewertet.

Tabelle 7: Ergebnisse der Methanisierungsversuche in Betriebspunkt 5

Katalysator [-]	CO [Vol.-%]	CH <sub>4</sub> [Vol.-%]	Katalysatortemperatur [°C]
R1_03	4,6	17,7	364,7
R2_02	5,2	15,2	368,2
W6_02	4,3	18,0	391,7
W6_08	4,6	14,5	320,6

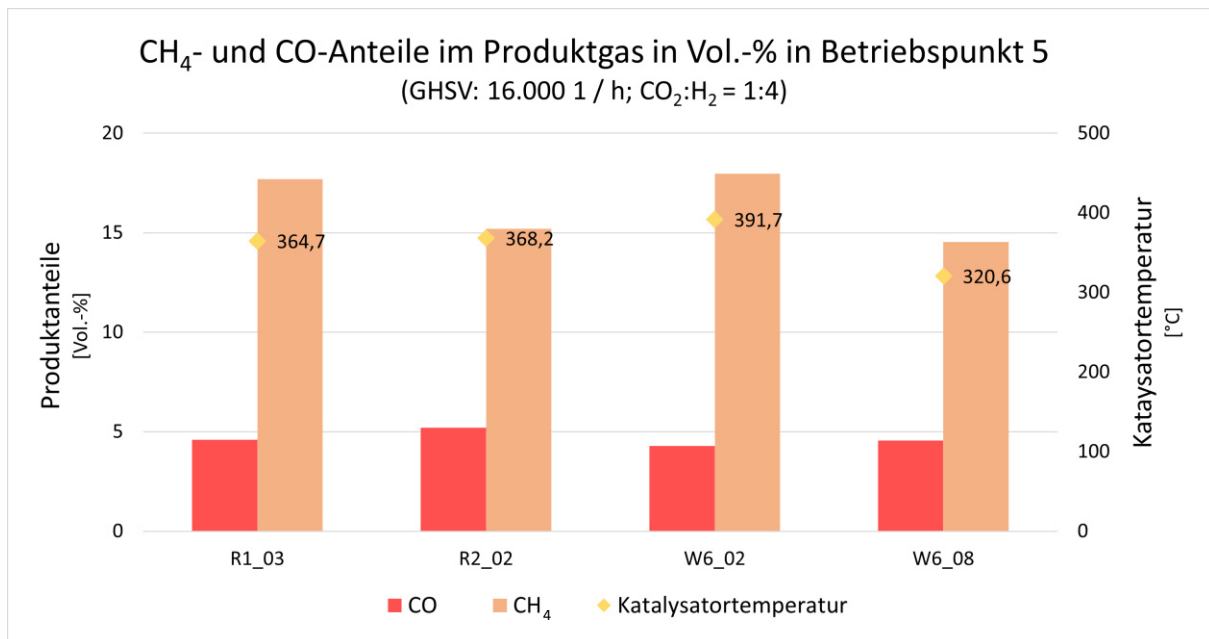


Abbildung 30: CH<sub>4</sub>- und CO-Anteile im Produktgas in Vol.-% in Betriebspunkt 5 der getesteten Wabenkatalysatoren

Bei den Methanisierungsversuchen wurde festgestellt, dass der (zweite) Kalzinierungsschritt der katalytisch aktiven Substanz einen ausschlaggebenden Einfluss auf die katalytische Aktivität hat. Zwei der getesteten Katalysatoren (R1\_01 und R2\_01) wurden nach der Beschichtung mit der katalytisch aktiven Substanz kalziniert. Die katalytisch aktive Substanz liegt nach der Kalzinierung in Form von Nickeloxid vor. R1\_01 zeigte überhaupt keine katalytische Aktivität, während die von Katalysator R2\_01 nur sehr gering ausfiel. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Kalzinierung einen negativen Einfluss auf die Oberflächenstruktur des Katalysators hat, der eine gute katalytische Aktivität verhindert. Es bleibt zu ermitteln, ob das bei der Kalzinierung entstehende Nickeloxid während der Aktivierung nicht reduziert werden kann, oder ob das Problem bei der Anordnung der Nickeloxid-Moleküle liegt. Eine Möglichkeit wäre, den zweiten Kalzinierungsschritt in einer sauerstofffreien Atmosphäre (bei den hier besprochenen Versuchsreihen wurde unter Luftatmosphäre kalziniert) durchzuführen. Dadurch könnte die Bildung von Nickeloxid verhindert werden und die Beschichtung würde weiterhin als Nickelnitrat vorliegen. Somit wird für die Herstellung weiterer Katalysatoren empfohlen, den zweiten Kalzinierungsschritt wegzulassen und die Katalysatorherstellung mit der zweiten Trocknung abzuschließen. Die katalytisch aktive Substanz liegt somit am Ende des Fertigungsprozesses in Form von Nickelnitrat vor. Der Katalysator wird im Reaktor während der Aktivierung (vgl. dazu Kapitel 6.2) durch die Erwärmung kalziniert, wobei gleichzeitig die Umsetzung zu Nickeloxid stattfindet (ab ca. 200 °C). Unter dem Einfluss der reduzierenden Wasserstoffatmosphäre entsteht schließlich das katalytisch aktive Nickel.

Die Ergebnisse der Wiegung der Katalysatorbeschichtung nach den Methanisierungsversuchen sind in Tabelle 8 dargestellt. Mit dieser abschließenden Wiegung wurde die Haftbarkeit der Beschichtung analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass jede Wabe einen deutlichen Mas-

senverlust erlitten hat, wobei sich zwischen den verschiedenen Beschichtungsmethoden Unterschiede ergeben. Die state of the art-Katalysatoren (R1\_01 bis R1\_03) verloren im Durchschnitt 43,55 w% von der Gesamtbeschichtung (die Gesamtbeschichtung umfasst den Washcoat und die katalytisch aktive Substanz). Im Vergleich dazu haftet die wasserbasierte Beschichtung (R2\_01 und R2\_02) besser (35,47 w% Massenverlust der Beschichtung). Am deutlich schlechtesten haftet die mit Cer dotierte Beschichtung (W6\_02 und W6\_08, ebenfalls auf Wasserbasis), die einen durchschnittlichen Massenverlust von 63,83 w% aufweist. Auf Basis dieser Ergebnisse lässt sich ableiten, dass eine wasserbasierte Beschichtung (ohne eine Dotierung mit Cer) besser am keramischen Wabenkörper haftet, als eine die auf Ethanol (state of the art) basiert. In Hinblick auf die Dotierung mit Cer zeigt sich ein ambivalenter Trend: Einerseits wirkt sich eine (1 w%-ige) Dotierung mit Cer positiv auf die katalytische Aktivität aus (vgl. dazu Abbildung 30), andererseits beeinflusst die Anwesenheit von Cer die Haftbarkeit der Beschichtung negativ.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Werte des Massenverlusts in Tabelle 8 kritisch betrachtet werden müssen und nicht nur aufgrund des teilweisen Abblätterns der Beschichtung zustande kommen. Ein Teil des Massenverlusts ist der chemischen Umwandlung während der Aktivierung und Katalyse von Nickelnitrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) zu Nickeloxid ( $\text{NiO}$ ) und anschließend zu metallischem Nickel ( $\text{Ni}$ ) geschuldet. Dazu kommt der Verlust von Wabenmaterial und / oder Teilen der Beschichtung aufgrund der mechanischen Kräfte, die beim Ausbauen des Katalysators auftreten. Daraus lässt sich schließen, dass der Massenverlust der Beschichtung während der Methanisierung deutlich kleiner ist als die angeführten Werte in Tabelle 8.

Tabelle 8: Massenverluste der Beschichtungen nach den Methanisierungsversuchen

Katalysator [-]	Beschichtung vor der Methanisierung [g]	Beschichtung nach der Methanisierung [g]	gesamter Massenverlust	
			[g]	[w%]
R1_01	0,24	0,13	0,11	45,83
R1_02	0,30	0,19	0,11	36,67
R1_03	0,27	0,14	0,13	48,15
R2_01	0,20	0,11	0,09	45,00
R2_02	0,27	0,20	0,07	25,93
W6_02	0,56	0,21	0,35	62,50
W6_08	0,66	0,23	0,43	65,15

Abschließend für dieses Kapitel wird die Wahl des Werkstoffes für Reaktor 4 diskutiert. Es wurden Bauteile aus dem Werkstoff 1.4404 (auch: X2CrNiMo17-12-2) verbaut. Bei diesem Werkstoff handelt es sich um einen nichtrostenden Stahl, der in Hinblick auf mehrere Korrosionsformen (z.B. Flächenkorrosion, Lochfraßkorrosion, Spaltkorrosion, Spannungsrisskorrosion) eine gute Beständigkeit aufweist. Stähle mit einem Chromgehalt über 12 % bilden eine Passivschicht aus, die den Werkstoff schützt (funktioniert nur, wenn Chrom in gelöster Form vorliegt). Bei Langzeitanwendungen unter erhöhter Temperatur ist die Eignung dieses

Werkstoffs für die hier besprochene Anwendung kritisch zu hinterfragen, da die Möglichkeit zur interkristallinen Korrosion besteht. Bei Raumtemperatur beträgt die Löslichkeit von Kohlenstoff im Austenit nur 0,006 %, d.h. der Austenit ist mit Kohlenstoff übersättigt. Kommt es zu einer erneuten Erwärmung, scheidet der Kohlenstoff aufgrund der Kohlenstoffübersättigung in Form von Chromkarbiden, bevorzugt an den Korngrenzen, aus [53] [54]. Die Meinungen zur maximalen Einsatztemperatur für diesen Stahltyp unterscheiden sich. In manchen Literaturstellen ist eine maximale Einsatztemperatur bei einer dauerhaften Anwendung von 300 °C bis 350 °C angegeben [55] [56]. Eine andere Quelle gibt Temperaturen von bis zu 450 °C [53] an. Bei nicht dauerhaften Anwendungen liegt die maximale Einsatztemperatur höher. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass das Auftreten von interkristalliner Korrosion in erster Linie nicht allein von der Temperatur oder der Betriebsdauer abhängt, sondern von den Umgebungsbedingungen (v.a. die Anwesenheit von Säuren). Für die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Versuche mit Reingasen ist der Werkstoff 1.4404 sehr wahrscheinlich geeignet. Für industrielle Anwendungen unter entsprechenden Umgebungsbedingungen und lokalen Einsatztemperaturen von über 300 °C über sehr lange Zeiträume sollte die Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion über Langzeitversuche abgesichert oder der Werkstoff angepasst werden (z.B. stabilisierte oder hochwarmfeste Austenite).

## 8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick über mögliche weiterführende Untersuchungen gegeben werden. Bei der Katalysatorherstellung konnte eine Abfolge von Arbeitsschritten festgelegt werden, die zu einem stabilen Washcoat und katalytisch aktiven Wabenkatalysatoren führt. Die Arbeitsschritte bei der Beschichtung mit dem Washcoat und der katalytisch aktiven Substanz sind grundsätzlich die gleichen. Da es sich bei den beiden Beschichtungen um unterschiedliche Lösungen bzw. Slurrys mit voneinander abweichenden Eigenschaften bezüglich Viskosität, Feststoffanteil, etc. handelt, werden die besten Ergebnisse mit unterschiedlichen Einstellungen erreicht. Nach den durchgeführten Versuchsreihen werden folgende Arbeitsschritte und Einstellungen bei der Katalysatorherstellung empfohlen (vgl. dazu Kapitel 5.3 und 5.4 bzw. Kapitel 7.1.1 und 7.1.2):

- Vorkalziniierung der Wabe bei 1.000 °C für 1 h
- Herstellung des Slurrys aus Böhmit „Disperal P2“ und destilliertem Wasser mit 28 w% Feststoffanteil
- Zugabe von 6 bis 7 w% 7-prozentiger PVA-Binderlösung (56-98 LA) zur Erhöhung der Viskosität auf ca. 150 bis 180 mPas
- dreimaliger Tauchvorgang der Wabe mit einer Geschwindigkeit von 12 cm / min (Dip-Coater) für je eine Minute
- Abtropfen der Wabe im Wabenschwenktrockner (8 Minuten horizontal, 8 Minuten vertikal)
- Trocknung bei 110 °C für 2 h unter Luftatmosphäre
- Kalzinierung bei 700 °C für 2 h unter Luftatmosphäre
- Herstellung der Nickelnitrat-Hexahydrat-Ethanol-Lösung (wenn eine Dotierung mit Cer erwünscht ist, sollte der Massenanteil bei 1 w% liegen)
- zweimaliger Tauchvorgang der Wabe mit einer Geschwindigkeit von 18 cm / min (Dip-Coater) für je 10 Minuten
- Abtropfen der Wabe im Wabenschwenktrockner (8 Minuten horizontal, 8 Minuten vertikal)
- Trocknung bei 110 °C für 2 h unter Luftatmosphäre

Insgesamt dauert die hier angeführte Katalysatorherstellung ca. 2,5 Tage bei ungefähr 12 Stunden reiner Arbeitszeit.

Bei der Aktivierung des Katalysators sollte an der Messstelle über dem Katalysator (vgl. dazu Abbildung 23) eine Temperatur von über 300 °C (Idealbereich von 315 °C bis 345 °C) erreicht werden. Dabei wird eine langsame Temperaturerhöhung von ca. 1 °C pro Minute bis 1,5 °C pro Minute angestrebt. Ist die Zieltemperatur im Katalysator erreicht, startet die Aktivierung mit reinem Wasserstoff für 2 Stunden. Insgesamt ergibt sich somit eine Dauer von ca. 5 Stunden für die erfolgreiche Aktivierung des Katalysators (vgl. dazu Kapitel 6.2).

Sechs der sieben getesteten Wabenkatalysatoren zeigten katalytische Aktivität (vgl. dazu Kapitel 7.2), wobei die besten Ergebnisse mit Katalysator W6\_02 (1,6 w% Nickelnitrat und 1 w% Cer) (vgl. dazu Abbildung 31) erzielt werden konnten. Dieser Katalysator wurde mit einer wässrigen Lösung aus Böhmit „Disperal P2“ und destilliertem Wasser beschichtet und anschließend in Nickelnitrat-Hexahydrat-Cernitrat-Hexahydrat-Ethanol-Lösung getaucht. In einem stöchiometrischen Betriebspunkt (Betriebspunkt 5) konnte das Kohlendioxid im Feed vollständig zu Methan und Kohlenmonoxid umgesetzt werden und der Methangehalt im Produktgas lag bei 18 Vol.-% bei einer Katalysatortemperatur von ca. 392 °C.

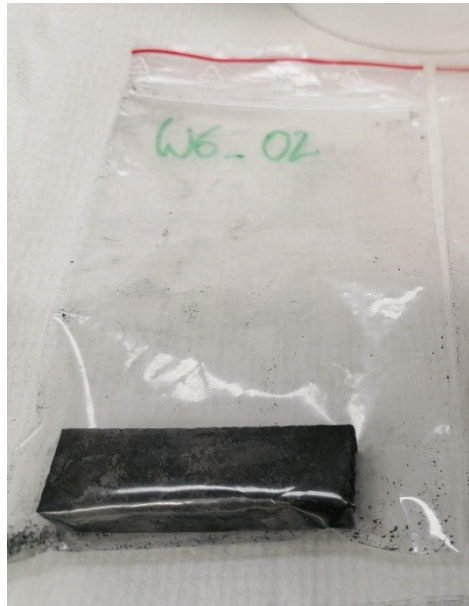


Abbildung 31: Katalysator W6\_02 nach dem Methanisierungsversuch (Foto vom 11.01.2021)

Für die Weiterentwicklung der hier vorgestellten Konzepte kann an mehreren Punkten angesetzt werden: Die Versuchsreihen wurden mit kleinen Waben (1,5 x 1,5 x 5 cm) durchgeführt. In einem nächsten Schritt können größere Waben (5 x 5 x 10 cm) nach der hier festgesetzten Anleitung beschichtet werden, um zu überprüfen, ob diese Waben ähnliche Ergebnisse in einem der großen Reaktoren (Reaktor 1 bis 3) liefern. Ein weiterer Punkt in Hinblick auf die Waben selbst, ist deren Form. Aufgrund der Rotationssymmetrie der Reaktoren würden sich zylindrische Wabenkatalysatoren anbieten, um den Reaktorraum besser auszunutzen. Auch eine Erhöhung des cpsi-Werts könnte sich aufgrund der Vergrößerung der Oberfläche positiv auf die erzielbare Beladung während der Beschichtung auswirken.

Da die Versuchsreihe zur Einstellung des pH-Werts des Washcoat-Slurrys als gescheitert gilt (vgl. dazu Kapitel 5.3.7), aber die Literatur eindeutig belegt, dass sich eine solche Änderung positiv auf die rheologischen Eigenschaften des Slurrys auswirkt (vgl. dazu Kapitel 7.1.1), sollte dieser Ansatz weiterverfolgt werden. Neben der pH-Thematik ist an der Steigerung der Reproduzierbarkeit der Beschichtung der katalytisch aktiven Substanz (vgl. dazu Abbildung 29) zu forschen. Im Rahmen der Versuchsreihen wurde versucht, die Einflüsse für Fehler und Abweichungen während der Beschichtung durch den Einsatz von Geräten (Dip-Coater,

Wabenschwenktrockner) zu reduzieren. Trotzdem stellte sich heraus, dass die Reproduzierbarkeit bei der Beschichtung mit der katalytisch aktiven Substanz nicht zufriedenstellend ist.

Ein weiterer Punkt zur Verbesserung der Katalysatoren ist die Steigerung der Nickelbeladung aufgrund des proportionalen Zusammenhangs mit der katalytischen Aktivität. In der Literatur werden häufig 10 w% (und ähnliche Größenordnungen) [17] für die Beladung mit der katalytisch aktiven Substanz angegeben. An diesem Punkt wird darauf hingewiesen, dass eine kritische Beurteilung dieser Werte angebracht ist. Ein Katalysator, dessen Trägerstruktur z.B. schwammartig aufgebaut ist, hat eine geringere Masse und ein besseres Oberflächen-Volumen-Verhältnis als ein Wabenkatalysator aus Keramik mit dem gleichen Volumen. Bei gleicher absoluter Beladung mit katalytisch aktiver Substanz unterscheidet sich die Beladung in (relativen) Massenprozent der beiden Katalysatoren deutlich. Trotzdem sind die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen noch weit von Beladungen im zweistelligen Bereich entfernt (vgl. dazu Kapitel 7.1.2).

Da die bis jetzt durchgeführten Methanisierungsversuche in Summe maximal eine Stunde gedauert haben, wäre es sinnvoll, in Zukunft längerfristige Versuche anzudenken, um die Langzeit-Performance der Katalysatoren beurteilen zu können. Wenn die in den letzten Absätzen angesprochenen Verbesserungen erfolgreich umgesetzt wurden, können zur Annäherung an realistische Versuchsbedingungen Testreihen mit Realgas gestartet werden.



## 9 Verzeichnisse

### 9.1 Literatur

- [1] B. Nematollahi, M. Rezaei, und E. N. Lay, „Preparation of highly active and stable NiO–CeO<sub>2</sub> nanocatalysts for CO selective methanation“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, Nr. 27, S. 8539–8547, Juli 2015.
- [2] C. Fukuhara, K. Hayakawa, Y. Suzuki, W. Kawasaki, und R. Watanabe, „A novel nickel-based structured catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: A honeycomb-type Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst to transform greenhouse gas into useful resources“, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 532, S. 12–18, Feb. 2017.
- [3] S. J. Mat Rosid, W. A. Wan Abu Bakar, und R. Ali, „Catalytic CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Methanation Reaction over Alumina Supported Manganese/Cerium Oxide Based Catalysts“, *Advanced Materials Research*, 2015. .
- [4] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, D. Gao, S. Wang, und S. Wang, „CO<sub>2</sub> methanation on Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalysts for the production of synthetic natural gas“, *Fuel Processing Technology*, Bd. 123, S. 166–171, Juli 2014.
- [5] L. Wang, H. Liu, Y. Liu, Y. Chen, und S. Yang, „Effect of precipitants on Ni-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a co-precipitation method for the reverse water-gas shift reaction | Semantic Scholar“. .
- [6] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, und R. Kikuchi, „Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 7, S. 5527–5531, Apr. 2012.
- [7] C. Italiano u. a., „Preparation of structured catalysts with Ni and Ni–Rh/CeO<sub>2</sub> catalytic layers for syngas production by biogas reforming processes“, *Catalysis Today*, Bd. 273, S. 3–11, Sep. 2016.
- [8] S. Tada, O. J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, und H. Kameyama, „Promotion of CO<sub>2</sub> methanation activity and CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures over Ru/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 39, Nr. 19, S. 10090–10100, Juni 2014.
- [9] S. González-Cortés und F. Imbert, „Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)“, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 452, S. 117–131, Feb. 2013.
- [10] P. W. Atkins und J. de Paula, *Atkins: Physikalische Chemie*, 5. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [11] P. W. Atkins und J. de Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie: für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. John Wiley & Sons, 2019.
- [12] S. Hawkins, *Technische Katalyse: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, 2008.
- [13] „Industrial Catalysis: A Practical Approach, 2nd edition By J. Hagen. 2006. Wiley-VCH: Weinheim. Price £115. 507 + xviii pp. ISBN 3-527-31144-0“, *Organic Process Research & Development*, Bd. 10, Nr. 3, S. 683–684.
- [14] „101011\_Dissertation\_Jarzombek\_eingereicht.pdf“. Zugegriffen: Nov. 29, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://publikationsserver.tu->

- braun-  
schweig.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dbbs\_derivate\_00014886/101011\_Dissertation\_Jarzombek\_eingereicht.pdf.
- [15] H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, und W. Ding, „Effect of CeO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen“, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Bd. 21, Nr. 6, S. 703–707, Nov. 2012.
- [16] S. J. M. Rosid, W. A. W. A. Bakar, und R. Ali, „Characterization and modelling optimization on methanation activity using Box-Behnken design through cerium doped catalysts - ScienceDirect“ . .
- [17] M. M. Zyryanova, P. V. Snytnikov, Yu. I. Amosov, V. A. Kuzmin, V. A. Kirillov, und V. A. Sobyenin, „Design, scale-out, and operation of a preferential CO methanation reactor with a nickel–ceria catalyst“, *Chemical Engineering Journal*, Bd. 176–177, S. 106–113, Dez. 2011.
- [18] A. Vita, C. Italiano, C. Fabiano, M. Laganá, und L. Pino, „Influence of Ce-precursor and fuel on structure and catalytic activity of combustion synthesized Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for biogas oxidative steam reforming“, *Materials Chemistry and Physics*, Bd. 163, S. 337–347, Aug. 2015.
- [19] R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, Y. Ozawa, und K. Eguchi, „Catalytic activity of oxide-supported Pd catalysts on a honeycomb for low-temperature methane oxidation“, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 239, Nr. 1, S. 169–179, Jan. 2003.
- [20] P. Ciambelli, V. Palma, und E. Palo, „Comparison of ceramic honeycomb monolith and foam as Ni catalyst carrier for methane autothermal reforming“, *Catalysis Today*, Bd. 155, Nr. 1–2, S. 92–100, Okt. 2010.
- [21] C. Agrafiotis und A. Tsetsekou, „Deposition of meso-porous  $\gamma$ -alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods - ScienceDirect“ . .
- [22] X. Cai, X. Dong, und W. Lin, „Effect of CeO<sub>2</sub> on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for autothermal reforming of methane“, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Bd. 17, Nr. 1, S. 98–102, März 2008.
- [23] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, C. Stouraras, A. Julbe, L. Dalmazio, und C. Guizard, „Deposition of nanophase doped-ceria systems on ceramic honeycombs for automotive catalytic applications“, *Solid State Ionics*, Bd. 136–137, S. 1301–1306, Nov. 2000.
- [24] C. Agrafiotis und A. Tsetsekou, „The effect of processing parameters on the properties of  $\gamma$ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs“, *Journal of Materials Science*, Bd. 35, Nr. 4, S. 951–960, Feb. 2000.
- [25] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, und I. Leon, „Effect of Slurry Rheological Properties on the Coating of Ceramic Honeycombs with Ytria-Stabilized-Zirconia Washcoats“ . .
- [26] R. Grauer, „Feste Korrosionsprodukte – II. Aluminium und Eisen“, *Materials and Corrosion*, Bd. 32, Nr. 3, S. 113–118, 1981, doi: <https://doi.org/10.1002/maco.19810320302>.
- [27] P. Kripylo, K.-P. Wendlandt, und F. Vogt, *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik: mit 71 Tabellen*. Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1993.

- [28] J. Hille, W. Weinhold, U. Bollmann, M. Kraft, und P.-E. Nau, „Herstellung und Eigenschaften von geformtem Aluminiumoxid. II. Einfluß der mechanischen Zerkleinerung gefällten Böhmithydrogels auf die Porenstruktur und die Abriebfestigkeit des geformten Aluminiumoxids“, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Bd. 580, Nr. 1, S. 207–216, 1990, doi: <https://doi.org/10.1002/zaac.19905800125>.
- [29] G. Paglia u. a., „Boehmite Derived  $\gamma$ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase,  $\gamma'$ -Alumina“, Chem. Mater., Bd. 16, Nr. 2, S. 220–236, Jan. 2004, doi: [10.1021/cm034917j](https://doi.org/10.1021/cm034917j).
- [30] K. Xavier, R. Sreekala, K. Rashid, K. Yusuff, und B. Sen, „Doping effects of cerium oxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation“, Catalysis Today, Bd. 49, Nr. 1–3, S. 17–21, Feb. 1999.
- [31] A. S. Prakash, C. Shivakumara, und M. S. Hegde, „Single step preparation of CeO<sub>2</sub>/CeAlO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by solution combustion method: Phase evolution, thermal stability and surface modification“, Materials Science and Engineering: B, Bd. 139, Nr. 1, S. 55–61, Apr. 2007.
- [32] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, und J. Llorca, „CO<sub>2</sub> Methanation Under Transient and Steady-State Conditions over Rh/CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-Promoted Rh/SiO<sub>2</sub>: The Role of Surface and Bulk Ceria“, Journal of Catalysis, Bd. 151, Nr. 1, S. 111–124, Jan. 1995.
- [33] A. F. M. Leenaars, K. Keizer, und A. J. Burggraaf, „The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores“, J Mater Sci, Bd. 19, Nr. 4, S. 1077–1088, Apr. 1984, doi: [10.1007/BF01120016](https://doi.org/10.1007/BF01120016).
- [34] X. Du, D. Gao, Z. Yuan, N. Liu, C. Zhang, und S. Wang, „Monolithic Pt/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/cordierite catalysts for low temperature water gas shift reaction in the real reformat“, International Journal of Hydrogen Energy, Bd. 33, S. 3710–3718, Juli 2008.
- [35] R. F. S. Andrade, D. O. Cajueiro, und C. S. Ferreira, „Fractal characterization of the distribution of reactive sites over a rough catalyst surface“, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, Bd. 295, Nr. 3, S. 323–332, Juni 2001.
- [36] R. Kikuchi, K. Takeda, K. Sekizawa, K. Sasaki, und K. Eguchi, „Thick-film coating of hexaaluminate catalyst on ceramic substrates and its catalytic activity for high-temperature methane combustion“, Applied Catalysis A: General, Bd. 218, Nr. 1, S. 101–111, Sep. 2001.
- [37] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, und B. Venturelli, „Surface area and pore texture of catalysts | Semantic Scholar“ . .
- [38] S. H. Kim, S.-W. Nam, T.-H. Lim, und H.-I. Lee, „Effect of pretreatment on the activity of Ni catalyst for CO removal reaction by water–gas shift and methanation“, Applied Catalysis B: Environmental, Bd. 81, Nr. 1–2, S. 97–104, Mai 2008.
- [39] Y. Xu u. a., „Effect of steam and hydrogen treatments on the catalytic activity of pure Ni honeycomb for methane steam reforming“, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, Bd. 129, S. 63–70, Juli 2018.
- [40] CeramTec GmbH, „Lieferschein / Packliste“ . Mai 11, 2020.

- [41] „Schutzrohre, Isolierrohre und RTD-Elemente“. <https://www.ceramtec.de/schutzrohre/> (zugegriffen Dez. 12, 2020).
- [42] „Kanthal® APM — Kanthal®“. <https://www.kanthal.com/en/products/material-datasheets/tube/kanthal-apm/> (zugegriffen Dez. 12, 2020).
- [43] A. Krammer, „Berechnungen zu AGV1“.
- [44] P. Wolf-Zöllner „Arbeitsanweisung: Wabenbeschichtung mit Böhmit Disperal P2“. Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben.
- [45] P. Biegger, „Keramische Wabenkatalysatoren zur chemischen Methanisierung von CO<sub>2</sub>“, University of Leoben, 2017.
- [46] P. Biegger, F. Kirchbacher, A. R. Medved, M. Miltner, M. Lehner, und M. Harasek, „Development of Honeycomb Methanation Catalyst and Its Application in Power to Gas Systems“, *Energies*, Bd. 11, Nr. 7, S. 1679, Juli 2018, doi: 10.3390/en11071679.
- [47] „TDS\_KURARAYPOVAL\_GERMAN\_03.11.2020.pdf“. Zugegriffen: Dez. 12, 2020. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.kuraray-poval.com/fileadmin/user\\_upload/KURARAY\\_POVAL/technical\\_information/grades\\_by\\_region/grades\\_poval/TDS\\_KURARAYPOVAL\\_GERMAN\\_03.11.2020.pdf](https://www.kuraray-poval.com/fileadmin/user_upload/KURARAY_POVAL/technical_information/grades_by_region/grades_poval/TDS_KURARAYPOVAL_GERMAN_03.11.2020.pdf).
- [48] Kuraray Europe GmbH, „Kuraray Poval Preparation of Solution“.
- [49] C&CS catalysts & chemical specialities, „Technical Information / Specification Methanation Catalyst METH 134“.
- [50] V. D. I. e.V, Hrsg., VDI-Wärmeatlas, 11. Aufl. Springer Vieweg, 2013.
- [51] G. Blumenthal, D. Linke, und S. Vieth, Chemie: Grundwissen für Ingenieure. Springer-Verlag, 2007.
- [52] „Herstellung und Eigenschaften von Aluminiumaquoxid. III. Peptisierung von Böhmit mit Salpetersäure - Hille - 1990 - Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie - Wiley Online Library“. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.19905800123> (zugegriffen Dez. 15, 2020).
- [53] Institut für Eisenhüttenkunde, „Schlussbericht ERT“. 2008.
- [54] „Datenblatt 4404“. Zugegriffen: Dez. 22, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.stahl-markt.de/download/datenblatt%204404.pdf.pdf>.
- [55] „Vergleich der physikalischen, mechanischen und korrosiven Eigenschaften von stabilisieren und niedrig kohlenstoffhaltigen austenitischen rostfreien Stählen“. Zugegriffen: Dez. 22, 2020. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.edelstahl-rostoffrei.de/fileadmin/user\\_upload/ISER/downloads/4571\\_4404\\_DEW.pdf](https://www.edelstahl-rostoffrei.de/fileadmin/user_upload/ISER/downloads/4571_4404_DEW.pdf).
- [56] „Acidur 4404“. Zugegriffen: Dez. 22, 2020. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4404\\_de.pdf](https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4404_de.pdf).

## 9.2 Abkürzungsverzeichnis

$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$\alpha$	Verhältnis der Dicken des gesättigten Grundmaterials und der Schichtdicke inkl. Korrekturfaktor bzgl. der nichtporösen Oberfläche [-] und Wärmeübergangskoeffizient [ $\text{W} / \text{m}^2 \text{K}$ ]
A	Fläche [ $\text{m}^2$ ]
BET-Methode	Brunauer, Emmet und Teller-Methode / Methode zur Untersuchung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen
$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [ $\text{J} / \text{kg K}$ ]
cpsi	cells per square inch / Zelldichte
$\Delta T$	Temperaturdifferenz [ $^{\circ}\text{C}$ oder K]
$\Delta p$	Druckverlust durch die Beschichtung [Pa]
$d_{\text{Rohr}}$	Rohrdurchmesser [m]
d	charakteristische Länge / Dicke des Werkstoffs
D	Dicke der Beschichtung [m]
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
K	Permeabilitätskonstante der Beschichtung [ $\text{m}^2$ ]
$\dot{Q}$	Wärmemenge [ $\text{J} / \text{s}$ ]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W} / \text{m K}$ ]
$\dot{m}$	Massenstrom [ $\text{kg} / \text{s}$ ]
$\eta$	(dynamische) Viskosität [ $\text{Pa s}$ ]
Nu	Nusselt-Zahl
$\rho$	Stoffdichte [ $\text{kg} / \text{m}^3$ ]
Re	Reynolds-Zahl
RPM	revolutions per minute / Umdrehungen pro Minute
SCS	solution combustion synthesis
SHS	self-propagating high temperature synthesis
v	Strömungsgeschwindigkeit [ $\text{m} / \text{s}$ ]
$\dot{V}_{\text{Gas}}$	Volumenstrom des Gases [ $\text{m}^3 / \text{s}$ ]
$V_{\text{Katalysator}}$	Volumen des Katalysators [ $\text{m}^3$ ]
$V_{\text{Raum}}$	gas hour space velocity (GHSV) / Raumgeschwindigkeit [ $1 / \text{h}$ ]
w%	Massenprozent

### 9.3 Tabellen

Tabelle 1: Messwerte der Versuchsreihe zur Auswahl des Basisprozederes .....	39
Tabelle 2: Slurryeigenschaften der Versuchsreihe „Washcoat 1: Feststoffanteil“ .....	40
Tabelle 3: pH-Werte und Viskositäten der PVA-Binderlösungen .....	45
Tabelle 4: Slurryeigenschaften der Versuchsreihe „Washcoat 6: Viskosität“ .....	46
Tabelle 5: Eckdaten zu den Wabenversuchen .....	50
Tabelle 6: Betriebspunkte bei den Methanisierungsversuchen .....	56
Tabelle 7: Ergebnisse der Methanisierungsversuche in Betriebspunkt 5.....	68
Tabelle 8: Massenverluste der Beschichtungen nach den Methanisierungsversuchen .....	70
Tabelle 9: Versuchsparameter von R1, R2 und R3 .....	I
Tabelle 10: Beschichtungsergebnisse von R1, R2 und R3 .....	I
Tabelle 11: Versuchsparameter von W1 bis W7 .....	II
Tabelle 12: Beschichtungsergebnisse von W1 bis W7.....	V
Tabelle 13: Versuchsparameter von K1 bis K5.....	VIII
Tabelle 14: Beschichtungsergebnisse von K1 bis K5 .....	X

## 9.4 Abbildungen

Abbildung 1: Einfluss des Katalysators auf die Aktivierungsenergie einer Reaktion [in Anlehnung an 11] .....	7
Abbildung 2: Katalytischer Kreislauf [12] .....	7
Abbildung 3: Teilschritte der heterogenen Katalyse [14].....	9
Abbildung 4: Zusammenhang zwischen dem Zeta-Potential des Aluminiumoxid-Slurrys und dem pH-Wert [24] .....	17
Abbildung 5: Slurryviskosität in Abhängigkeit des pH-Werts und dem Feststoffanteil [25] ..	18
Abbildung 6: Einfluss des pH-Werts auf die Beladung [25].....	19
Abbildung 7: durchschnittliche Beladung in Abhängigkeit der Viskosität für unterschiedliche Korngrößenverteilungen [24] .....	20
Abbildung 8: Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffanteil unter Anwendung unterschiedlicher Entflockungsmittel [24].....	22
Abbildung 9: Einzelbauteile des Methanisierungsreaktors (Foto vom 25.06.2020) .....	27
Abbildung 10: druckbeständige Abdichtung mit TorrSeal® bei der Anschlussstelle der Glühwendel (Foto vom 25.06.2020).....	28
Abbildung 11: Reaktor 4 in der Anlage (a) und im Detail (b) (Fotos vom 11.01.2021) .....	29
Abbildung 12: Dip-Coater (Foto vom 11.01.2021) .....	30
Abbildung 13: Wabenschwenktrockner (Foto vom 11.01.2021).....	31
Abbildung 14: Abmessungen der Wabenkörper im Vergleich (Foto vom 11.01.2021) .....	32
Abbildung 15: Hauptarbeitsschritte der einzelnen Ansätze bei der Auswahl des Basisprozederes .....	33
Abbildung 16: Korngrößenverteilung des Böhmitpulvers „Disperal P2“ im ursprünglichen Zustand (a) und nach einem 3-minütigen Mahlvorgang in der Kugelmühle (b) .....	35
Abbildung 17: links: Slurry aus Aluminiumoxid, Nickelnitrat-Hexahydrat und destilliertem Wasser, Mitte: Start des Verdampfungsprozesses, rechts: fortgeschrittener Prozess der Verdampfung von Wasser (Fotos vom 11.08.2020) .....	37
Abbildung 18: links: Aluminiumoxid-Nickelnitrat-Pulver nach der Verdampfung des Wassers, rechts: kalziniertes Aluminiumoxid-Nickeloxid-Pulver (Fotos vom 11. Und 12.08.2020) .....	37
Abbildung 19: links: deutliche Ausbildung von zwei Schichten im Slurry während des Tauchvorgangs, rechts: Schlamm aus Partikeln, der sich am Boden des Becherglases absetzt, nachdem die flüssige Phase abgegossen wurde (Fotos vom 12.08.2020).....	38

Abbildung 20: Abhängigkeit der Slurry-Viskosität vom Feststoffanteil.....	41
Abbildung 21: Zusammenhang zwischen der Slurry-Viskosität und der Zeit.....	42
Abbildung 22: Viskositäten der PVA-Binderlösungen mit variierendem Massenanteil .....	45
Abbildung 23: Skizze des Reaktorrohrs mit Verortung der Thermoelemente.....	51
Abbildung 24: Temperaturverläufe der Katalysatoren R1_01 (a), R1_02 (b), R1_03 (c), R2_01 (d), R2_02 (e), W6_02 (f) und W6_08 (g) bei der Aktivierung inkl. Eduktströme (Wasserstoff und Stickstoff) .....	55
Abbildung 25: durchschnittliche Beladung aus den Versuchsreihen „Washcoat 1“ (a) bis „Washcoat 6“ (f) inkl. Angabe der Streuung .....	61
Abbildung 26: durchschnittliche Beladungen der Versuchsreihen „katalytisch aktive Substanz 1“ (a) bis „katalytisch aktive Substanz 5“ (e) inkl. Angabe der Streuung .....	65
Abbildung 27: Vergleich der Ergebnisse der Beladungen mit katalytisch aktiver Substanz in w% je nach Wiegeverfahren .....	66
Abbildung 28: Reproduzierbarkeit des Washcoats .....	67
Abbildung 29: Reproduzierbarkeit der Beschichtung mit katalytisch aktiver Substanz.....	67
Abbildung 30: CH <sub>4</sub> - und CO-Anteile im Produktgas in Vol.-% in Betriebspunkt 5 der getesteten Wabenkatalysatoren .....	69
Abbildung 31: Katalysator W6_02 nach dem Methanisierungsversuch (Foto vom 11.01.2021) .....	73



## Anhang

Tabelle 9: Versuchsparameter von R1, R2 und R3

Bezeichnung		Datum	Waben- bezeichnung	Wabenvor- bereitung	Beschichtungsparameter									
					Slurry- herstellung	pH-Wert [-]	Viskosität [mPas]	Feststoff- anteil [w%]	Tauchge- schwindigkeit [cm / min]	Tauch- zeit [min]	Anzahl der Tauchvor- gänge	Abtropf- prozess	Trocknung	Kalzinie- rung
state of the art	R1	10.-11.08. 2020	R1-01	Vorkalzinie- rung (1.000 °C für 1 h)	Böhmit P2, dest. Wasser	-	98,56	36,71	12 cm / min	1	1	8' vertikal + 8' horizon- tal	110 °C für 2h (Luftat- mosphäre)	600 °C für 2h (Luftat- mosphäre)
			R1-02											
			R1-03											
wässrige Lösungen	R2	10.-11.08. 2020	R2-01	Vorkalzinie- rung (1.000 °C für 1 h)	Böhmit P2, dest. Wasser	4,8	38,68	28,57	12 cm / min	1	1	8' vertikal + 8' horizon- tal	110 °C für 2h (Luftat- mosphäre)	600 °C für 2h (Luftat- mosphäre)
			R2-02											
			R2-03											
one step- Beschich- tung	R3	11.-12.08. 2020	R3-01	Vorkalzinie- rung (1.000 °C für 1 h)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, dest. Wasser	8,4	-	36,71	12 cm / min	1	1	8' vertikal + 8' horizon- tal	110 °C für 2h (Luftat- mosphäre)	600 °C für 2h (Luftat- mosphäre)
			R3-02											
			R3-03											

Tabelle 10: Beschichtungsergebnisse von R1, R2 und R3

Waben- bezeichnung	Wägung [g]						
	rohe Wabe	nach dem Tauchen (Washcoat)	nach dem Trocknen	nach dem Kalzinieren	nach dem Tauchen (kat. akt. Substanz)	nach dem 2. Trocknen	nach dem 2. Kalzinieren
R1-01	5,30	5,89	5,69	5,51	5,75	5,66	5,54
R1-02	5,36	6,09	5,75	5,59	5,75	5,66	-
R1-03	4,80	5,35	5,10	4,96	5,15	5,07	-
R2-01	4,95	6,07	5,24	5,13	5,31	5,24	5,15
R2-02	5,56	6,73	5,88	5,76	5,89	5,83	-
R2-03	5,07	6,37	5,43	5,30	5,44	5,39	-
R3-01	4,66	4,68	4,66	-	-	-	-
R3-02	6,83	6,91	6,85	-	-	-	-
R3-03	4,98	5,54	5,10	-	-	-	-

Tabelle 11: Versuchsparameter von W1 bis W7

Bezeichnung	Datum	Wabenbezeichnung	Wabenvorbereitung	Beschichtungsparameter									
				Slurryherstellung	pH-Wert [-]	Viskosität [mPas]	Feststoffanteil [w%]	Tauchgeschwindigkeit [cm / min]	Tauchzeit [min]	Anzahl der Tauchvorgänge	Abtropfprozess	Trocknung	Kalziniierung
Feststoffanteil	W1	W1-01	Vorkalziniierung (1.000 °C für 1 h)	Böhmit P2, dest. Wasser	4,4	3,24	10	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphäre)
		W1-02											
		W1-03											
		W1-04		Böhmit P2, dest. Wasser	4,7	9,48	20						
		W1-05											
		W1-06											
		W1-07		Böhmit P2, dest. Wasser	5,0	24,95	25						
		W1-08											
		W1-09											
		W1-10		Böhmit P2, dest. Wasser	5,2	224,57	30						
		W1-11											
		W1-12											
Tauchgeschwindigkeit	W2	W2-01	Vorkalziniierung (1.000 °C für 1 h)	Böhmit P2, dest. Wasser	5,2	93,57	28	6	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphäre)
		W2-02											
		W2-03											
		W2-04											
		W2-05						12					
		W2-06											
		W2-07											
		W2-08						18					
		W2-09											
		W2-10											
		W2-11						24					
		W2-12											

Bezeichnung		Datum	Wabenbezeichnung	Wabenvorbereitung	Beschichtungsparameter									
					Slurryherstellung	pH-Wert [-]	Viskosität [mPas]	Feststoffanteil [w%]	Tauchgeschwindigkeit [cm / min]	Tauchzeit [min]	Anzahl der Tauchvorgänge	Abtropfprozess	Trocknung	Kalziniierung
Tauchzeit	W3		W3-01	Vorkalziniierung (1.000 °C für 1 h)	Böhmit P2, dest. Wasser	5,3	66,12	28	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphäre)
		W3-02												
		W3-03												
		W3-04	Böhmit P2, dest. Wasser		5,1	61,38	28	10	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphäre)
		W3-05												
		W3-06												
		W3-07	Böhmit P2, dest. Wasser		5,1	61,38	28	10	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphäre)
		W3-08												
		W3-09												
Anzahl der Tauchvorgänge	W4		W4-01	Vorkalziniierung (1.000 °C für 1 h)	Böhmit P2, dest. Wasser	4,9	62,38	28	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphäre)
		W4-02												
		W4-03												
		W4-04	2											
		W4-05												
		W4-06												
		W4-07	3											
		W4-08												
		W4-09												
Kalziniierungstemperatur	W5		W5-01	Vorkalziniierung (1.000 °C für 1 h)	Böhmit P2, dest. Wasser	4,9	65,13	28	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h	500 °C für 2h
		W5-02												
		W5-03												
		W5-04	Böhmit P2, dest. Wasser		4,9	61,88	28	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h	600 °C für 2h	
		W5-05												
		W5-06												
		W5-07	Böhmit P2, dest. Wasser		4,9	65,37	28	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h	700 °C für 2h	
		W5-08												
		W5-09												

Bezeichnung	Datum	Wabenbezeichnung	Wabenvorbereitung	Beschichtungsparameter									
				Slurryherstellung	pH-Wert [-]	Viskosität [mPas]	Feststoffanteil [w%]	Tauchgeschwindigkeit [cm / min]	Tauchzeit [min]	Anzahl der Tauchvorgänge	Abtropfprozess	Trocknung	Kalziniierung
Viskosität	W6	W6-01	Vorkalziniierung (1.000 °C für 1 h)	Böhmit P2, dest. Wasser	4,9	57,39	28	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphäre)
		W6-02											
		W6-03											
		W6-04		Böhmit P2, dest. Wasser, 5 w% 7-%ige PVA- Binderlösung	5,0	93,57	28						
		W6-05											
		W6-06											
		W6-07		Böhmit P2, dest. Wasser, 7 w% 7-%ige PVA- Binderlösung	5,0	177,16	28						
		W6-08											
W6-09													
pH-Wert	W7	W7-01	Vorkalziniierung (1.000 °C für 1 h)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		W7-02											
		W7-03											
		W7-04		-	-	-	-						
		W7-05											
		W7-06											
		W7-07											
		W7-08		-	-	-	-						
W7-09													

Tabelle 12: Beschichtungsergebnisse von W1 bis W7

Waben- bezeichnung	Wägung [g]				Washcoat	
	rohe Wabe	nach dem Tauchen	nach dem Trocknen	nach dem Kalzinieren	[g]	[w% bezogen auf das Gewicht der Rohwabe]
W1-01	5,03	5,92	5,12	5,12	0,09	1,79
W1-02	6,69	7,76	6,83	6,77	0,08	1,20
W1-03	4,99	5,92	5,12	5,06	0,07	1,40
W1-04	4,76	5,65	4,98	4,88	0,12	2,52
W1-05	6,16	7,18	6,36	6,31	0,15	2,44
W1-06	6,85	7,95	7,04	7,02	0,17	2,48
W1-07	6,72	8,07	7,11	7,01	0,29	4,32
W1-08	8,02	9,18	8,38	8,31	0,29	3,62
W1-09	8,32	9,93	8,77	8,66	0,34	4,09
W1-10	5,19	9,10	6,80	6,03	0,84	16,18
W1-11	6,21	9,87	7,79	7,04	0,83	13,37
W1-12	6,47	9,97	7,64	7,16	0,69	10,66
W2-01	8,32	10,08	8,84	8,73	0,41	4,93
W2-02	4,56	5,74	4,93	4,86	0,30	6,58
W2-03	5,89	7,24	6,29	6,18	0,29	4,92
W2-04	4,81	6,38	5,30	5,16	0,35	7,28
W2-05	4,62	6,34	5,19	5,04	0,42	9,09
W2-06	4,54	6,25	5,10	4,93	0,39	8,59
W2-07	6,09	7,25	6,19	6,09	0,00	0,00
W2-08	7,51	8,87	7,52	7,41	-0,10	-1,33
W2-09	4,64	6,91	5,70	5,59	0,95	20,47
W2-10	5,70	7,99	6,65	6,51	0,81	14,21
W2-11	5,22	6,04	5,06	4,95	-0,27	-5,17
W2-12	6,94	9,44	8,09	7,95	1,01	14,55
W3-01	5,05	6,72	5,57	5,44	0,39	7,72
W3-02	4,82	6,54	5,42	5,23	0,41	8,51
W3-03	6,85	8,67	7,45	7,24	0,39	5,69

W3-04	8,14	10,10	8,79	8,59	0,45	5,53
W3-05	6,63	8,44	7,24	7,06	0,43	6,49
W3-06	6,63	8,28	7,14	7,01	0,38	5,73
W3-07	5,27	6,87	5,77	5,67	0,40	7,59
W3-08	5,82	7,45	6,36	6,22	0,40	6,87
W3-09	6,69	8,43	7,22	7,09	0,40	5,98
W4-01	4,82	6,17	5,18	5,12	0,30	6,22
W4-02	6,23	7,62	6,60	6,54	0,31	4,98
W4-03	6,55	8,10	7,03	6,92	0,37	5,65
W4-04	6,23	7,79	6,67	6,57	0,34	5,46
W4-05	4,84	6,28	5,25	5,17	0,33	6,82
W4-06	6,04	7,58	6,48	6,40	0,36	5,96
W4-07	6,68	8,57	7,19	7,09	0,41	6,14
W4-08	4,85	6,50	5,33	5,22	0,37	7,63
W4-09	5,04	6,79	5,54	5,41	0,37	7,34
W5-01	5,82	7,24	6,22	6,18	0,36	6,19
W5-02	5,11	6,49	5,48	5,44	0,33	6,46
W5-03	6,19	7,69	6,62	6,51	0,32	5,17
W5-04	6,74	8,37	7,20	7,13	0,39	5,79
W5-05	5,07	6,66	5,55	5,47	0,40	7,89
W5-06	5,58	7,07	6,00	5,93	0,35	6,27
W5-07	7,36	9,34	7,95	7,97	0,61	8,29
W5-08	4,55	5,75	4,89	4,86	0,31	6,81
W5-09	5,33	6,92	5,79	5,73	0,40	7,50
W6-01	5,41	7,62	6,08	6,11	0,70	12,94
W6-02	5,95	7,39	6,38	6,41	0,46	7,73
W6-03	6,82	8,25	7,25	7,29	0,47	6,89
W6-04	5,75	7,30	6,21	6,24	0,49	8,52
W6-05	5,51	7,39	6,07	6,11	0,60	10,89
W6-06	4,92	6,46	5,36	5,40	0,48	9,76
W6-07	7,22	9,73	7,90	7,94	0,72	9,97
W6-08	5,84	7,76	6,42	6,45	0,61	10,45

W6-09	5,11	6,82	5,63	5,60	0,49	9,59
W7-01	-	-	-	-	-	-
W7-02	-	-	-	-	-	-
W7-03	-	-	-	-	-	-
W7-04	-	-	-	-	-	-
W7-05	-	-	-	-	-	-
W7-06	-	-	-	-	-	-
W7-07	-	-	-	-	-	-
W7-08	-	-	-	-	-	-
W7-09	-	-	-	-	-	-

Tabelle 13: Versuchsparameter von K1 bis K5

Bezeichnung		Datum	Wabenbezeichnung	Washcoat	Lösungsherstellung	Beschichtungsparameter					
						Tauchgeschwindigkeit [cm / min]	Tauchzeit [min]	Anzahl der Tauchvorgänge	Abtropfprozess	Trocknung	Kalziniierung
Tauchgeschwindigkeit	K1	14.10.2020	K1-01	W2-01	Nickelnitrat-Hexahydrat (200 g / l) in Ethanol absolut	6	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphäre), nur K1-01, K1-04, K1-07 und K1-10
			K1-02	W2-02							
			K1-03	W2-03							
			K1-04	W2-04		12					
			K1-05	W2-05							
			K1-06	W2-06							
			K1-07	W2-07		18					
			K1-08	W2-08							
			K1-09	W2-09							
			K1-10	W2-10		24					
			K1-11	W2-11							
			K1-12	W2-12							
Tauchzeit	K2	14.10.2020	K2-01	W3-01	Nickelnitrat-Hexahydrat (200 g / l) in Ethanol absolut	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphäre), nur K2-01, K2-04 und K2-07
			K2-02	W3-02			5				
			K2-03	W3-03							
			K2-04	W3-04			10				
			K2-05	W3-05							
			K2-06	W3-06							
			K2-07	W3-07							
			K2-08	W3-08							
K2-09	W3-09										



Bezeichnung		Datum	Waben- bezeichnung	Washcoat	Lösungsherstellung	Beschichtungsparameter																	
						Tauchgeschwindigkeit [cm / min]	Tauchzeit [min]	Anzahl der Tauchvorgänge	Abtropfprozess	Trocknung	Kalzinierung												
Anzahl der Tauch- vorgänge	K3	15.10.2020	K3-01	W4-01	Nickelnitrat- Hexahydrat (200 g / l) in Ethanol absolut	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphä- re), nur K3-01, K3-04 und K3- 07												
			K3-02	W4-02																			
			K3-03	W4-03																			
			K3-04	W4-04																			
			K3-05	W4-05																			
			K3-06	W4-06																			
			K3-07	W4-07																			
			K3-08	W4-08																			
			K3-09	W4-09																			
Kalzini- rungs- tempera- tur	K4	15. / 19.10. 2020	K4-01	W5-01	Nickelnitrat- Hexahydrat (200 g / l) in Ethanol absolut	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	500°C für 2h (Luftatmosphä- re)												
			K4-02	W5-02																			
			K4-03	W5-03																			
			K4-04	W5-04																			
			K4-05	W5-05																			
			K4-06	W5-06																			
			K4-07	W5-07																			
			K4-08	W5-08																			
			K4-09	W5-09																			
Dotierung mit Cer	K5		K5-01	W6-01	Nickelnitrat- (200 g / l) und Cernitrat- Hexahydrat (1 w% Cer) in Ethanol absolut	12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphä- re), nur K5-01, K5-04 und K5- 07												
			K5-02	W6-02																			
			K5-03	W6-03																			
			K5-04	W6-04	Nickelnitrat- (200 g / l) und Cernitrat- Hexahydrat (2 w% Cer) in Ethanol absolut							12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphä- re), nur K5-01, K5-04 und K5- 07						
			K5-05	W6-05																			
			K5-06	W6-06																			
			K5-07	W6-07	Nickelnitrat- (200 g / l) und Cernitrat- Hexahydrat (3 w% Cer) in Ethanol absolut													12	1	1	8' vertikal + 8' horizontal	110 °C für 2h (Luftatmosphäre)	600 °C für 2h (Luftatmosphä- re), nur K5-01, K5-04 und K5- 07
			K5-08	W6-08																			
			K5-09	W6-09																			

Tabelle 14: Beschichtungsergebnisse von K1 bis K5

Waben- bezeichnung	Basis	Wägung [g]				katalytisch aktive Substanz	
		Wabe mit Washcoat	nach dem Tauchen	nach dem Trocknen	nach dem Kalzinieren	[g Nickel]	[w% bezogen auf das Gewicht der Rohwabe]
K1-01	W2-01	8,75	8,94	8,80	8,70	0,02	0,19
K1-02	W2-02	4,86	5,04	4,91	-	0,02	0,35
K1-03	W2-03	6,21	6,30	6,21	-	0,00	0,00
K1-04	W2-04	5,18	5,32	5,21	5,10	0,01	0,20
K1-05	W2-05	5,07	5,40	5,14	-	0,02	0,49
K1-06	W2-06	4,97	5,13	4,95	-	-0,01	-0,14
K1-07	W2-07	6,07	6,30	6,13	6,06	0,02	0,32
K1-08	W2-08	7,44	7,80	7,51	-	0,02	0,30
K1-09	W2-09	5,63	5,85	5,68	-	0,02	0,35
K1-10	W2-10	6,55	6,94	6,62	6,54	0,02	0,39
K1-11	W2-11	4,99	5,22	5,02	-	0,01	0,18
K1-12	W2-12	8,00	8,30	8,03	-	0,01	0,14
K2-01	W3-01	5,40	5,60	5,44	5,34	0,01	0,25
K2-02	W3-02	5,22	5,41	5,25	-	0,01	0,20
K2-03	W3-03	7,25	7,53	7,34	-	0,03	0,42
K2-04	W3-04	8,43	8,68	8,54	8,45	0,04	0,43
K2-05	W3-05	7,05	7,35	7,10	-	0,02	0,24
K2-06	W3-06	7,05	7,28	7,05	-	0,00	0,00
K2-07	W3-07	5,62	6,08	5,68	5,60	0,02	0,37
K2-08	W3-08	6,17	6,69	6,25	-	0,03	0,44
K2-09	W3-09	7,08	7,49	7,15	-	0,02	0,34
K3-01	W4-01	5,03	5,28	5,10	5,06	0,02	0,47
K3-02	W4-02	6,50	6,67	6,57	-	0,02	0,36
K3-03	W4-03	6,86	7,14	6,95	-	0,03	0,44
K3-04	W4-04	6,47	6,71	6,57	6,48	0,03	0,52
K3-05	W4-05	5,16	5,46	5,25	-	0,03	0,60

K3-06	W4-06	6,26	6,47	6,36	-	0,03	0,53
K3-07	W4-07	6,94	7,23	7,00	6,91	0,02	0,29
K3-08	W4-08	5,15	5,64	5,26	-	0,04	0,73
K3-09	W4-09	5,31	5,55	5,38	-	0,02	0,45
K4-01	W5-01	5,82	6,39	6,16	6,09	0,09	1,49
K4-02	W5-02	5,11	5,58	5,40	5,34	0,07	1,45
K4-03	W5-03	6,19	6,63	6,50	6,42	0,07	1,19
K4-04	W5-04	7,05	7,44	7,14	7,06	0,00	0,05
K4-05	W5-05	5,37	5,56	5,43	5,43	0,02	0,38
K4-06	W5-06	5,87	6,18	5,97	5,97	0,03	0,58
K4-07	W5-07	7,87	8,31	7,96	7,70	-0,05	-0,74
K4-08	W5-08	4,83	5,07	4,88	4,76	-0,02	-0,49
K4-09	W5-09	5,68	6,10	5,76	5,56	-0,04	-0,72
K5-01	W6-01	6,03	6,42	6,10	5,91	0,02	0,42
K5-02	W6-02	6,39	6,76	6,51	-	0,04	0,65
K5-03	W6-03	7,25	7,56	7,36	-	0,04	0,52
K5-04	W6-04	6,20	6,50	6,32	6,15	0,04	0,67
K5-05	W6-05	6,04	6,40	6,19	-	0,05	0,87
K5-06	W6-06	5,40	5,67	5,47	-	0,02	0,46
K5-07	W6-07	7,91	8,55	8,04	7,82	0,04	0,58
K5-08	W6-08	6,42	6,83	6,50	-	0,03	0,44
K5-09	W6-09	5,62	6,04	5,71	-	0,03	0,57