

Zusammenfassung

Dry Reforming (CO₂-Reforming von Methan, DRM) wandelt diese beiden Treibhausgase miteinander in Synthesegas (H₂, CO) mit hohem wirtschaftlichem und ökologischem Nutzen um. Die Reaktion wurde zunächst an Katalysatoren mit niedrigem Ni-Gehalt auf verschiedenen Mg-Al-Mischoxiden untersucht, um die Deaktivierungsmechanismen aufzuklären und stabile wettbewerbsfähige Katalysatoren sowohl für milde (stöchiometrische) als auch CH₄-reiche Bedingungen zu erhalten, wobei letztere perspektivisch interessant sind, um die direkte Umwandlung von Biogas oder bestimmten Erdgasen nachzuahmen.

Diese geträgerten Ni-Katalysatoren wurden aus Hydrotalcit-Vorläufern mit verschiedenen Zusammensetzungen und Strukturen hergestellt. Die Katalysatoren wurden letztendlich durch Naßimprägnierung und Kalzinierung bei hoher Temperatur hergestellt. Der Ni²⁺-Precursor wurde mit Zitronensäure (CA) komplexiert und/oder mit La³⁺, Sc³⁺ oder Gd³⁺ coimprägniert und der Ni-Gehalt wurde auf 2,5 Gew.-% eingestellt. Die Materialien wurden mit N₂-Physisorption, Röntgenbeugung, temperaturprogrammierter Reduktion, Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie, UV-Vis-Diffus-Reflexionsspektroskopie und Rasterelektronen-Mikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie charakterisiert.

DRM läuft oberhalb von 600 °C und die Katalysatoren deaktivieren durch Metallagglomeration oder Verkokung (CH₄-Spaltung, CO-Disproportionierung). Letztere kann zur Reaktorblockade führen. Die Desaktivierungspfade hängen von den Reaktionsbedingungen ab und sind bei Katalysatoren mit niedrigem Ni-Gehalt gut unterscheidbar. Ni/Mg_{1,3}AlO_x, mit Ni-Spezies eingebettet in ein Mischoxid aus MgO und Al₂O₃, zeigte selbst bei 500 °C hohe DRM-Aktivität. Dieser Katalysator neigte jedoch zur Verkokung im stöchiometrischen DRM bei niedriger Temperatur oder im CH₄-reichen DRM und litt unter Agglomeration aufgrund geringer Ni-Dispersion und niedriger Metall-Träger-Wechselwirkung.

Durch verschiedene Modifikationen wurden Katalysatoren mit hoher Leistung und Stabilität für verschiedene DRM-Bedingungen entwickelt. Im stöchiometrischen DRM wies der mit La und CA modifizierte Ni-Katalysator die höchste Stabilität gegenüber der Ni-Reoxidation und der Agglomeration auf. Dieser Katalysator zeigte außerdem eine niedrige Verkokung und erzielte über 160 h eine hohe Aktivität und Produktivität für Wasserstoff (118 L/(g_{cat} × h)). Im CH₄-reichen DRM zeigte der auf La und CA basierende Ni-Katalysator (Mg_{1,3}AlO_x Support bei 1000 °C vorbehandelt), eine deutlich verbesserte Verkokungsbeständigkeit. Ein Gd- und Ni-dotierter Katalysator (Gd.Ni/Mg_{1,3}AlO_x) führte ebenfalls zu verminderter Verkokung. Beide Katalysatoren erzielten hohe Aktivität über einen Zeitraum von 100 h mit einer Kohlenstoffablagerung von etwa 6 Gew.-%. Diese Ergebnisse sind vielversprechend für die Entwicklung von Ni-Katalysatoren für das DRM im industriellen Maßstab.

