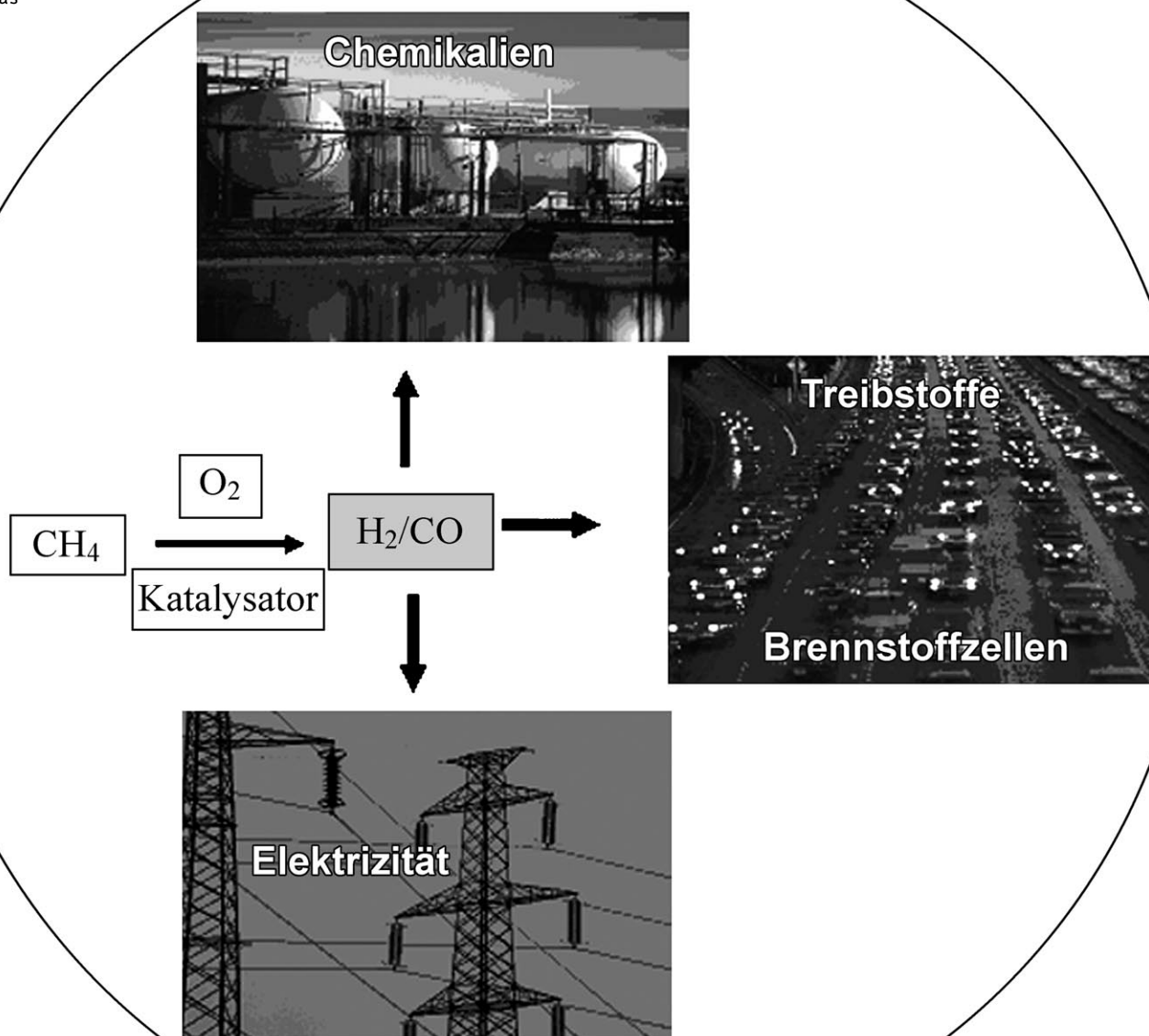


Energieeffiziente Synthesegasproduktion durch katalytische Sauerstoff-Reformierung von Methan

Tushar V. Choudhary und Vasant R. Choudhary*

Stichwörter:

Brennstoffe · Heterogene Katalyse ·
Methanaktivierung ·
Partielle Oxidation ·
Synthesegas



Das wachsende Interesse an der Umwandlung von schlecht zugänglichem Methan in einfach zu transportierende Flüssigkeiten sowie an der Brennstoffzellentechnologie hat für neuen Auftrieb bei der Suche nach effizienten Synthesegasproduktionsprozessen gesorgt. Die Herstellung von Synthesegas (CO/H_2), einem sehr vielseitig verwendbaren Zwischenprodukt, ist oft der teuerste Schritt bei der Umwandlung von Methan in höherwertige flüssige Brennstoffe. In dieser Übersicht soll die katalytische Sauerstoff-Reformierung von Methan diskutiert werden. Dieser Prozess ist sehr energieeffizient und kann Synthesegas mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten liefern. Da die Langzeitstabilität der verwendeten Katalysatoren entscheidend ist für eine großkommerzielle Nutzung dieses Prozesses, gibt es eine enorme Zahl an Untersuchungen über Katalysatoren. Wir wollen uns hier auf die Fragen konzentrieren, die bei der Entwicklung von Katalysatoren für die Oxy-Reformierung eine große Rolle spielen. Daneben werden jedoch auch wichtige Aspekte ähnlicher Prozesse, der katalytischen Oxy-Dampf-, Oxy- CO_2 - und Oxy-Dampf- CO_2 -Reformierung, behandelt werden.

1. Einleitung

Die effiziente Veredelung von Methan,^[1–8] dem Hauptbestandteil des Erdgases, ist bereits seit langem eine Herausforderung für die Wissenschaft. Dazu kommt, dass sich die großen Methanvorkommen der Erde in sehr abgelegenen Gebieten befinden. Für einen effizienten Transport muss das Methan daher vor Ort physikalisch oder chemisch in besser zu transportierende Brennstoffe umgewandelt werden.^[9–12] Methan ist eine schwer entzündliche Verbindung, die chemisch entweder auf indirekten Wegen oder – mit geringeren Ausbeuten – direkt in höhere Kohlenwasserstoffe oder flüssige Brennstoffe überführt werden kann.^[13] Bei den direkten Wegen spielen Vorgänge wie die oxidative Kupplung, die Kupplung bei hohen Temperaturen, die Aromatisierung oder die Zweistufenhomologisierung eine Rolle. Bei den indirekten Wegen erfolgt die Methanveredelung hingegen über Zwischenprodukte (z. B. Synthesegas, eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid), die bei der Reaktion von Methan mit Sauerstoff, Dampf etc. gebildet werden. Wegen einer ungünstigen Thermodynamik führen die direkten Methanumwandlungen zu geringen Produktausbeuten und sind daher kommerziell wenig attraktiv.^[2,13,14] Dagegen werden die indirekten, auf Synthesegas beruhenden Routen vom kommerziellen Standpunkt aus als vielversprechend angesehen.

Eines der am stärksten propagierten Verfahren zur Methanveredelung ist der Gas-flüssig-Prozess (GTL: gas-to-liquids). Hier wird Methan im ersten Schritt in Synthesegas überführt und dieses im zweiten Schritt nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt.^[15–17] Einige Beispiele für die Methanveredelung auf dem Umweg über Synthesegas sind in Abbildung 1 zusammengefasst. Im ersten Schritt wird Methan mit Sauerstoff und/oder Wasserdampf und/oder Kohlendioxid zu Synthesegas umge-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1853
2. KOMR-Katalysatoren	1855
3. Reaktionsmechanismen	1862
4. Kombinierte Reformierung	1863
5. Zusammenfassung und Ausblick	1867

setzt. Dieses ist eine vielseitige Zwischenstufe,^[18] die effizient in eine Reihe von höherwertigen Produkten überführt oder für Brennstoffzellen oder Kraftwerke verwendet werden kann.^[19–26]

Die Herstellung von Synthesegas aus Methan ist der kostenintensivste Prozess bei allen indirekten Methanumwandlungsverfahren.^[27] Daher wird sowohl in der Industrie als auch in akademischen Kreisen intensiv an der Entwicklung energieeffizienterer Prozesse zur Synthesegasherstellung gearbeitet. Die Methan-Dampf-, die Methan-Kohlendioxid(CO_2)- und die Methan-Sauerstoff(Oxy)-Refor-

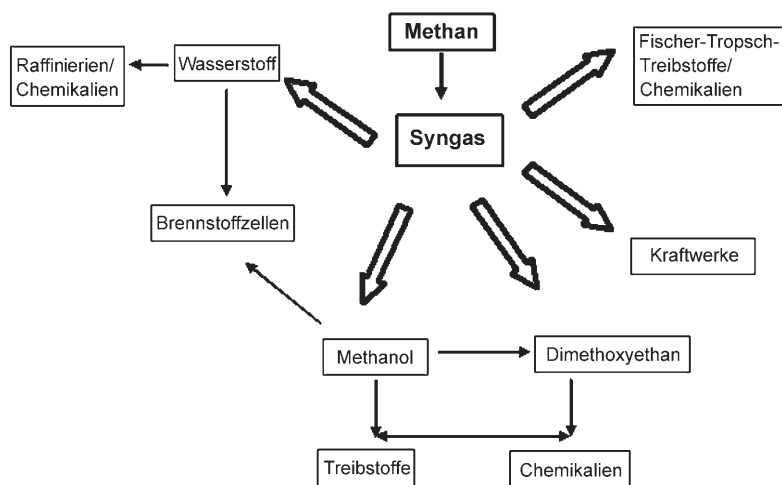


Abbildung 1. Beispiele für die Verwendung von Methan auf dem Weg über die Zwischenstufe Synthesegas.

[*] Prof. Dr. V. R. Choudhary
Chemical Engineering and Process Development Division
National Chemical Laboratory
Pune-411008 (Indien)
Fax: (+91) 202-590-2612
E-Mail: vr.choudhary@ncl.res.in
Dr. T. V. Choudhary
ConocoPhillips Company
Bartlesville Technology Center
Bartlesville, OK 74004 (USA)

mierung sind die drei Basisverfahren zur Produktion von Synthesegas (Tabelle 1). Andere Verfahren, z.B. die kombinierte oder die autotherme Reformierung, sind davon abgeleitet. Die Methan-Dampf-Reformierung, die erstmals in den

Tabelle 1: Basisverfahren zur Produktion von Synthesegas aus Methan.

Prozess	Reaktion	H ₂ /CO	$\Delta H_{1173\text{ K}}$ [kJ mol ⁻¹]
Dampfreformierung	CH ₄ + H ₂ O → CO + 3 H ₂	3:1	225.7
CO ₂ -Reformierung (trockene Reformierung)	CH ₄ + CO ₂ → 2 CO + 2 H ₂	1:1	258.8
Sauerstoff-Reformierung (partielle Oxidation)	CH ₄ + 1/2 O ₂ → CO + 2 H ₂	2:1	-23.1

1930er Jahren kommerziell genutzt wurde, wird heute am meisten eingesetzt.^[28] Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, ist die Methan-Dampf-Reformierung stark endotherm und ergibt 3 mol H₂ pro eingesetztem mol CH₄. Wenn die Wasserstoffproduktion das Ziel ist (beispielsweise für Raffinerien), kann der Anteil an produziertem Wasserstoff durch die Wassergas-Shift-Reaktion, bei der Kohlenmonoxid mit Dampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt wird, noch weiter erhöht werden. Die Methan-CO₂-Reformierung produziert hingegen nur 1 mol H₂ pro eingesetztem mol CH₄. Auch wenn dieser Prozess zwei Treibhausgase aufbraucht, hat er zwei entscheidende Nachteile: extrem hohe Energiekosten und schnelle Katalysatordesaktivierung durch die Abscheidung von Kohlenstoff.^[29]

Unter Energieeffizienzgesichtspunkten ist die Methan-Oxy-Reformierung (partielle Oxidation von Methan) am vielversprechendsten. Das nach dieser Methode produzierte Synthesegas ist wegen seines H₂/CO-Verhältnisses (2:1) auch für die Synthese einer Reihe hochwertiger Chemikalien geeignet. Die Methan-Oxy-Reformierung kann homogen oder katalytisch durchgeführt werden. Das homogene, nichtkatalytische Verfahren wurde kommerziell in einer GTL-Anlage bei Sarawak, Malaysia, getestet.^[30] In diesem Prozess werden sehr hohe Temperaturen (> 1573 K) benötigt, um einen hohen Methanumsatz zu erreichen und die Bildung von Ruß zu minimieren. Die nichtkatalytische Methan-Oxy-Reformierung wird auch bei der autothermen Reformierung genutzt, die vor allem für die Synthesegasproduktion im GTL-Bereich diskutiert wird.^[31–34] Die autotherme Reformierung

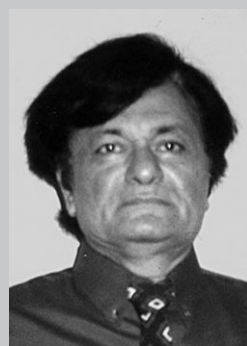
kann vereinfacht als Kombination der nichtkatalytischen Methan-Oxy-Reformierung mit den katalytischen Methan-Dampf- und Methan-CO₂-Reformierungen beschrieben werden. In dieser Übersicht konzentrieren wir uns auf die katalytische Methan-Oxy-Reformierung (KOMR).

Ein weiterer Hauptvorteil des KOMR-Prozesses sind die hohen Methanumsätze bei ausgezeichneter Selektivität für die Bildung von Synthesegas und extrem hohen Raumgeschwindigkeiten (Kontaktzeit in der Größenordnung von Millisekunden).^[35,36] Dennoch muss die KOMR-Technik trotz der günstigen Thermodynamik und der schnellen Reaktionskinetik noch bedeutend verbessert werden, bevor sie breit kommerziell genutzt werden kann. Die hohen Raumgeschwindigkeiten können gemeinsam mit den hohen Umsätzen zu hohen lokalen Temperaturen auf der KOMR-Katalysatoroberfläche führen. Diese können zur Desaktivierung des Katalysators führen, indem sie Sintern, die Bildung katalytisch inaktiver Phasen durch Festphasenreaktionen oder die Abscheidung von Kohlenstoff auslösen. Außerdem kann die Katalysatordesaktivierung die Synthesegasselektivität herabsetzen und so den Prozess stark exotherm machen, was ein Sicherheitsrisiko darstellt.

Dieser Problematik kann jedoch durch die Entwicklung von thermisch stabilen und kohlenstoffbildungsresistenten Katalysatoren begegnet werden. Die Entwicklung von besseren Katalysatoren ist entscheidend für den Prozess, und daher hat sich ein Großteil der KOMR-Forschung auf den Bereich der Katalysatoren konzentriert. Folglich wird sich auch diese Übersicht vor allem zentralen Themen der Entwicklung von KOMR-Katalysatoren widmen, wobei neuere Studien besonders hervorgehoben werden sollen (Abschnitt 2). Da die Entwicklung von Katalysatoren stark von einem fundierten Verständnis des Reaktionssystems profitiert, wurden auch einige Untersuchungen durchgeführt, die Erkenntnisse über die Mechanismen der KOMR-Reaktionen liefern sollten. Hauptthemen dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 3 diskutiert werden. Die oben erwähnten Probleme, die den KOMR-Prozess beeinträchtigen, können durch die Kombiverfahren Oxy-Dampf-, Oxy-CO₂- oder Oxy-Dampf-CO₂-Reformierung abgeschwächt werden.^[37,38] Dabei werden die exothermen KOMR-Reaktionen mit der endothermen Methan-Dampf-Reformierung und/oder mit der Methan-CO₂-Reformierung gekuppelt, die simultan am selben Katalysator durchgeführt werden. Auch diese Untersuchungen werden ausführlich behandelt werden (Kapitel 4).



Tushar V. Choudhary promovierte 2002 an der Texas A&M University bei Professor D. W. Goodman mit einer Arbeit über CO_x-freie Wege der Wasserstoffproduktion für den Einsatz in Niedertemperaturbrennstoffzellen. Darüber hinaus hat er auf mehreren Gebieten der Katalyse, von der Aktivierung von Methan und niederen Alkanen bis zur Hydrobehandlung von Erdölvorkommen, gearbeitet, mehr als 45 Publikationen veröffentlicht und 10 Patente angemeldet oder ist deren Inhaber. Zurzeit arbeitet er in der Forschung am Bartlesville Technology Center von ConocoPhillips (USA).



Vasant R. Choudhary hat 1972 an der Pune University (Indien) in Physikalischer Chemie promoviert. Er ist emeritierter Professor an der Chemical Engineering and Process Development Division des National Chemical Laboratory in Pune, hat aber auch mehrere Monate als Gastwissenschaftler an Instituten in Europa, Japan und den USA verbracht. Seine Forschungsinteressen umfassen die Aktivierung von Methan und niederen Alkanen, Zeolithe und nachhaltige Prozesse.

2. KOMR-Katalysatoren

2.1. Übersicht über die Entwicklung von KOMR-Katalysatoren

Auch wenn der erste Bericht über die KOMR vor beinahe achtzig Jahren erschienen ist,^[39] begann die intensive Forschung auf diesem Gebiet erst in den 1990er Jahren. Nachdem die Arbeit von Ashcroft et al.^[2] gezeigt hatte, dass die KOMR bei der Verwendung von Edelmetallkatalysatoren hohe Methanumsätze und ausgezeichnete Synthesegasselektivitäten ermöglicht, folgte eine Flut von Untersuchungen in diesem Bereich. Die wichtigsten waren die Arbeiten zweier unabhängiger Forschungsgruppen,^[35,36] die ergaben, dass im KOMR-Prozess hohe Synthesegasproduktionsgeschwindigkeiten bei sehr hohen Raumgeschwindigkeiten erreicht werden können. Bei Raumgeschwindigkeiten über $500\,000\text{ cm}^3\text{ g}_{\text{Kat.}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ (eine Größenordnung höher als vorher verwendet^[2]) erreichten V. R. Choudhary und Mitarbeiter an einem Ni/MgO-Katalysator hohe Methanumsätze ($>90\%$) und ausgezeichnete Synthesegasselektivitäten.^[35] Ungefähr zur selben Zeit berichteten auch L. D. Schmidt und D. A. Hickman über einen nahezu vollständigen Methanumsatz und eine Selektivität für $\text{H}_2 + \text{CO}$ von $>90\%$ bei äußerst kurzen Reaktorverweilzeiten, allerdings an Pt- und Rh-Oberflächen auf porösem Aluminiumoxidschaum.^[36] Die Möglichkeit, mit dem KOMR-Prozess hohe Synthesegasaussbeuten bei äußerst hohen Raumgeschwindigkeiten zu erhalten, machen ihn zu einem sehr attraktiven Verfahren.^[40–43] Die energieaufwendigen Verfahren Dampf- und CO_2 -Reformierung müssen dagegen bei deutlich niedrigeren Raumgeschwindigkeiten durchgeführt werden, um einen hohen Methanumsatz zu erhalten.

Sowohl Edelmetall- als auch Nichtedelmetallkatalysatoren wurden eingehend auf ihre Verwendbarkeit im KOMR-Prozess untersucht. Bei den Edelmetallen konzentrierten sich die Untersuchungen auf Rh, Ru und Pt,^[14] wobei Rh das im KOMR-Prozess aktivste Edelmetall zu sein scheint (Tabelle 2).^[36,44–46] Unter den Nichtedelmetallen hat Ni die höchste

fluss der Metallbeladung auf die Leistung im KOMR-Prozess untersucht, um den Metallgehalt zu optimieren. Im Allgemeinen nimmt die Leistungsfähigkeit mit steigendem Metallgehalt nur solange deutlich zu, wie die Beladung unter einem bestimmten Schwellenwert liegt.^[44,46,53] Allerdings gibt es bei einigen Katalysatorsystemen auch Ausnahmen von diesem Verhalten.^[54,55]

Einer der Hauptvorteile des KOMR-Prozesses sind die hohen Methanumsätze bei äußerst hohen Raumgeschwindigkeiten.^[35,56,57] Die KOMR-Reaktion weist eine sehr schnelle Kinetik auf, und es ist daher zu erwarten, dass die Prozessleistung verbessert wird, wenn Wechselwirkungen zwischen den Reaktanten und der aktiven Komponente des Katalysators erleichtert werden.^[58–60] Dies gilt insbesondere bei hohem Betriebsdruck, bei dem eine merkliche Hemmung des Massentransports in den Partikeln zu erwarten ist.^[61] Die Anlagerung der Reaktanten an die aktive Komponente kann durch Verwendung eines eierschalenförmigen Katalysatoraufbaus erleichtert werden, bei dem die aktive Komponente selektiv auf den äußeren Bereichen des Katalysatorträgers aufgetragen wird.^[62,63] Vor kurzem wurde mit einem solchen schalenförmigen Ni/ Al_2O_3 -Katalysator eine deutlich bessere KOMR-Leistung erzielt als mit einem Ni/ Al_2O_3 -Katalysator mit homogener Ni-Verteilung.^[64] Der schalenförmige Katalysator wurde mit Aceton als Lösungsmittel für Nickelnitrat hergestellt, während für die Synthese des Katalysators mit homogener Ni-Verteilung Wasser verwendet wurde.

Für den KOMR-Prozess wird reiner Sauerstoff benötigt, was teure Anlagen für die Lufttrennung erforderlich macht. Es gibt daher Bemühungen, Membranen zu entwickeln (Perowskit-ähnliche Keramiken etc.), die die Sauerstofftrennung und die Synthesegasherstellung in einem einzigen Schritt leisten können.^[65–75] Außerdem würde dies zu einer höheren Sicherheit des KOMR-Prozesses beitragen. Interessante synergistische Effekte wurden beim Kombinieren einer solchen Membran mit einem KOMR-Katalysator beobachtet.^[70,76] Eine neuere Studie, die die KOMR-Leistung von $\text{Ba}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$ mit und ohne Ni-basiertem Katalysator untersuchte, ergab, dass die KOMR-Leistung und die Permeabilität für Sauerstoff in Anwesenheit des KOMR-Katalysators deutlich besser wurden.^[76] Auch wenn auf diesem Gebiet interessante Fortschritte erzielt wurden, ist der kommerzielle Einsatz von Membranen für einen KOMR-Prozess mit kurzen Kontaktzeiten aufgrund von Problemen mit der Membranstabilität, der Skalierbarkeit und der Sauerstoffpermeabilität (geringe Synthesegasaussbeuten) in naher Zukunft eher unwahrscheinlich.

Ein erheblicher Teil der KOMR-Literatur ist der Entwicklung aktiverer Katalysatoren gewidmet. Wegen der industriellen Bedeutung dieses Prozesses sind die Arbeiten zu KOMR-Katalysatoren sowohl in Veröffentlichungen^[77–89] als auch in Patenten^[90–97] gründlich dokumentiert. Zu den verwendeten Strategien gehören das Einbringen von multifunktionalen Komponenten in den Katalysator^[82,93,95,97–99] sowie die Verwendung neuer Herstellungsmethoden,^[77,78,91,92] besserer Träger,^[83,85,94] neuer Vorstufen^[86–90] und neuer Vorbehandlungsmethoden.^[100,101] Choudhary und Mitarbeiter haben einen enormen Einfluss kleiner Mengen an Edelmetallen (Pt, Pd und Ru) auf die Starttemperatur (T_s) der

Tabelle 2: Aktivitätsrangfolge von Edelmetallen im KOMR-Prozess.

Träger/Matrix	Aktivitätsrangfolge	Lit.
keramische Monolithe	Rh > Pt	[36]
Hydrotalcitypen	Rh \gg Ru \approx Ir \gg Pt > Pd	[44]
Alkali- und Seltenerdmetalloxide	Pt > Pd	[45]
Calciumoxid/Aluminiumoxid (12:7)	Pt > Ru > Pd	[46]

Aufmerksamkeit erhalten; allerdings wurden auch andere untersucht.^[14,29,47–50] Im Allgemeinen sind die Edelmetallkatalysatoren aktiver und stabiler als die Nichtedelmetallkatalysatoren. Da Edelmetalle aber teuer und ihre Vorkommen verhältnismäßig begrenzt sind, besteht ein großes Interesse an Katalysatoren aus Nichtedelmetallen, die bei KOMR-Anwendungen eine ähnliche Aktivität und Stabilität zeigen wie die aus Edelmetallen. Unter Kostenaspekten ist es zudem wünschenswert, den Metallgehalt des Katalysators bei gleichbleibender KOMR-Aktivität und -Selektivität zu minimieren.^[44,51,52] Einige Forschungsgruppen haben den Ein-

KOMR-Reaktion an einem Ni/Al₂O₃-Katalysator beobachtet.^[99] Die Abnahme von T_s hing stark vom Edelmetall und von dessen Gehalt ab (Tabelle 3). Sie wurde einer stark er-

Tabelle 3: Einfluss der Art und des Gehalts an Edelmetall auf den T_s -Wert von Ni/Al₂O₃-Katalysatoren (CH₄/O₂=2:1; GHSV (gas hourly space velocity)= 5.6×10^5 cc g⁻¹ h⁻¹).^[99]

Katalysator	Edelmetall- gehalt [Gew.-%]	T_s [K]
Ni/Al ₂ O ₃	0	1063
Pt-Ni/Al ₂ O ₃	0.1	878
Pt-Ni/Al ₂ O ₃	0.5	803
Pt-Ni/Al ₂ O ₃	2.5	693
Pd-Ni/Al ₂ O ₃	0.1	793
Pd-Ni/Al ₂ O ₃	0.5	733
Pd-Ni/Al ₂ O ₃	2.5	673
Ru-Ni/Al ₂ O ₃	2.5	803

höhten Geschwindigkeit der Reduktion des NiAl₂O₄ zugeschrieben, die durch hochaktiven atomaren Wasserstoff ausgelöst wird, der am Edelmetall gebildet wird und von dort zum NiAl₂O₄ „überschwappt“. Eriksson et al. wiederum stellten fest,^[85] dass T_s bei Rh-basierten Katalysatoren nur wenig vom Rh-Gehalt abhängig ist, aber stark vom Träger beeinflusst wird. Dieses Resultat wurde einer besonders hohen Verteilung des Rh auf dem Ce/ZrO₂-Träger und einer hohen Sauerstoffmobilität zugeschrieben.

Im Zentrum der oben beschriebenen Untersuchungen stand die Entwicklung von KOMR-Katalysatoren mit höherer Aktivität. Unter kommerziellen Gesichtspunkten ist allerdings auch entscheidend, dass die Katalysatoraktivität über einen langen Zeitraum bestehen bleibt. Leider zeigen KOMR-Katalysatoren eine Tendenz zur Desaktivierung durch Sintern, den Verbrauch der katalytisch inaktiven Phasen durch Festphasenreaktionen oder Kohlenstoffbildung bei langen Betriebslaufzeiten. In den folgenden Abschnitten werden Untersuchungen, die sich auf die Entwicklung von Katalysatoren mit hoher Temperaturstabilität und hoher Kohlenstoffbildungsresistenz konzentrierten, einzeln diskutiert.

2.2. Thermisch stabile KOMR-Katalysatoren

2.2.1. Einfluss von Prozessparametern auf den KOMR-Prozess

Bevor detailliert auf die Katalysatorentwicklung eingegangen wird, soll zunächst der Einfluss von Prozessparametern auf die KOMR-Leistungsfähigkeit diskutiert werden. Dies ist hilfreich bei der Bestimmung der unteren Temperaturgrenze, bei der mit dem Prozess noch wirtschaftlich attraktive Synthesegasausbeuten zu erhalten sind, und um klar zu machen, warum thermisch stabile Katalysatoren entwickelt werden müssen. Wie zu erwarten wirkt sich die Erhöhung der Prozesstemperatur erheblich positiv auf den Methanumsatz aus (Abbildung 2), die der Raumgeschwindigkeit (GHSV) dagegen nachteilig (Abbildung 3).^[102,103] Der wichtigste Prozessparameter beim KOMR-Prozess ist möglicher-

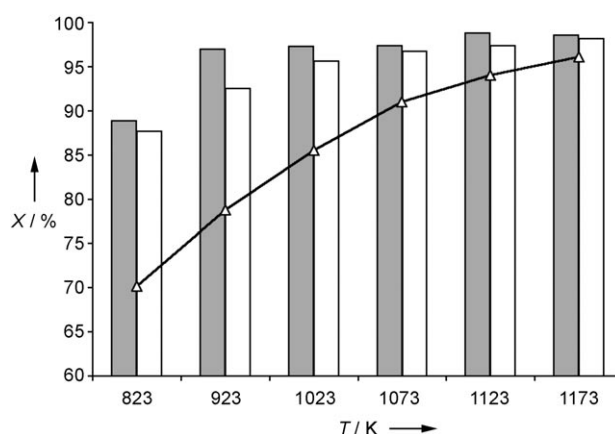


Abbildung 2. Einfluss der Temperatur auf den Methanumsatz (Δ), die H₂-Selektivität (graue Säulen) und die CO-Selektivität (weiße Säulen) bei einem NiCoMgO_x/SZ5564-Katalysator. GHSV = $120\,000$ cc g⁻¹ h⁻¹, CH₄/O₂ = 1.8:1; Vorkalzinierung bei 1173 K, Reduktion 1 h lang vor dem Reaktionsstart bei 1173 K in Gegenwart von H₂ + N₂ (1:1).^[102]

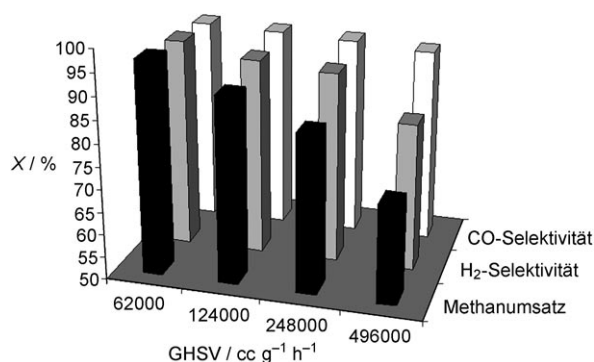


Abbildung 3. Einfluss der GHSV auf den Methanumsatz, die H₂-Selektivität und die CO-Selektivität bei einem NiCoMgO_x/SZ5564-Katalysator. Temperatur = 1123 K, CH₄/O₂ = 1.8:1; Vorkalzinierung bei 1673 K, Reduktion 1 h lang vor dem Reaktionsstart bei 1173 K in Gegenwart von H₂ + N₂ (1:1).^[103]

weise der Betriebsdruck. Die Druck-Erfordernisse nachgeschalteter Prozesse, z.B. Fischer-Tropsch- oder Methanolsynthese, bedeuten, dass für einen wirtschaftlichen Prozess der KOMR-Reaktor kommerziell bei moderat hohen Drücken betrieben werden sollte (0.5–4 MPa).^[104] Leider wird die Thermodynamik für den KOMR-Prozess mit ansteigendem Reaktordruck ungünstiger. Berechnungen ergaben, dass die Gleichgewichts-Methanumwandlung bei 1223 K von fast 100 % auf etwa 85 % abfällt, wenn der Druck von 0.1 auf 1 MPa angehoben wird.^[61]

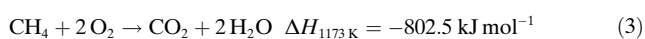
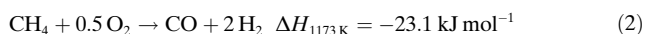
Trotz der offensichtlichen Bedeutung des Druckes beim KOMR-Prozess wurde diesem Aspekt bisher nur wenig Beachtung geschenkt. Als Lyubovsky et al.^[104] den Einfluss des Druckes auf den KOMR-Prozess untersuchten (0.2–0.8 MPa), beobachteten sie, dass die negative Wirkung eines erhöhten Druckes teilweise kompensiert werden konnte, indem die Reaktion bei höheren O/C-Verhältnissen betrieben wurde. Eine Erhöhung des Druckes bewirkte eine Abnahme der KOMR-Höchsttemperatur, was einen Reaktorbetrieb bei

höheren O/C-Verhältnissen ermöglichte. Bei O/C-Verhältnissen $> 1.2:1$ wurden selbst bei 0.8 MPa Umsätze und Selektivitäten $> 90\%$ erzielt. Die Autoren nehmen an, dass der in ihrer Untersuchung beobachtete Trend (kontinuierliche Abnahme der Höchsttemperatur mit steigendem Druck) dabei helfen könnte, den KOMR-Prozess selbst bei Drücken über 0.8 MPa effizient durchzuführen.

Aus obiger Diskussion der Prozessparameter folgt, dass der KOMR-Prozess bei Temperaturen über 1273 K betrieben werden muss, um Methanumsätze zu erhalten, die kommerziell interessant sind. Da zudem in diesem Prozess ein hoher Methanumsatz ($> 90\%$) mit sehr kurzen Kontaktzeiten (selbst bei sehr hoher Selektivität für CO und H_2) kombiniert ist, wird eine große Wärmemenge in einer kleinen Katalysatorzone produziert. Dies kann dazu führen, dass die Katalysatoroberfläche lokal höheren Temperaturen als der Betriebstemperatur ausgesetzt ist.^[105–110] In einer kommerziellen Anlage kann der Katalysator wegen einer sich ändernden Zusammensetzung der Zuführung und/oder wegen Störungen sogar noch höheren Temperaturen ausgesetzt sein. In einer neueren Untersuchung über die Lebensdauer von KOMR-Katalysatoren im Labormaßstab trat in der Mitte des Testlaufs ein signifikanter Anstieg der Temperatur (Maximum der Katalysatortemperatur ca. 1373 K) auf, der seinen Grund im Ausfall des Kontrollsystems der Luftkompression hatte.^[111] Solche Störungen sind in Industrieanlagen nicht ungewöhnlich, und KOMR-Katalysatoren sollten daher unter der Annahme entwickelt werden, dass sie während des kommerziellen Betriebs Temperaturen von 1373 K ausgesetzt sein können.

2.2.2. Entwicklung thermisch stabiler KOMR-Katalysatoren

Der vorangegangene Abschnitt machte deutlich, dass hohe Reaktionstemperaturen entscheidend für den praktischen Betrieb des KOMR-Prozesses sind. Da hohe Temperaturen allerdings zugleich die Aktivität der Katalysatoren negativ beeinflussen, ist deren thermische Stabilität oberste Voraussetzung, um ihre Leistungsfähigkeit langfristig zu gewährleisten. Eine thermische Katalysatordesaktivierung kann über folgende Mechanismen erfolgen: a) Sintern der aktiven Komponenten, b) Sintern des Trägers, c) chemische Wechselwirkung zwischen aktiver Komponente und Träger unter Bildung einer inaktiven Phase.^[112,113] Da die nichtselektiven Reaktionen der Methanoxidation [Gl. (1) und (2)] viel exothermer sind als der selektive KOMR-Prozess [Gl. (3)], kann selbst eine kleine Verringerung der Synthesegasselektivität in einer viel exothermeren Gesamtreaktion resultieren, was die Katalysatordesaktivierung zugleich zu einem Sicherheitsproblem macht.



Am Einfluss der Kalzinierung eines Katalysators auf den KOMR-Prozess kann die thermische Stabilität dieses Kata-

lysatoren effektiv abgelesen werden. Frühere Untersuchungen hatten für bestimmte Katalysatoren ergeben, dass sie erheblich weniger leistungsfähig waren, wenn sie bei Temperaturen kalzinieren wurden, die den Prozessbedingungen entsprachen.^[53,55] Es ist offensichtlich, dass solche Katalysatoren nicht als thermisch stabile Katalysatoren zu bezeichnen sind. Eine Herangehensweise, thermisch stabile Katalysatoren zu entwickeln, ist, geeignete Trägermaterialien für die aktive Komponente zu suchen. Unter diesem Gesichtspunkt gilt MgO als bevorzugter KOMR-Katalysatorträger.^[35,114–120] Interessanterweise brachte eine Erhöhung der Temperatur für die Kalzinierung eines Ni/MgO-Katalysators von 1023 auf 1473 K eine kontinuierliche Verbesserung der KOMR-Leistungsfähigkeit mit sich.^[116]

Die ausgezeichnete Resistenz der Ni/MgO-Katalysatoren gegen Sintern wurde der starken Wechselwirkung zwischen NiO und MgO im NiO/MgO-Mischkristall zugeschrieben. Röntgenphotoelektronenspektroskopie ergab eine niedrigere $2p(Mg)$ - und eine höhere $2p_{3/2}(Ni)$ -Bindungsenergie im NiO/MgO-Mischkristall als in MgO bzw. NiO.^[121] Dies spricht für eine Elektronenübertragung von NiO zu MgO und damit für eine starke NiO-MgO-Wechselwirkung. Auch andere, unabhängige Untersuchungen stellten bei diesem Katalysatortyp eine Verbesserung der Aktivität bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur fest.^[54] Aufgrund von Ergebnissen aus Röntgenbeugung, temperaturprogrammierter Reduktion und Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde die Verbesserung der Leistungsfähigkeit einer besseren Mischung der Komponenten NiO und MgO bei der höheren Kalzinierungstemperatur zugeschrieben.

Ni/MgO-Katalysatoren zeichnen sich somit durch eine hohe thermische Stabilität und eine gute KOMR-Aktivität aus, doch sind die Pellets wegen ihrer Hygroskopie mechanisch nicht sehr fest (geringe Abreibungsresistenz und Druckfestigkeit). Da die mechanische Festigkeit aber eine wesentliche Voraussetzung für kommerziell eingesetzte Katalysatoren ist, haben Choudhary und Mitarbeiter poröse Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Träger mit hoher mechanischer Festigkeit und kleiner Oberfläche mit MgO vorbeschichtet und anschließend Ni darauf aufgebracht.^[122,123] Die so hergestellten Ni-Katalysatoren waren drastisch aktiver als auf den gleichen Trägern ohne MgO-Vorbeschichtung hergestellte (Tabelle 4).^[124] Der enorm positive Effekt der Trägervorbeschichtung wurde dem Unterbinden einer Bildung von inaktiven Ni_2SiO_4 - oder $NiAl_2O_4$ -Phasen unter den Kalzinierungsbedingungen zugeschrieben. Die Aktivität der mit Ni beladenen vorbeschichteten Träger war ähnlich hoch wie die der Ni/MgO-Katalysatoren (in einigen Fällen war sie sogar geringfügig höher).^[122] Leider waren diese Katalysatoren jedoch nur bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1273 K stabil.^[123] Unter praktischen Gesichtspunkten sollte (wie oben betont) der KOMR-Katalysator aber bis weit über 1273 K stabil sein und Hochtemperaturschocks verkraften können.

Dieselbe Forschungsgruppe modifizierte kürzlich ihre Strategie zur Katalysatorsynthese, um Katalysatoren mit einer hohen thermischen und mechanischen Stabilität zu entwickeln.^[125] Dazu schieden sie Ni gemeinsam mit einigen anderen Komponenten (Co und/oder Mg und/oder Ce und/oder Zr) auf einem kommerziellen gesinterten, makroporö-

Tabelle 4: KOMR-Leistungsfähigkeit von trägerfixierten Ni-Katalysatoren mit und ohne MgO-Vorbeschichtung des Trägers. Reaktionstemperatur = 1073 K; GHSV = $5.1 \times 10^5 \text{ cc g}^{-1} \text{ h}^{-1}$; $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.86:1$. Die Hauptbestandteile von SA5205, SC5232 und SS5231 sind Al_2O_3 , SiC bzw. SiO_2 .^[124]

Katalysator ^[a]	CH_4 -Umsatz [%]	H_2 -Selektivität [%]	CO-Selektivität [%]
NiO(12.0)/SA5205	3.0	11.1	17.0
NiO(12.2)/MgO(5.6)/SA5205	94.7	97.5	95.6
NiO(18.0)/SC5232	3.3	26.4	15.0
NiO(15.8)/MgO(7.5)/SC5232	91.1	98.9	95.1
NiO(11.4)/SS5231	5.9	39.1	10.0
NiO(10.3)/MgO(7.8)/SS5231	91.8	95.8	95.1

[a] Zahlen in Klammern: Gew.-%.

sen Zirkoniumoxid-Hafniumoxid-Trägermaterial mit geringer Oberfläche (SZ5564) ab. Die so hergestellten Katalysatoren waren thermisch außergewöhnlich stabil. Die KOMR-Leistung von bei 1673 K vorkalzinieren Katalysatoren ist in Abbildung 4 gezeigt.^[126] Da die $\text{NiCoMgO}_x/\text{SZ5564}$ - und $\text{NiCoMgCeO}_x/\text{SZ5564}$ -Katalysatoren die beste Leistung zeigten, wurden diese für weitere Untersuchungen ausgewählt. Um ihre thermische Stabilität weiter zu untersuchen, wurde ein beschleunigter thermischer Desaktivierungs- und ein Schocktest durchgeführt. Im ersten wurde der Katalysator in einer Sauerstoff-Acetylen-Flamme (ca. 2273 K) einige Minuten gebrannt. Im zweiten wurde er sechsmal im Abstand von jeweils 10 min 0.5 min lang der Sauerstoff-Acetylen-Flamme ausgesetzt. Wie Tabelle 5 zu entnehmen ist, behielten die Katalysatoren ihre hohe KOMR-Leistung. Des Weiteren zeigten beide Katalysatoren in einem 50-h-KOMR-Test die erwartete stabile Aktivität und Synthesegasselektivität.^[126]

Auch Siliciumcarbid wurde als Katalysatorträger in Erwägung gezogen, da es eine hohe mechanische Festigkeit, thermische Leitfähigkeit sowie Oxidationsresistenz hat.^[127,128] Untersuchungen haben eine höhere Stabilität des Ni/SiC-Katalysators im Vergleich zum Ni/ Al_2O_3 -Katalysator ergeben,^[127] allerdings wurde die thermische Stabilität nicht wirklich aussagekräftig getestet, da der Katalysator keinen Temperaturen über 1273 K ausgesetzt wurde. Katalysatoren auf der Basis von Hexaaluminaten werden wegen ihrer hohen thermischen Stabilität als vielversprechend für die Katalyse der Hochtemperaturverbrennung von Methan betrachtet.^[129] Daher ist es naheliegend, dass sie auch für die KOMR-Reaktion nützlich sein könnten.^[130] Ein Ni-Hexaaluminat-Katalysator, der bei 1673 K kalzinieren wurde, erwies sich überraschenderweise als stabiler als ein Ni/ Al_2O_3 -Katalysator, der nur bei 1273 K kalzinieren worden war.^[131] Als Erklärung wurde die Bildung fein verteilter Ni-Partikel im ersten Katalysator angeführt, die bei der Reduktion der im Kalzinierungsschritt gebildeten homogenen Mischoxidphase bei hoher Temperatur entstehen.

Die thermische Stabilität von Edelmetallkristalliten (Ru, Rh und Pt) sollte höher sein als die von Ni-Kristalliten, da die Kristallitstabilität bekanntlich direkt mit dem Schmelzpunkt

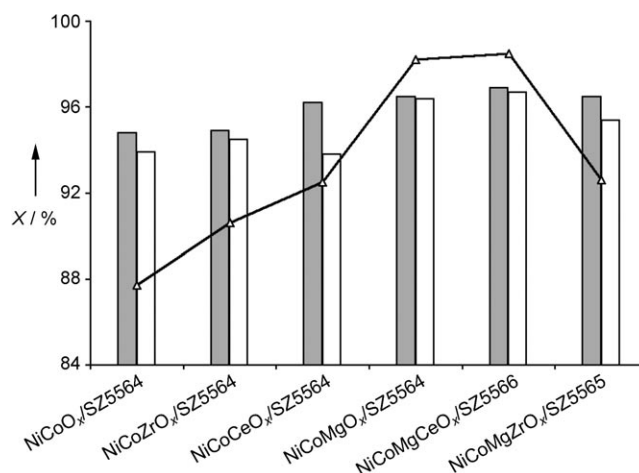


Abbildung 4: Vergleich trägerfixierter Ni/Co-Katalysatoren (4 h bei 1673 K kalzinieren) für den KOMR-Prozess bezüglich Methanumsatz (Δ), H_2 -Selektivität (graue Säulen) und CO-Selektivität (weiße Säulen). Temperatur = 1173 K, GHSV = $62\,000 \text{ cc g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.8:1$; Reduktion 1 h lang vor dem Reaktionsstart bei 1173 K in Gegenwart von $\text{H}_2 + \text{N}_2$ (1:1).^[126]

Tabelle 5: KOMR-Leistungsfähigkeit von $\text{NiCoMgO}_x/\text{SZ5564}$ - und $\text{NiCoMgCeO}_x/\text{SZ5564}$ -Katalysatoren (vorkalzinieren bei 1173 K) nach Beanspruchung durch Hochtemperaturschocks in einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme; Temperatur = 1123 K, GHSV = $1.2 \times 10^5 \text{ cc g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.80:1$.^[126]

Katalysator	Zeit in der Flamme [min]	CH_4 -Umsatz [%]	H_2 -Selektivität [%]	CO-Selektivität [%]
$\text{NiCoMgO}_x/\text{SZ5564}$	0	95.7	97.4	98.4
$\text{NiCoMgO}_x/\text{SZ5564}$	30 (einmal)	95.6	96.1	98.0
$\text{NiCoMgCeO}_x/\text{SZ5564}$	0	98.0	97.6	98.4
$\text{NiCoMgCeO}_x/\text{SZ5564}$	15 (einmal)	98.3	96.9	96.7
$\text{NiCoMgCeO}_x/\text{SZ5564}$	30 (einmal)	96.9	96.7	98.2
$\text{NiCoMgCeO}_x/\text{SZ5564}$	0.5 (sechsmal)	97.2	97.2	98.4

des Metalls in einer reduzierenden Umgebung korreliert.^[113] Allerdings kann die thermische Stabilität durch Regulation der Metall-Träger-Wechselwirkungen verändert werden. Bezüglich der thermischen Stabilität wurden Katalysatoren auf Edelmetallbasis weit weniger untersucht als die auf Ni-Basis. Eine neuere Untersuchung hat sich der thermischen Stabilität einiger Edelmetall-Hexaaluminat-Katalysatoren gewidmet.^[132] Die verwendeten Verbindungen $\text{BaM}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19-\square}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Pd}, \text{Pt}$) wurden mit der Alkoxidmethode synthetisiert und bei Temperaturen zwischen 1373 und 1673 K kalzinieren. War die Kalzinieren bei 1673 K durchgeführt worden, übertrafen die Ru-basierten Katalysatoren die Pd- und Pt-basierten bei weitem in der Aktivität. Beim Ru-basierten Katalysator war der Methanumsatz nahezu unabhängig von der Kalzinierenstemperatur, während der Pd-basierte Katalysator eine kontinuierliche Abnahme der Aktivität mit steigender Kalzinierenstemperatur zeigte, weil dies zu Sinterung führte.

Daneben wird auch versucht, existierende Träger zu modifizieren und Träger mit neuartigen temperaturbeständigen Eigenschaften zu identifizieren oder zu entwickeln.^[111,133–135] Bei einer Untersuchung der KOMR-Reaktion an Rh auf einem Träger, der durch sehr hohe Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten charakterisiert war,^[111] zeigte der Katalysator eine gute KOMR-Aktivität und erwies sich über die Betriebsdauer von 500 h als stabil, obwohl während des Tests kurzzeitig Temperaturen bis 1373 K erreicht wurden. Wie bereits erwähnt, wird die Langzeitstabilität eines Katalysators sowohl durch seine thermische Stabilität als auch durch die Resistenz gegen Kohlenstoffbildung bestimmt. Im nächsten Abschnitt werden Untersuchungen zur Katalysatorentwicklung diskutiert, bei denen die Verhinderung der Kohlenstoffbildung während des KOMR-Prozesses im Vordergrund stand.

2.3. Entwicklung von kohlenstoffbildungsresistenten KOMR-Katalysatoren

Auf die Neigung eines Katalysators, die Kohlenstoffbildung zu fördern, haben mehrere Faktoren einen Einfluss: bezüglich der aktiven Komponente a) die Art, wie sie eingebracht oder hergestellt wird, b) ihre Beschaffenheit, c) ihre Verteilung, d) ihre Modifikation durch einen Promotor; bezüglich des Trägers e) seine Beschaffenheit, f) seine Modifikation durch einen Promotor, g) wie er hergestellt wird. Im Folgenden werden die Untersuchungen, die sich auf die Faktoren (a)–(d) beziehen, im Abschnitt „Einfluss der aktiven Komponente“ behandelt, und die, die sich den übrigen Faktoren widmen, im Abschnitt „Einfluss des Trägers“.

2.3.1. Einfluss der aktiven Komponente

Es ist bekannt, dass in Methan-Reformierungsprozessen bei Edelmetallkatalysatoren die Neigung zur Kohlenstoffbildung im Allgemeinen geringer ist als bei Ni-Katalysatoren. Beim KOMR-Prozess beispielsweise ergab sich für die relative Tendenz zur Kohlenstoffbildung folgende Reihenfolge: $\text{Re} \approx \text{Ir} < \text{Rh} < \text{Pd} < \text{Ni}$.^[136,137] Als Ursachen für die Kohlenstoffbildung im KOMR-Prozess werden die Zersetzung von Methan und die Disproportionierung von CO angenommen;^[136–140] allerdings legen Untersuchungen nahe, dass bei den für die KOMR relevanten (höheren) Temperaturen die Methanzerersetzung der Hauptmechanismus sein könnte.^[136] Es ist wichtig anzumerken, dass die Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeit nicht nur eine Funktion der Beschaffenheit der aktiven Komponente ist, sondern auch von der Metallverteilung, der Beschaffenheit des Trägers und den Prozessbedingungen abhängt. Der Einfluss der Temperatur auf die relative Neigung der Metalle, Kohlenstoff aus einer CH_4/H_2 -Mischung (95:5) zu bilden, wird in thermogravimetrischen Analysen deutlich.^[141] So war bei 773 K die Reihenfolge $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Ru} < \text{Ir} < \text{Rh} < \text{Ni}$, wohingegen sie bei der höheren Temperatur von 923 K (die mehr den Bedingungen des KOMR-Prozesses entspricht) $\text{Ru} < \text{Pt} < \text{Ir} < \text{Rh} < \text{Pd} < \text{Ni}$ lautete.

Aus der Tatsache, dass der Trend, der in dieser Methanzeretzungsuntersuchung ermittelt wurde, qualitativ ähnlich dem ist, der sich bei einer früheren Arbeit zur relativen Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeit ergeben hatte,^[136] lässt sich ableiten, dass einfache Methanzersetzungsexperimente als ein erstes schnelles Verfahren genutzt werden könnten, um zwischen der Neigung verschiedener KOMR-Katalysatoren zur Koksbildung zu unterscheiden.

Der Unterschied in der Kohlenstoffbildung an Ni- und Edelmetallkatalysatoren wird überschätzt, wenn Katalysatoren mit schlechter Ni-Dispersion verwendet werden. Man geht davon aus, dass eine schlechte Metallocdispersion die Kohlenstoffbildung begünstigt, da für die Bildung von Koks oder Graphit große Metallagglomerate erforderlich sind.^[29,142–146] Die starke Abhängigkeit der Verkokung von der Größe der Metallkristallite, die invers zu deren Dispersion ist, wird in Abbildung 5 deutlich.^[146] Wegen der deutlich gerin-

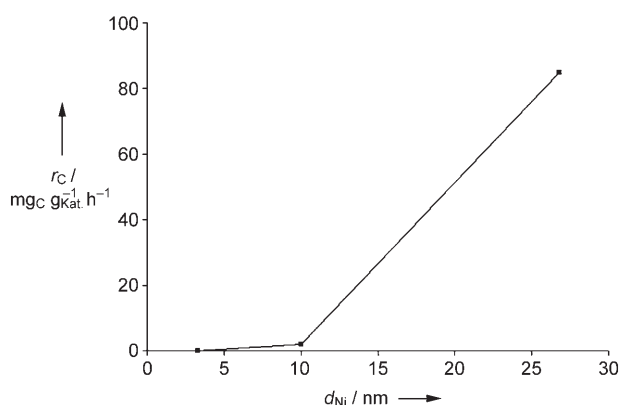


Abbildung 5. Einfluss der Ni-Kristallitgröße (d_{Ni}) auf die durchschnittliche Verkokungsgeschwindigkeit (r_c) im KOMR-Prozess. Die Dispersion wurde jeweils nach 12 h Kalzinierung bei 973 K bestimmt; Temperatur = 923 K, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.89:1$, GHSV = $8400 \text{ cc g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.^[146]

geren Metallmengen und der kleineren Tendenz zur Sinterung ist es verhältnismäßig einfach, hochdisperse Edelmetallkatalysatoren zu erhalten. Daher konzentrieren sich Untersuchungen zu einer besseren Metallocdispersion auf Ni-basierte Katalysatorsysteme, bei denen es schwieriger ist, eine gute Dispersion zu erhalten. Wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, kann die Ni-Dispersion durch den Metallgehalt, die Art der Herstellung und die Vorbehandlung beeinflusst werden.^[139,146–149] In diesen Untersuchungen zeigten die Katalysatoren mit einer besseren Ni-Dispersion wegen ihrer erhöhten Resistenz gegen Verkokung eine stabilere KOMR-Leistung.

Die Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeit bei KOMR-Prozessen kann außerdem erheblich durch die Zugabe eines Promotors zur aktiven Komponente beeinflusst werden.^[138,150–153] Untersuchungen haben ergeben, dass eine Co-Zugabe zu einem Ni-basierten System die Kohlenstoffbildung während des KOMR-Prozesses drastisch reduzieren kann.^[138,150] Die positive Wirkung von Co wurde mit einer höheren Aktivität für die Kohlenstoffoxidation und/oder einer geringeren für die Bildung von Graphitkohlenstoff erklärt. Ähnlich hat eine neuere Arbeit gezeigt, dass die

Tabelle 6: Parameter, die die Ni-Dispersion im Katalysator beeinflussen.

Parameter	Beobachtung	Lit.
Metallgehalt	bessere Dispersion in Ni/Ce(La)O _x -Katalysatoren mit 5 statt 10 oder 20 Atom-% Ni	[139]
Herstellungsverfahren	bessere Dispersion bei Verwendung einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion als bei der Sol-Gel-Methode oder der Imprägnierung	[146]
Herstellungsverfahren	bessere Dispersion bei der Sol-Gel-Methode als bei der konventionellen Nass-imprägnierung	[148]
Vorbehandlung	bessere Dispersion nach Plasmavorbehandlung	[149]

Zugabe von Au zu einem Ni/YSZ-Katalysator (YSZ: Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumoxid) die Graphitbildung während der Methanersetzung hemmen kann.^[154] Auch nach DFT-Berechnungen verringert eine Au-Zugabe im Fall von Ni-basierten Katalysatoren die Graphitbildung deutlich.^[155]

Bor wurde ebenfalls bereits als vielversprechender Promotor für die Verminderung der Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeit beschrieben.^[152] Die durchschnittliche Verkokungsgeschwindigkeit ging von 1.1 auf 0.68 mg_C g_{Kat}. h⁻¹ zurück. Die Verkokungsgeschwindigkeit bei einem Rh/Al₂O₃-Katalysator mit 1 % Rh betrug unter identischen Prozessbedingungen 0.39 mg_C g_{Kat}. h⁻¹, und die Aktivität und Stabilität des borhaltigen Ni-Katalysators war in einem Kurzzeit-KOMR-Experiment ähnlich der des Rh-Katalysators. Untersuchungen, bei denen auf die Methanersetzung eine temperaturprogrammierte Oxidation folgte, zeigten, dass beim borhaltigen Katalysator ein großer Teil des gebildeten Kohlenstoffs bei einer sehr viel niedrigeren Temperatur oxidiert werden konnte als beim borfreien Katalysator. Dies deutet darauf hin, dass Bor die Verkokungsgeschwindigkeit dadurch verringert, dass es die Bildung des schwer zu entfernenden Graphitkohlenstoffs minimiert.

2.3.2. Einfluss des Trägers

Es gibt eine Reihe experimenteller Belege, die nahelegen, dass die Koksbildung beim KOMR-Prozess auch durch die Beschaffenheit des Katalysatorträgers beeinflusst wird.^[147,156,157] Mit anderen Worten: die Dispersion der aktiven Komponente vermag nicht allein die beobachteten Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeiten zu erklären (Abbildung 6).^[156] Eine große Zahl an Trägern wurde untersucht, um ihre Rolle bei der Kohlenstoffbildung zu ermitteln. Eine Untersuchung, die eine Reihe von Kombinationen von Seltenerdmetalloxiden mit NiO umfasste, ergab, dass bei der Kombination NiO-La₂O₃ die Koksbildungsgeschwindigkeit am kleinsten war (Abbildung 7).^[158] Doch auch bei den Katalysatoren, bei denen große Mengen an Kohlenstoff gebildet wurden, gab es keine signifikante Abnahme der Aktivität und Selektivität während der Betriebszeit. Dies wurde der Bildung von faserartigem Kohlenstoff zugeschrieben, bei dem sich die aktive Komponente am oberen Ende der Fasern befindet und so weiterhin an der Reaktion teilnehmen kann.^[159,160] Allerdings wurde bei den Katalysatoren, die Kohlenstoffablagerung zeigten, ein großer Druckabfall über

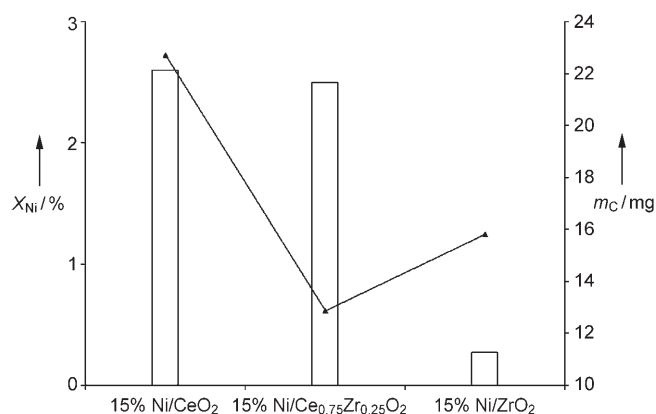


Abbildung 6. Einfluss der Dispersion von Ni (X_{Ni} , weiße Säulen) in verschiedenen Trägern auf die Gesamtkohlenstoffakkumulation (m_C , ▲) während eines 4-stündigen KOMR-Experiments. Temperatur = 1023 K, CH₄/O₂ = 2.5:1, GHSV = 53 000 cc g⁻¹ h⁻¹; Vorkalziniierung bei 773 K.^[156]

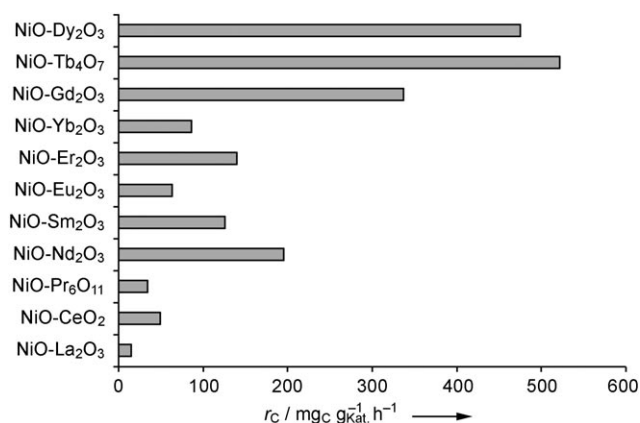


Abbildung 7. Vergleich der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung (r_C) für verschiedene NiO-Seltenerdmetalloxid-Katalysatoren beim KOMR-Prozess. Temperatur = 833 K, GHSV = 5.2×10^5 cc g⁻¹ h⁻¹, CH₄/O₂ = 2.03:1; die Katalysatoren wurden ohne Vorreduktion verwendet.^[158]

den Reaktor verzeichnet. Eine schnelle Bildung von Kohlenstofffasern, wie sie in diesen Untersuchungen beobachtet wurde, sollte vermieden werden, um die mechanische Integrität des Katalysators zu erhalten und Probleme mit Druckabfällen zu minimieren.

Die Tendenz von KOMR-Katalysatoren zur Koksbildung kann auch vermindert werden, indem gängige Träger durch Promotoren modifiziert werden.^[152,161–163] Cao et al. fanden, dass die Zugabe von 2 % La₂O₃ zu einem NiO/Al₂O₃-Katalysator sowohl die Kohlenstoffbildung deutlich verringerte – um ungefähr 25 % –, als auch die KOMR-Aktivität steigerte.^[162] Eine weitere Abnahme der Kohlenstoffbildung wurde für einen mit CaO/2 % La₂O₃ dotierten Ni/Al₂O₃-Katalysator beobachtet. Der positive Effekt der Ca-Zugabe trat auch bei der KOMR-Reaktion bei höheren Drücken (0.7 MPa) auf.^[152] Während die KOMR-Leistung hier zu Beginn für den dotierten und den nichtdotierten Katalysator ähnlich war, war

die Verkokungsgeschwindigkeit beim Ca-dotierten Katalysator rund 80 % niedriger als beim nichtdotierten.

Auch bei Pt-Katalysatoren wurden durch Modifikation des Al_2O_3 -Trägers durch Ceroxid oder Ceroxid-Zirkoniumoxid Stabilität und Aktivität signifikant verbessert.^[163,164] Das Verfahren, nach dem Ceroxid-Zirkoniumoxid auf dem Al_2O_3 -Träger abgeschieden wurde, spielte eine wichtige Rolle bei der Festlegung der Katalysatorstabilität. Der Katalysator, bei dem das Ceroxid-Zirkoniumoxid durch ein Imprägnierungsverfahren aufgebracht wurde, war deutlich stabiler als der Katalysator, für den eine Ausfällungsmethode verwendet wurde.^[163] Dies wurde auf eine bessere Bedeckung des Aluminiumoxids durch Ceroxid-Zirkoniumoxid beim Imprägnieren zurückgeführt, was wiederum den direkten Kontakt der aktiven Komponente (Pt) mit dem Aluminiumoxid minimierte. Des Weiteren wurde als Voraussetzung für eine hohe Stabilität des Pt/CeO₂/Al₂O₃-Systems eine Beladung mit 12 Gew.-% Ceroxid ermittelt.^[164]

Während bei der Entwicklung thermisch stabiler Katalysatoren vor allem MgO-basierte Katalysatoren eingesetzt wurden, konzentrierte sich die Entwicklung von Katalysatoren, die gegen Kohlenstoffbildung resistent sind, auf CeO₂-basierte Systeme.^[163,165–168] Das Interesse an CeO₂ erklärt sich aus seiner ausgezeichneten Sauerstoffspeicherkapazität, seiner ionischen Leitfähigkeit und seiner hohen Basizität, da bekannt ist, dass diese Eigenschaften die Kohlenstoffbildung hemmen.^[20,29,169,170] Die Sauerstoffspeichereigenschaften von CeO₂ können modifiziert werden, indem es mit anderen Oxiden dotiert wird.^[163,171–174] Untersuchungen haben gezeigt, dass ZrO₂-basierte Katalysatoren mit CeO₂-Dotierung weniger leicht desaktiviert werden, da sie die Kohlenstoffbildung hemmen.^[163,175] Ein Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂-Katalysator war deutlich stabiler als ein Pt/ZrO₂-Katalysator mit ähnlicher Pt-Beladung.^[175,176] Der erste verlor während eines 24-stündigen KOMR-Experiments weniger als 9 % seiner Katalysatoraktivität, der zweite mehr als 66 %.

Allgemein gilt eine Kombination aus guter Metallocdispersion und guten Sauerstoffspeicher- und -abgabeeigenschaften als Voraussetzung dafür, dass ein Katalysator im KOMR-Prozess eine hohe Kohlenstoffbildungsresistenz aufweist. Eine neuere Studie verglich eine Reihe von Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂-Katalysatoren mit Pt/CeO₂- und Pt/ZrO₂-Katalysatoren.^[177] Die Sauerstoffspeicherkapazität der Katalysatoren und die Daten zur Metallocdispersion in ihnen sind Abbildung 8 zu entnehmen. Wenn die Metallocdispersion der entscheidende Faktor wäre, müsste Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂ am stabilsten sein, wenn hingegen die Sauerstoffspeicherkapazität entscheidend wäre, müsste es Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ sein. Tatsächlich wurde jedoch folgende Stabilitätsreihenfolge gefunden: Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ ≈ Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂ > Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ > Pt/Ce_{0,14}Zr_{0,86}O₂ > Pt/ZrO₂ > Pt/CeO₂, d.h., die Katalysatoren Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ und Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂, die sowohl durch eine hohe Dispersion (große Metall-Träger-Grenzfläche) als auch durch gute Sauerstoffspeicherkapazitäten charakterisiert sind, haben die höchste Kohlenstoffbildungsresistenz.

Wie bereits erwähnt, gelten MgO- und mit CeO₂ dotierte Träger als vielversprechend bezüglich der thermischen Stabilität bzw. der Kohlenstoffbildungsresistenz. Es ist auch bekannt, dass durch Dotieren mit Co die Kohlenstoffbildung

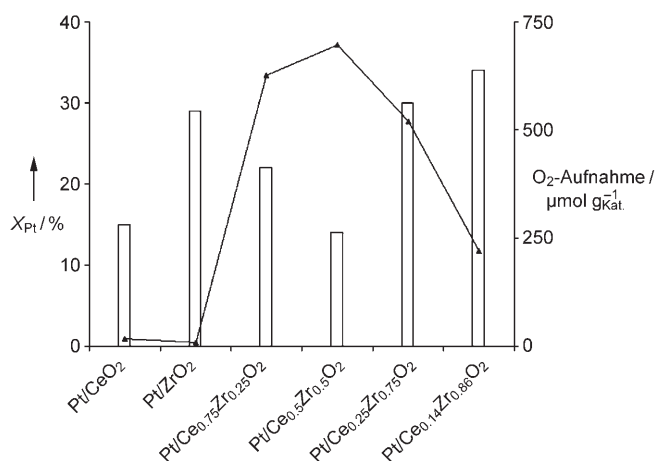


Abbildung 8. Sauerstoffaufnahme (▲) und Pt-Dispersion (X_{Pt} , weiße Säulen) für verschiedene Pt-haltige Katalysatoren.^[177]

drastisch reduziert wird. Vor kurzem wurde ein Ni-Katalysator synthetisiert, der alle genannten Komponenten enthält (SZ5564).^[126,178] Dieser Katalysator war thermisch außergewöhnlich stabil und zeigte auch nach 50-stündigem Betrieb keine Desaktivierung (siehe Tabelle 5).^[126] Da für die Methan-CO₂-Reformierung sehr viel größere Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeiten zu erwarten sind, wurde sie als beschleunigter Test zur Bestimmung der Katalysatorresistenz gegen kohlenstoffbedingte Desaktivierung genutzt. Wie zu erwarten wurde wegen der Anwesenheit von Co und der hohen Beweglichkeit der Gittersauerstoffatome (CeO₂/ZrO₂) keine Desaktivierung durch Verkokung in einer über 20 h durchgeführten Methan-CO₂-Reformierung beobachtet. In ähnlicher Weise war dieser Katalysator bedeutend resistenter gegen eine Desaktivierung durch Schwefel als ein analoger NiCoMgO_x/ZrO₂-HfO₂-Katalysator.^[179]

2.4. Vorschlag für ein standardisiertes Verfahren zur Bewertung von KOMR-Katalysatoren

Aus den vorangegangenen Abschnitten ist ersichtlich geworden, dass interessante Arbeiten zur Entwicklung hochwertiger KOMR-Katalysatoren durchgeführt wurden. Wie jedoch weiter unten erklärt werden wird, sind diese Untersuchungen recht vorläufig, und es ist daher mühsam, direkt Informationen mit kommerzieller Relevanz aus ihnen abzuleiten. Es gibt einen großen Spielraum für die Entwicklung hochwertiger KOMR-Katalysatoren, die wichtig für eine echte Kommerzialisierung des Prozesses sind. Wir möchten daher ein standardisiertes Vorgehen für künftige Untersuchungen vorschlagen, das auf folgenden sich aus den bisherigen Untersuchungen ergebenden wichtigen Erkenntnissen beruht:

- Eine Hauptanforderung an KOMR-Katalysatoren ist Stabilität bei hohen Temperaturen (≥ 1373 K).^[123,126,131]
- Hohe Temperaturen können sich sehr negativ auf die Dispersion der aktiven Komponente und/oder des Trägers auswirken.^[53,55,132]

- c) Die Kohlenstoffbildungsresistenz der KOMR-Katalysatoren hängt sehr empfindlich von der Dispersion der aktiven Komponente(n) und der Sauerstoffspeicherkapazität ab. Katalysatoren mit hoher Dispersion und Sauerstoffspeicherkapazität zeigen eine höhere Kohlenstoffbildungsresistenz.^[139,146–148,175–177]
- d) Die meisten KOMR-Anwendungen würden einen Betrieb des Prozesses bei mäßig hohen Drücken erfordern.^[61,104]

Bei den vielen Arbeiten zur Katalysatorentwicklung unter dem Aspekt der Kohlenstoffbildungsresistenz wurden die Katalysatoren fast nie Temperaturen über 1173 K ausgesetzt. Vielmehr war die Maximaltemperatur in den meisten Fällen 1073 K. Da die Untersuchungen in der Regel das Ziel hatten, die Dispersion zu maximieren, ist es für eine realistische Differenzierung zwischen den Katalysatoren entscheidend, diese Dispersion nach der Einwirkung industriell relevanter Temperaturen (> 1300 K) zu kennen. Auch die Mobilität der Gittersauerstoffatome kann durch die Reaktionstemperatur beeinflusst werden (zusätzlich könnten bei manchen Systemen Störungen wie ein Sintern des Trägers oder eine Phasentrennung auftreten). Daher sollten Sauerstoffspeicher- und -abgabeigenschaften der Katalysatoren ebenfalls bei für die KOMR relevanten Temperaturen ermittelt werden.^[169] Weiterhin ist bekannt, dass die Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeit stark durch den Druck beeinflusst werden kann.^[152,180]

In der nächsten Entwicklungsphase sollten potenzielle Katalysatoren, insbesondere im akademischen Bereich, nicht zuerst in Langzeittests (> 1000 h) geprüft werden, auch wenn die Langzeitstabilität ein ganz wichtiges Gütekriterium ist. Stattdessen sollten beschleunigte Tests entwickelt werden, mit denen die thermische Stabilität und Kohlenstoffbildungsresistenz bestimmt werden können. Aus einigen der bisher beschriebenen Untersuchungen lassen sich für solche Tests möglicherweise geeignete Verfahren ableiten. Zur Bestimmung der Hochtemperaturstabilität könnten sich eine Vorbehandlung des Katalysators (Kalzinierung etc.) bei Temperaturen ≥ 1373 K und eine thermische Schockbehandlung (Acetylen-Sauerstoff-Flamme) vor der Reaktion eignen.^[126] Als Tests auf Kohlenstoffbildungsresistenz könnten die Methanzerersetzung bei hohen Temperaturen und mäßigen Drücken (siehe Abschnitt 2.3.1) und/oder die Methan-CO₂-Reformierung und/oder KOMR-Experimente mit veränderter Brennstoffzusammensetzung in Frage kommen.^[126] Die Brauchbarkeit dieser Tests wäre abhängig vom Katalysatorsystem, und die Befunde früherer Untersuchungen könnten bei der Auswahl oder der Definition eines geeigneten beschleunigten Tests helfen. Wohldefinierte mechanistische Tests zur Katalysatordeaktivierung wären ebenfalls bei der Identifizierung passender beschleunigter Tests hilfreich.

Nach den beschleunigten Tests würde ein kurzes 24-stündiges KOMR-Experiment bei der üblichen Reaktionstemperatur von 1273 K, einem mäßigen Druck, dem Einsatz von reinem O₂ und kurzen Kontaktzeiten einen Vergleich zwischen dem vorgeschlagenen Katalysator und einem Referenzkatalysator (z.B. einem auf der Basis des Edelmetalls Rh), der bereits eine gute KOMR-Leistungsfähigkeit bewiesen hat, erleichtern. Der Langzeittest mit > 1000 h muss dann

nur mit den Katalysatoren durchgeführt werden, die in den beschleunigten Tests vorbestimmten Kriterien genügt haben.

3. Reaktionsmechanismen

Über die Reaktionsmechanismen an KOMR-Katalysatoren wurde intensiv diskutiert,^[14,29] und es wurden zwei Hauptmechanismen vorgeschlagen: ein direkter, in dem CO das Primärprodukt ist, und ein indirekter, in dem CO₂ das Primärprodukt ist (Abbildung 9). Im direkten Mechanismus

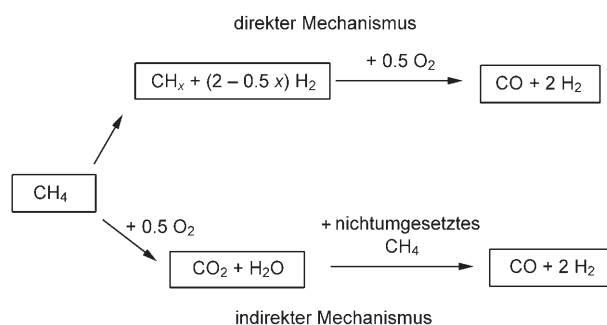


Abbildung 9. Vereinfachte Darstellung der für den KOMR-Prozess vorgeschlagenen direkten und indirekten Mechanismen.

wird CO als Primärprodukt bei der Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff oder von Gittersauerstoffatomen mit kohlenstoffhaltigen Spezies aus der Methanzerersetzung gebildet. Der indirekte Mechanismus dagegen beginnt mit der Verbrennung von Methan, bei der Wasserdampf und CO₂ produziert werden, die anschließend mit im Überschuss vorhandenem Methan zu CO und H₂ reagieren. Ausgezeichnete Zusammenfassungen früherer Untersuchungen zu den KOMR-Mechanismen (vor 2003) bieten Lit. [14,29].

Theoretisch sollte es eher unkompliziert sein, zwischen dem direkten und dem indirekten Mechanismus zu unterscheiden, und zwar indem man die Verweilzeiten (Raumgeschwindigkeiten der Reaktanten) in Experimenten mit Durchflussreaktoren verändert. Aufgrund der deutlich langsameren Kinetiken der Methan-CO₂- und Methan-Dampf-Reformierungsreaktionen würden bei extrem kurzen Kontaktzeiten vorrangig die Verbrennungsprodukte nachgewiesen werden, sofern die Reaktion über einen indirekten Verbrennungs-Reformierungs-Mechanismus verlief. Da jedoch große Raumgeschwindigkeiten gekoppelt mit hohem Umsatz einen signifikanten Anstieg der lokalen Temperatur auf der Katalysatoroberfläche verursachen können, kann es ziemlich kompliziert werden, Daten, die an Durchflussreaktoren erhalten wurden, zu interpretieren. Daher haben einige Forschungsgruppen solche Daten mit Daten kombiniert, die an gepulsten Reaktoren erhalten wurden. Bei einem gepulsten Reaktor wird jeweils nur eine kleine Menge an Reaktanten auf die Katalysatoroberfläche aufgebracht, woraus zwei wichtige Vorteile resultieren: a) Die Aktivitätsdaten können direkt auf die Katalysatorzusammensetzung oder -struktur bezogen werden, und b) sie können unter isothermen Bedingungen ermittelt werden.^[29,181]

Neuere Untersuchungen liefern ein verwirrendes Bild, was den KOMR-Mechanismus betrifft. So wurde bei der KOMR-Reaktion an einem Rh/Al₂O₃-Katalysator ein indirekter Pfad,^[182] bei der an einem Rh/SiO₂-Katalysator dagegen ein direkter Pfad nachgewiesen,^[183] während die Reaktion an einem Ru/SiO₂-Katalysator den indirekten Pfad nutzte.^[183,184] Um die Sache noch weiter zu verkomplizieren: Reaktionen an Rh auf einem ZrO₂-Träger und auf anderen neuartigen Trägern scheinen Beiträge beider Wege aufzuweisen.^[111,185] Des Weiteren stellte sich auch ein Einfluss der Temperatur auf den Reaktionsweg heraus: Während die Reaktion an einem Rh/Al₂O₃-Katalysator bei niedrigen Temperaturen über den direkten Pfad fortschritt, verlief sie bei höheren Temperaturen auf dem indirekten Pfad.^[186] Im Gegensatz hierzu war bei einem Rh/MgO-Katalysator der indirekte Weg bei niedrigen und der direkte bei hohen Temperaturen favorisiert.^[117] Vor kurzem wurde darüber hinaus gezeigt, dass die Kalzinierungstemperatur bei Rh/Al₂O₃-Katalysatoren einen starken Einfluss darauf hat, welche KOMR-Produkte gebildet werden.^[187,188] Mithilfe eines Bündels analytischer Methoden kamen die Autoren zu dem Schluss, dass der Grund für die Bildung unterschiedlicher Produkte an Katalysatoren, die bei 873 und 1173 K kalzinieren worden waren, im Vorliegen verschiedener Rh-Spezies zu sehen sei.

Ähnliche Unterschiede wurden bei Ni-Katalysatoren beobachtet. Der Reaktionsmechanismus wechselte in Abhängigkeit vom Ni-Oxidationszustand von einem indirekten (oxidiertes Ni) zu einem direkten Pfad ((teil)reduziertes Ni).^[189] So wurde bei LaNi_{1-x}Co_xO₃-Katalysatoren ein indirekter Pfad nachgewiesen,^[190] bei einem Ni-Schwamm,^[191] Ni-Cr-Legierungen,^[191] Ni auf Al₂O₃^[192] und reduziertem Ni-Calciumhydroxylapatit dagegen ein direkter.^[193] Bei kurzen Kontaktzeiten reagierte ein Ni/La₂O₃-Katalysator über den direkten Pfad, während derselbe Katalysator bei längeren Kontaktzeiten beide Pfade nutzte.^[53] Ähnlich wie bei den Rh-basierten Katalysatoren wurde auch bei den Ni-basierten der Reaktionsmechanismus stark durch die Temperatur beeinflusst. So schaltete die Reaktion an NiO/MgO-Katalysatoren von einem direkten Mechanismus bei 973 und 1023 K um auf einen kombinierten direkten und indirekten Mechanismus bei 1123 K.^[115]

Ein Mechanismus, der weder der Pyrolyse (direkt) noch dem Verbrennungs-Reformierungs-Mechanismus (indirekt) entspricht, wurde für mit Yttrium stabilisierte Zirkoniumoxid-Katalysatoren vorgeschlagen.^[194] Dabei soll Oberflächen-Formaldehyd gebildet werden,^[195] das entweder zu Synthesegas oder über eine Formiatzwischenstufe zu CO₂, CO, H₂ und H₂O weiterreagiert. Obwohl auch adsorbierter Sauerstoff nachgewiesen wurde, wurden die Gittersauerstoffatome als die unter den Reaktionsbedingungen aktive Sauerstoffspezies sowohl beim ZrO₂- als auch beim Yttrium-stabilisierten ZrO₂-Katalysator ermittelt.^[196]

Da ein Teil des indirekten Reaktionspfades die exotherme Methanverbrennung ist, sollte dieser Weg unter dem Aspekt der Katalysatorstabilität ungünstig sein. Die hohe Raumgeschwindigkeit und der hohe Umsatz würden gemeinsam mit der stark exothermen Reaktion eine extreme Wärmeentwicklung im Einlassbereich des Katalysatorbetts verursachen und daher die Wahrscheinlichkeit für ein thermisches Sintern

oder ein Verdampfen des Katalysators erhöhen. Unter praktischen Gesichtspunkten wäre es daher wünschenswert, Katalysatoren so zu gestalten, dass die KOMR vorzugsweise über den direkten Reaktionsweg verläuft. Allerdings sind dazu zunächst zuverlässige Informationen über die KOMR-Mechanismen für verschiedene Katalysatorsysteme notwendig. Hier macht sich das Fehlen räumlich aufgelöster Information bei den meisten mechanistischen Untersuchungen störend bemerkbar, denn gerade bei der KOMR würden räumlich aufgelöste Untersuchungen zu deutlich verlässlicheren und sachdienlicheren Informationen über die Reaktionsgrundlagen führen^[111,197–200] und wären damit auch hilfreich bei ihrer Modellierung.^[201,202]

Vor kurzem wurde eine elegante Methode entwickelt, um mit ausgezeichneter Auflösung (0.3 mm) für Reaktionen mit kurzen Kontaktzeiten Temperaturprofile zu bestimmen und die axiale Verteilung der beteiligten Spezies zu messen.^[198] Diese Methode, mit der man die Bildung und den Verbrauch einzelner Spezies entlang einer Reaktorachse verfolgen kann, wurde verwendet, um den KOMR-Mechanismus an mit Rh beschichteten Aluminiumoxidschwamm-Monolithen zu analysieren. Aus den räumlich aufgelösten Daten und numerischen Simulationen wurde ein Zweizonenmechanismus (Oxidations- und Dampfreformierungszone) abgeleitet.^[203] Unter sämtlichen untersuchten Bedingungen ergab sich ein vollständiger Sauerstoffumsatz innerhalb von 2 mm des Katalysators. Ein Teil des H₂ und CO wurde bereits in der Oxidationszone gebildet, doch setzte sich die H₂- und CO-Bildung über die Dampfreformierungsreaktion in der Reformierungszone fort. CO₂ wurde vor allem in der Oxidationszone gebildet, und seine Menge blieb in den meisten Fällen im weiteren Verlauf konstant. Interessanterweise wurde die Methan-CO₂-Reformierung bei den untersuchten experimentellen Bedingungen nicht beobachtet. Es wäre interessant, ähnliche Einsichten in das Verhalten anderer wichtiger KOMR-Katalysatoren (z. B. Ni-basierter Katalysatoren) unter sich ändernden Prozessbedingungen zu erhalten. Eine neuere Arbeit hat gezeigt, dass ein Fließbettreaktor mit Sichtfenstern auch verwendet werden kann, um KOMR-Informationen mit hoher Auflösung zu erhalten.^[199]

4. Kombinierte Reformierung

Der KOMR-Prozess ist höchst energieeffizient, doch er ist wegen der Möglichkeit lokaler Überhitzungen und des Durchgehens der Reaktion, bedingt durch die Exothermie der Methanoxidationsreaktionen und den schlechten Wärmeübergang, auch gefährlich. Für die Methan-Dampf- und die Methan-CO₂-Reformierung bestehen diese wichtigen Sicherheitsbedenken nicht, doch dafür haben sie andere entscheidende Nachteile: Sie sind sehr energieintensiv und liefern nicht die H₂/CO-Verhältnisse, die für wichtige nachgeschaltete Synthesegasumwandlungen erforderlich sind.

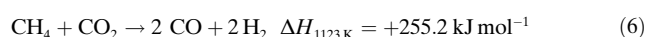
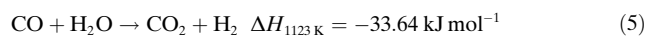
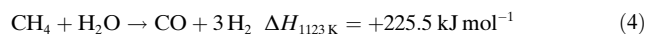
Ein interessanter Ansatz ist es, die verschiedenen Synthesegasherstellungsprozesse geeignet zu kombinieren, z. B. die exotherme KOMR-Reaktion mit der endothermen Dampf- und/oder CO₂-Reformierungsreaktion.^[37,38] Ein solcher Prozess sollte sicherer sein, da die Wärme, die durch die

exothermen Reaktionen entsteht, für die endothermen Reaktionen genutzt werden kann und damit lokale Überhitzungen und Temperaturdurchgänge verhindert werden. Der Prozess kann thermisch neutral betrieben werden und ist so weit energieeffizienter als die individuellen Methan-Dampf- und Methan-CO₂-Reformierungsreaktionen. Außerdem kann er bezogen auf Methan eine 100-proz. Selektivität für H₂ (bei der Dampf-KOMR) oder CO (bei der CO₂-KOMR) oder beide zusammen (bei der Dampf-CO₂-KOMR) liefern. Zudem lässt sich beim kombinierten Prozess das H₂/CO-Verhältnis in Grenzen beeinflussen, um ein für nachgeschaltete Synthesegasumwandlungen günstiges zu erreichen. Da in diesem Prozess ein Teil des Sauerstoffs durch Dampf und/oder CO₂ ersetzt wird, vermindern sich auch die Kosten für O₂. Allerdings erfordert der kombinierte Prozess wegen der deutlich kleineren Geschwindigkeiten der Methan-Dampf- und Methan-CO₂-Reformierungen viel längere Kontaktzeiten als der KOMR-Prozess, um brauchbare Methanumsätze zu erzielen. In den vorangegangenen Abschnitten hatten wir uns auf die KOMR konzentriert. Im Folgenden wird es um die dampfunterstützte (Dampf-KOMR), CO₂-unterstützte (CO₂-KOMR) und Dampf-CO₂-unterstützte KOMR (Dampf-CO₂-KOMR) gehen.

4.1. Die Dampf-KOMR

4.1.1. Einfluss von Prozessparametern auf die Reaktionsenthalpie und das H₂/CO-Verhältnis

Bei der Dampf-KOMR werden die KOMR und die Methan-Dampf-Reformierung am selben Katalysator durchgeführt. Die Reaktionen (1)–(3) und (4)–(6) können dabei



simultan oder nacheinander ablaufen. Da die Prozessvariablen den Beitrag jeder dieser Reaktionen beeinflussen können, kann man sie dazu verwenden, die Reaktionsenthalpie und das H₂/CO-Verhältnis zu beeinflussen. Der Einfluss des H₂O/CH₄-Verhältnisses auf die Reaktionsenthalpie ist vor kurzem bei einem NiCoMgCeO_x/SZ5564-Katalysator für eine Reaktionstemperatur von 1123 K untersucht worden (Abbildung 10).^[178]

Die Reaktionsenthalpie (ΔH) für den Gesamtprozess wurde durch Subtraktion der Bildungsenthalpien (bei Prozess Temperatur) der Komponenten der Beschickung von denen der Bestandteile im Produktstrom abgeschätzt. Abhängig vom H₂O/CH₄-Verhältnis ging die Reaktion über von einer schwach exothermen (bei niedriger H₂O-Konzentration) zu einer mäßig endothermen (bei hoher H₂O-Konzentration). Dies wurde auf den mit der Wasserkonzentration zunehmenden Anteil des endothermen Dampfreformierungsprozesses zurückgeführt. In ähnlicher Weise wurde das H₂/CO-Verhältnis durch Veränderungen in der Dampfkonzentration deutlich beeinflusst. Der Methanumsatz nahm

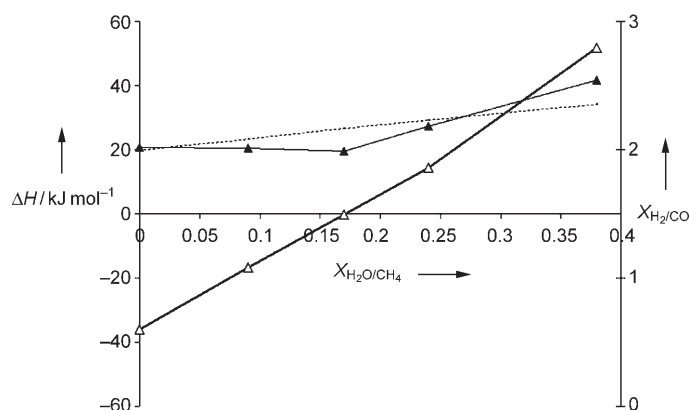


Abbildung 10. Einfluss des H₂O/CH₄-Verhältnisses auf die Reaktionsenthalpie (ΔH , Δ) und das H₂/CO-Verhältnis (experimentell, \blacktriangle ; im Gleichgewicht, durchbrochene Linie) für den Dampf-KOMR-Prozess an einem NiCoMgCeO_x/SZ5564-Katalysator. Temperatur = 1123 K, GHSV = 49 000 cc g⁻¹ h⁻¹, CH₄/O₂ = 2.0:1; Vorkalzination bei 1673 K, Reduktion 1 h lang vor dem Reaktionsstart bei 1173 K in Gegenwart von H₂ + N₂ (1:1).^[178]

hingegen mit steigendem H₂O/CH₄-Verhältnis nur leicht zu. Da die Dampfreformierung 3 mol H₂ pro mol verbrauchtes CH₄ produziert, während der KOMR-Prozess nur 2 mol H₂ pro mol verbrauchtes CH₄ beiträgt, ist ein Anstieg des H₂/CO-Verhältnisses mit einer Zunahme des Beitrags aus der Dampfreformierung zu erwarten. Allerdings ist es im Allgemeinen nicht einfach, die Veränderung des H₂/CO-Verhältnisses vorauszusagen, da es auch durch die Wassergas-Shift-Reaktion oder andere Reaktionen, die während des Prozesses stattfinden können, beeinflusst wird.

Auch von der Reaktionstemperatur wird erwartet, dass sie die Anteile der verschiedenen Reaktionen am Dampf-KOMR-Prozess beeinflusst. Daher kann sie genutzt werden, um sowohl die Reaktionsenthalpie als auch das H₂/CO-Verhältnis zu manipulieren. Eine neuere Untersuchung ergab, dass die Reaktionsenthalpie bei einem NiCoMgCeO_x/SZ5564-Katalysator und konstanter Konzentration der Beschickung aus dem mäßig exothermen Bereich bei 1023 K in einen schwach endothermen bei 1173 K übergang (Abbildung 11).^[178] Auch das H₂/CO-Verhältnis wurde durch die Reaktionstemperatur beeinflusst, doch gab es hier keinen klaren Trend. Dagegen wurde eine eindeutige Zunahme des Methanumsatzes mit steigender Temperatur beobachtet. Für den NiCoMgCeO_x/SZ5564-Katalysator konnten, abhängig von den Prozessbedingungen, unter thermisch neutralen Bedingungen hohe Methanumsätze (> 95 %) verbunden mit ausgezeichneten Synthesegasselektivitäten (> 90 %) erreicht werden. Da der Beitrag der einzelnen Reaktionen zum Gesamtprozess vom Katalysatorsystem abhängen dürfte, wird auch erwartet, dass der Einfluss der Prozessparameter katalysatorabhängig ist. Allerdings haben Untersuchungen gezeigt, dass der allgemeine Trend, wie sich die Reaktionsenthalpie mit sich ändernden Prozessparametern ändert, für verschiedene Katalysatorsysteme ähnlich ist.^[103, 204–206] Während von den kleinen Anteilen an Wassergas-Shift- oder inverser Wassergas-Shift-Reaktion wegen deren niedrigen Reaktionsenthalpien nicht erwartet wird, dass sie die Netto-

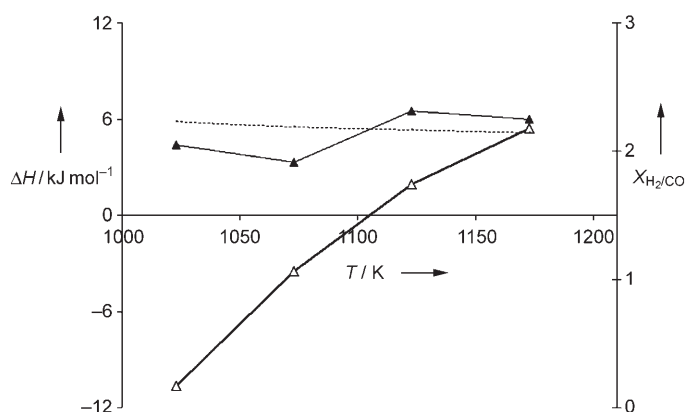


Abbildung 11. Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktionsenthalpie (ΔH , Δ) und das H_2/CO -Verhältnis (experimentell, \blacktriangle ; im Gleichgewicht, durchbrochene Linie) für den Dampf-KOMR-Prozess an einem NiCoMgCeO_x/SZ5564-Katalysator. GHSV = 46 000 cc g⁻¹ h⁻¹, CH₄/O₂ = 2.0:1, H₂O/CH₄ = 0.17:1; Vorkalzinierung bei 1673 K, Reduktion 1 h lang vor dem Reaktionsstart bei 1173 K in Gegenwart von H₂ + N₂ (1:1).^[178]

reaktionsenthalpie signifikant beeinflussen, können sie auf die H₂- und CO-Selektivitäten einen deutlichen Einfluss haben. Daher ist es schwierig, den Einfluss des Katalysatorsystems auf das H₂/CO-Verhältnis vorherzusagen.

4.1.2. Dampf-KOMR-Katalysatoren

Um eine Überhitzung während der Dampf-KOMR-Reaktion zu vermeiden, ist es wichtig, dass die exotherme Methanoxidation und die endotherme Dampfreformierungsreaktion simultan erfolgen. Ein Ansatz, um Katalysatoren zu identifizieren, die dies sicherstellen, ist, sie zunächst bezüglich der reinen Dampfreformierungsreaktion, und zwar unter Dampf-KOMR-Prozessbedingungen, zu bewerten.^[126,206] Nur diejenigen Katalysatoren, die dabei eine hohe Aktivität zeigen, sollten in die engere Wahl für die Dampf-KOMR-Reaktion gezogen werden. Die IR-Thermographie liefert Informationen über die Oberflächentemperatur während einer Reaktion und kann daher auch genutzt werden, um die Effizienz der Kopplung von exothermer Oxidation und endothermer Reformierung zu bewerten. So ergaben IR-Thermographieuntersuchungen von Katalysatoren auf Aluminiumoxidträgern, dass die Rh-basierten Katalysatoren hinsichtlich der effizienten Wärmeübertragung von den exothermen zu den endothermen Reaktionen den Pt- und Pd-basierten Katalysatoren deutlich überlegen waren.^[207] In einer anderen IR-Thermographieuntersuchung wurde ein Pt/Al₂O₃-Katalysator wegen seiner höheren Reformierungsaktivität als einem Ni/Al₂O₃-Katalysator überlegen gefunden.^[208]

Wie bereits für den KOMR-Prozess gezeigt, kann der Träger auch beim Dampf-KOMR-Prozess die Leistung des Katalysators erheblich beeinflussen.^[209–211] In einer neueren Untersuchung erwies sich ein Pt/ZrO₂/Al₂O₃-Katalysator als deutlich stabiler als Pt/ZrO₂- und Pt/Al₂O₃-Katalysatoren.^[211] Dieser Stabilitätswachstum wurde einer höheren Resistenz gegen Koksabildung aufgrund stärkerer Pt-Zr^{IV}-Wechselwir-

kung an der Metall-Träger-Grenzfläche zugeschrieben.^[209] Auch bei der Methan-CO₂-Reformierung war der Pt/ZrO₂/Al₂O₃-Katalysator stabiler als die beiden anderen.^[212] Die Dampf-KOMR-Leistungsfähigkeit eines Pt/CeO₂-Katalysators wiederum ist ebenfalls wegen einer stärkeren Metall-Träger-Wechselwirkung und einer höheren Mobilität der Gittersauerstoffatome höher als die von Pt/ZrO₂- und Pt/Al₂O₃-Katalysatoren.^[210] Auch die Katalysatorherstellung kann einen Einfluss auf die Aktivität und Stabilität eines Dampf-KOMR-Katalysators haben.^[213] So sind Ni-basierte Katalysatoren, die aus Mg-Al-Hydrotalcitvorstufen durch Cofällung hergestellt wurden, aktivere Dampf-KOMR-Katalysatoren als Ni-Katalysatoren, die durch Imprägnierung von Mg-Al-Mischoxiden, Al₂O₃ oder MgO erhalten wurden. Außerdem war die Betriebszeitstabilität der Hydrotalcit-basierten Katalysatoren deutlich höher als die der durch Imprägnierung hergestellten Katalysatoren.

Mehrere Gruppen haben auch versucht, die Dampf-KOMR-Leistungsfähigkeit durch die Zugabe von Promotoren zu verbessern (Tabelle 7). Die Verbesserung durch Promotoren kann einen oder mehrere der folgenden Gründe

Tabelle 7: Gängige Promotoren für Dampf-KOMR-Katalysatoren.

Basiskatalysator	Promotor(en)	Lit.
Ni/ZrO ₂	CaO und/oder CeO ₂	[216]
Ni/Al ₂ O ₃	MgO oder CaO	[215]
Ni/SiC	Rh	[217]
Pt/ionenleitender (O ²⁻) Träger	Rh	[218]
Ni/MgO	Pd	[220, 222]
Ni/MgO	Rh oder Pt	[221, 223]

haben: a) verstärkte Wechselwirkung zwischen der aktiven Komponente und dem Träger, b) bessere Reduktion der aktiven Komponente, c) Hemmung der Oxidation der aktiven Komponente und Bereiten einer stärker reduzierenden Umgebung, d) geringere Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeit.^[214–223] Bei Ni-Katalysatoren genügen schon sehr kleine Mengen an Edelmetallen, um eine beträchtliche Verbesserung der Eigenschaften zu erreichen,^[221, 222] da der Promotor bevorzugt auf die Oberfläche aufgebracht werden kann.^[208]

4.2. Die CO₂-KOMR

4.2.1. Einfluss von Prozessparametern auf die Reaktionsenthalpie und das H₂/CO-Verhältnis

Bei der CO₂-KOMR werden die KOMR und die Methan-CO₂-Reformierung am selben Katalysator durchgeführt.^[37, 224, 225] Auch wenn die gleichen Reaktionen wie bei der Dampf-KOMR (siehe Abschnitt 4.1.1) ablaufen, ist zu erwarten, dass beim CO₂-KOMR-Prozess der Beitrag aus der CO₂-Reformierung [Gl. (6)] größer ist als der aus der Dampfreformierung [Gl. (4)]. Da einer der größten Vorteile des CO₂-KOMR-Prozesses die Flexibilität bei der Steuerung der Reaktionsenergetik und des H₂/CO-Verhältnisses ist, sind mehrere Untersuchungen über den Einfluss verschiedener

Prozessvariablen auf diese Eigenschaften durchgeführt worden.^[226–231]

Während sich der absolute Einfluss der Prozessvariablen als vom Katalysator abhängig herausstellte, waren die Trends beim Einfluss der Reaktionstemperatur, des CO_2/CH_4 -Verhältnisses und der Raumgeschwindigkeit auf die Reaktionsenthalpie und das H_2/CO -Verhältnis im Allgemeinen ähnlich. Die Reaktionsenthalpie (ΔH) des Gesamtprozesses wurde durch Subtraktion der Bildungsenthalpien (bei Prozess Temperatur) der Bestandteile in der Beschickung von denjenigen der Bestandteile im Produktstrom abgeschätzt, und das H_2/CO -Verhältnis wurde durch Produktanalyse bestimmt.^[229] Mit zunehmender Reaktionstemperatur wurde im Allgemeinen der Gesamt- CO_2 -KOMR-Prozess stärker endotherm, der Methanumsatz stieg, und das H_2/CO -Verhältnis nahm ab.^[229–231] Ursache dafür ist die großen Zunahme des CO_2 -Umsatzes mit steigender Reaktionstemperatur, denn da die CO_2 -Reformierungsreaktion stark endotherm ist und das kleinste H_2/CO -Verhältnis produziert, folgt aus ihrem Zuwachs eine Zunahme des endothermen Anteils am Prozess und eine Abnahme des H_2/CO -Verhältnisses. Umgekehrt reduziert eine Zunahme der Raumgeschwindigkeit und eine Abnahme des CO_2/CH_4 -Verhältnisses den Anteil der CO_2 -Reformierung, was eine Abnahme des endothermen Anteils am CO_2 -KOMR-Prozess und eine Zunahme des H_2/CO -Verhältnisses zur Folge hat.^[226, 229, 231]

Allerdings muss nochmals betont werden, dass die absoluten Werte der Reaktionsenthalpie und des H_2/CO -Verhältnisses erheblich durch das Katalysatorsystem beeinflusst werden,^[226–231] wie die Auftragungen in Abbildung 12a und b illustrieren. Auch wenn es bei bestimmten Trends Ähnlichkeiten gibt (z.B. stieg der Methanumsatz mit der Temperatur), bestimmt ganz offensichtlich das Katalysatorsystem, wie stark die verschiedenen Reaktionen zum Gesamtprozess beitragen, und damit die absoluten Werte für die Reaktionsenthalpie und das H_2/CO -Verhältnis.

4.2.2. CO_2 -KOMR-Katalysatoren

Bei der Entwicklung von Katalysatoren für den CO_2 -KOMR-Prozess stehen zwei Forderungen im Zentrum:

- Der Katalysator muss die exotherme Methanoxidation mit der stark endothermen CO_2 -Reformierungsreaktion effektiv koppeln. Anders ausgedrückt: der Katalysator muss eine hohe Aktivität für die Methan- CO_2 -Reformierungsreaktion haben.^[229]
- Der Katalysator muss thermisch stabil sein und eine hohe Kohlenstoffbildungsresistenz haben, da die CO_2 -Reformierung unter einer raschen Desaktivierung durch Kohlenstoffabscheidung leidet.^[229, 231, 232]

Eine neuere Untersuchung, die sich mit dem CO_2 -KOMR-Prozess an einem Rh/LaCoO_3 -Katalysator befasste, lieferte Hinweise darauf, dass es keinen bedeutenden Beitrag aus dem CO_2 -Reformierungsprozess gibt. Stattdessen erfolgte die CO_2 -Umwandlung in diesem System über die schwach endotherme inverse Wassergas-Shift-Reaktion.^[233] Offensichtlich war das Katalysatorsystem bei den verwendeten Prozessbedingungen nicht ausreichend effektiv, um die

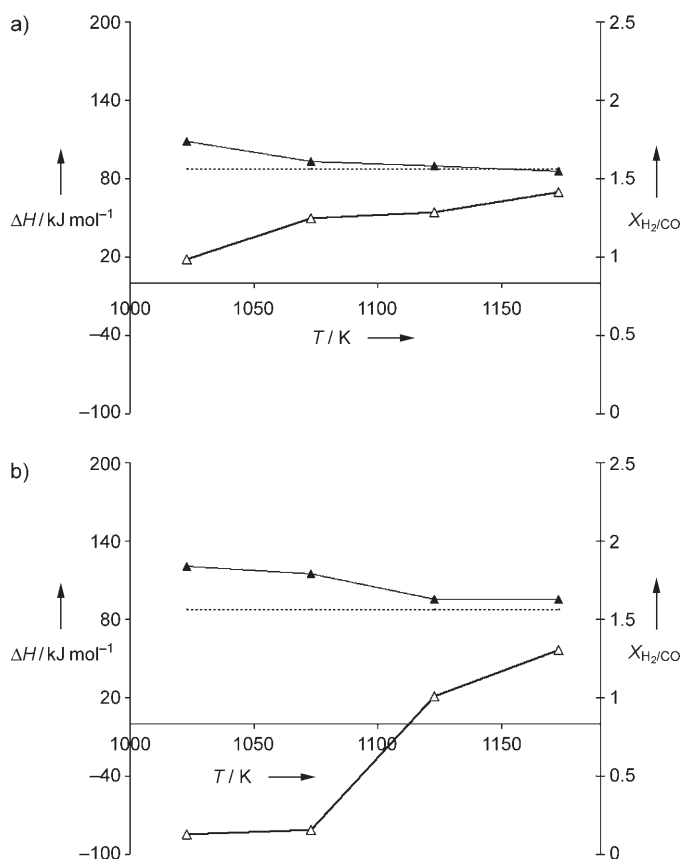


Abbildung 12. Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktionsenthalpie (ΔH , Δ) und das H_2/CO -Verhältnis (experimentell, \blacktriangle ; im Gleichgewicht, durchgezogene Linie) für die Methan-Oxy- CO_2 -Reformierung an einem $\text{CoO}_x/\text{MgO}/\text{SA5205}$ -Katalysator (a)^[229] und einem $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2/\text{SA5205}$ -Katalysator (b).^[231] GHSV = $46\,000\text{ cc g}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.5:1$, $\text{CH}_4/(\text{O}_2 + 0.5\text{ CO}_2) = 1.87:1$; Vorkalzinierung bei 1173 K, Reduktion 1 h lang vor dem Reaktionsstart bei 1173 K in Gegenwart von $\text{H}_2 + \text{N}_2$ (1:1).

durch den CO_2 -KOMR-Prozess gegebenen Vorteile zu nutzen. Diese Untersuchung macht deutlich, wie wichtig es ist, ein vorgeschlagenes Katalysatorsystem anhand der reinen CO_2 -Reformierungsreaktion zu evaluieren. Nur Katalysatoren, die sich dabei als hochaktiv erweisen, sollten als potenzielle Katalysatoren für den CO_2 -KOMR-Prozess betrachtet werden.^[231, 234] Wie bereits erwähnt, ist eine elegante Methode, die Wirksamkeit des vorgeschlagenen Katalysatorsystems bei der Kopplung der exothermen und endothermen Reaktionen zu verifizieren, die Verfolgung der Temperaturprofile während des kombinierten Prozesses.^[208, 235] Messungen von Temperaturprofilen eines Reaktorbetts haben gezeigt, dass ein $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator effektiver die Wärme von der Methanoxidation zu den endothermen CO_2 -Reformierungsreaktionen übertrug als ein $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator.^[235] Die Überlegenheit des $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators wurde seiner Resistenz gegen Oxidation in Gegenwart von Sauerstoff zugeschrieben.

Eine Untersuchung über Edelmetallkatalysatoren für die CO_2 -KOMR, die aus Hydrotalcitvorstufen hergestellt wurden, ergab, dass Ru bei 1123 K höhere Synthesegas-

ausbeuten lieferte als Rh und Pt.^[236] Eine Untersuchung über den Einfluss der Ru-Beladung offenbarte eine ähnliche stationäre Aktivität für einen mit 2 % und einen mit 0.1 % Ru beladenen Katalysator. Dies ist im Hinblick auf die angestrebte Minimierung des Edelmetallgehalts wichtig. Neben der aktiven Komponente spielt auch der Träger eine wichtige Rolle für die Leistung eines CO₂-KOMR-Katalysators.^[237] Unter den drei bei 1073 K getesteten Trägern für Pt – Al₂O₃, ZrO₂ und ZrO₂/Al₂O₃ – zeigte die Kombination Pt/ZrO₂/Al₂O₃ die höchste Stabilität (maximale Resistenz gegen Koksbildung), während Pt/ZrO₂ am schnellsten deaktiviert wurde. Die höhere Stabilität des gemischten Oxids wurde auf die stärkere Pt-Zrⁿ⁺-Wechselwirkung auf der Metall-Träger-Grenzfläche zurückgeführt.^[237]

Eine sehr gängige Strategie bei der Entwicklung höherwertiger CO₂-KOMR-Katalysatoren ist das Einbringen von Promotoren in den Katalysator (Tabelle 8).^[178, 226, 238–244] Da die

Tabelle 8: Gängige Promotoren für CO₂-KOMR-Katalysatoren.

Basiskatalysator	Promotor	Lit.
NiCoMgO _x /SZ5564	CeO ₂	[178]
Ni/MgO	Co	[226]
Ni/SiO ₂	SrO	[238]
Ni/SiO ₂	CaO	[239]
Ni/SiO ₂	La ₂ O ₃	[240]
Pt/ZrO ₂	CeO ₂	[241]
LaFeO ₃	Co	[242]
Ni/Al ₂ O ₃	Pt	[243, 244]

Desaktivierung durch Verkokung bei jedem Prozess, der eine CO₂-Reformierung enthält, problematisch ist, war das Ziel der meisten Untersuchungen, durch die Promotoren die Kohlenstoffbildung zu minimieren.^[178, 226, 239–241] Promotoren wurden jedoch auch eingesetzt, um die Kopplung zwischen den exothermen und den endothermen Reaktionen des CO₂-KOMR-Prozesses zu verstärken.^[243, 244] Im Hinblick auf die Katalysatorentwicklung könnte ein beschleunigter Desaktivierungstest – die Bestimmung der Kohlenstoffbildungsgeschwindigkeit während der reinen CO₂-Reformierungsreaktion – potenziell wichtige Hinweise auf die Langzeitstabilität der vorgeschlagenen CO₂-KOMR-Katalysatoren liefern.

4.3. Die Dampf-CO₂-KOMR

4.3.1. Einfluss von Prozessparametern auf die Reaktionsenthalpie und das H₂/CO-Verhältnis

Bei der Dampf-CO₂-KOMR werden die KOMR, die Methan-CO₂- und die Methan-Dampf-Reformierung am selben Katalysator durchgeführt.^[38, 227, 228, 245, 246] Wie angesichts der Vielfalt an möglichen Reaktionen, die in unterschiedlichem Ausmaß ablaufen können, leicht einzusehen ist, sollten die Reaktionsenthalpie und das H₂/CO-Verhältnis äußerst empfindlich auf die genauen Prozessbedingungen, besonders auf das Verhältnis der Komponenten der Beschickung, reagieren.^[227, 245] Ein Anstieg der Reaktionstemperatur und eine Abnahme des O₂/CH₄-Verhältnisses erhöhen den CO₂- und den Dampfumsatz und damit die Endothermie der Reakti-

on.^[245] Allerdings hängt das H₂/CO-Verhältnis vom relativen Anteil von CO₂- und Dampfreformierungsreaktion ab, da diese deutlich unterschiedliche H₂/CO-Verhältnisse produzieren.^[247]

4.3.2. Dampf-CO₂-KOMR-Katalysatoren

Wie bei der Dampf-KOMR und der CO₂-KOMR können auch hier nur diejenigen Katalysatoren, die die exothermen und endothermen Reaktionen effizient koppeln, die Vorteile des gekoppelten Prozesses maximal nutzen. Ein gängiger Ansatz für die Auswahl geeigneter Katalysatorsysteme nutzt deren Bewertung im Einsatz für die individuellen Dampf- und/oder CO₂-Reformierungsreaktionen unter geeigneten Prozessbedingungen.^[123, 205, 228, 248–250] Nur diejenigen Katalysatoren, die diese endothermen Reformierungsreaktionen effektiv katalysieren, sollten als potenzielle Dampf-CO₂-KOMR-Katalysatoren in Betracht gezogen werden. Zu Dampf-CO₂-KOMR-Katalysatoren gibt es weniger Untersuchungen als zu Dampf-KOMR- und CO₂-KOMR-Katalysatoren. Im Allgemeinen sollten Katalysatorsysteme, die bei Dampf-KOMR- und CO₂-KOMR-Prozessen vielversprechende Ergebnisse liefern, auch interessante Kandidaten für den Dampf-CO₂-KOMR-Prozess sein. Kürzlich wurde der Dampf-CO₂-KOMR-Prozess für die Behandlung von Rauchgas aus Erdgas- und Kohlekraftwerken vorgeschlagen. Dieser Vorschlag ist vor allem deshalb interessant, weil dabei auf die Abtrennung von CO₂ verzichtet werden könnte.^[251, 252] Leider enthält das Rauchgas aus bestehenden Kraftwerken große Mengen an Stickstoff, was den Prozess unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten im Hinblick auf die nachgeschalteten Synthesegasanwendungen weniger attraktiv macht. Allerdings ist dies möglicherweise künftig kein großes Problem mehr, wenn Kraftwerke mit sauerstoffangereicherter Luft oder reinem Sauerstoff betrieben werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Unter den verschiedenen Verfahren der Synthesegasproduktion hat die katalytische Methan-Oxy-Reformierung (KOMR) den einmaligen Vorteil außergewöhnlich hoher Raum-Zeit-Ausbeuten. Allerdings können aufgrund der relativ energischen Betriebsbedingungen KOMR-Katalysatoren bei langen Betriebszeiten signifikant deaktiviert werden. Da die Langzeitstabilität der Katalysatoren sowohl im Hinblick auf die Prozessausbeuten als auch aus Sicherheitsgründen (Durchgehen der Reaktion etc.) extrem wichtig ist, wurde die KOMR-Forschung von Untersuchungen über Katalysatoren dominiert. Abhängig vom Katalysatorsystem erwiesen sich folgende Faktoren als wichtig für die Langzeitleistungsfähigkeit: Position, Dispersion und Konzentration der aktiven Komponente, synergistische Effekte von Promotoren, Ausmaß der chemischen Wechselwirkung zwischen aktiver Komponente und Träger sowie Sauerstoffspeicher- und -ababeeigenschaften des Trägers. Es wurde eine Reihe von Herstellungsmethoden und geeigneten Trägern ermittelt, um Katalysatoren mit den erwünschten Merkmalen zu erhalten. Allerdings ist bei einem Großteil der Untersuchungen

fraglich, ob sie direkt für die Entwicklung praxistauglicher Katalysatoren genutzt werden können. Denn obwohl es zwei sehr wichtige und stark miteinander verzahnte Mechanismen der Katalysatordesaktivierung gibt (die thermische und die durch Kohlenstoffabscheidung ausgelöste), haben die meisten Untersuchungen nur einen Aspekt betrachtet. Dennoch sollte die Wissenschaft durch das in den bisherigen Untersuchungen gesammelte Wissen nun in die Lage versetzt sein, Untersuchungen zu starten, die bei der Entwicklung verbesserter kommerzieller Katalysatoren helfen könnten (ein standardisiertes Bewertungsverfahren wurde in Abschnitt 2.4 vorgeschlagen).

Da die Katalysatorentwicklung stark von einem besseren Verständnis der Prozessgrundlagen profitieren kann, wurden auch einige Untersuchungen durchgeführt, um mechanistische Details des KOMR-Prozesses zu klären. Diese Untersuchungen legen nahe, dass der KOMR-Reaktionsmechanismus eine komplexe Funktion der Prozessbedingungen und des Katalysatorsystems ist. Da die KOMR durch eine extrem schnelle Kinetik und ein sich sehr rasch änderndes Temperaturprofil des Reaktorbetts charakterisiert ist, sind räumlich aufgelöste Informationen wichtig für ein grundlegendes Verständnis eines gegebenen Katalysatorsystems. Leider basieren die meisten der vorgeschlagenen Mechanismen auf Untersuchungen, die keine räumlich aufgelösten Informationen lieferten. Vor kurzem wurde ein eleganter Ansatz vorgestellt, um Temperaturprofile und Konzentrationen einzelner Spezies mit ausgezeichneter räumlicher Auflösung zu erhalten.^[198] Es wäre klug, solche Untersuchungen zu nutzen, um realistische mechanistische Informationen über ein KOMR-Katalysatorsystem zu erhalten. Um Verfahren zur beschleunigten Desaktivierung als Hilfe bei der Katalysatorentwicklung zu erhalten, wäre es auch von Vorteil, ein besseres Verständnis der Kohlenstoffbildung an KOMR-Katalysatoren unter realistischen Betriebsbedingungen zu entwickeln.

Untersuchungen über Dampf-KOMR, CO₂-KOMR und Dampf-CO₂-KOMR haben offengelegt, dass die Kombination von exothermen Oxy-Reformierungsreaktionen mit endothermen Dampf- und/oder CO₂-Reformierungsreaktionen einige entscheidende Vorteile bietet: geringere Sicherheitsrisiken trotz weiterhin guter Energieeffizienz, Verringerung der Kosten für die Sauerstofftrennung und Möglichkeit, das H₂/CO-Verhältnis zu steuern. Auch wenn die Zahl der Untersuchungen zu diesen Verfahren stetig gestiegen ist, können sie nur als vorläufig angesehen werden, da ihnen praxisrelevante Angaben, z.B. zur Druckabhängigkeit und über die Langzeitleistungsfähigkeit unter Prozessbedingungen, fehlen. Fragen, die bei der Entwicklung von KOMR-Katalysatoren eine Rolle spielen, sind auch bei der Entwicklung von Katalysatoren für die kombinierten Prozesse wesentlich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier vorgestellten Arbeiten auf diesem anspruchsvollen Forschungsgebiet die notwendigen Informationen geliefert haben, um künftig eine Forschung zu ermöglichen, die direkter zur Entwicklung verbesserter praxistauglicher Katalysatoren beitragen kann. Solche Katalysatoren haben für die verbreitete Kommerzialisierung der Synthesegasherstellung durch Oxy-Reformierung eine enorme Bedeutung. In einigen wenigen Untersuchungen wurden auch schon modernere oder

alternative Reaktortechnologien (z.B. Wirbelschicht- oder Mikrofließbettreaktoren) diskutiert, um einen Teil der Sicherheits- und Betriebsprobleme zu minimieren.^[253–259] Doch sind noch beträchtliche Anstrengungen notwendig, um alternative Reaktortechnologien angemessen zu bewerten. Entscheidende Verbesserungen in der Membrantechnologie (Maßstabsvergrößerung und Erhöhung der Zuverlässigkeit, Permeabilität und Stabilität) wären auch für den Methan-Oxy-Reformierungsprozess sehr hilfreich, da sie die Kosten für die Sauerstofftrennung erheblich senken würden. Einige der angestrebten Verbesserungen könnten noch beträchtliche Entwicklungszeiten erfordern. Doch glücklicherweise steht die Entwicklung von Technologien der Synthesegasproduktion erheblich weniger unter Zeitdruck als die von Technologien, die Umweltbestimmungen genügen müssen (Schwefelregulierung etc.). Es ist nicht zu erwarten, dass die Bedeutung von Methan als entscheidende Energiequelle in absehbarer Zeit abnehmen wird, und somit wird es Spielraum für effiziente, wettbewerbsfähige Methanumwandlungstechnologien geben.

Eingegangen am 20. März 2007

Online veröffentlicht am 10. Januar 2008

Übersetzt von Dr. Emilie Massold, Burgbrohl

- [1] J. S. Lee, S. T. Oyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1988**, 30, 249–280.
- [2] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell, P. D. F. Vernon, *Science* **1990**, 344, 319–321.
- [3] J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, *Nature* **1990**, 348, 428–429.
- [4] M. Belgued, P. Pareja, A. Amariglio, H. Amariglio, *Nature* **1991**, 352, 789–790.
- [5] M. Lin, A. Sen, *Nature* **1994**, 368, 613–615.
- [6] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Choudhary, *Science* **1997**, 275, 1286–1288.
- [7] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Tauble, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, 280, 560–564.
- [8] V. R. Choudhary, K. C. Mondal, S. A. R. Mulla, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4455–4459; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4381–4385.
- [9] C. Skrebowski, *Pet. Rev.* **2006**, 60, 41–43.
- [10] D. Elliot, W. R. Qualls, S. Huang, J. J. Chen, R. J. Lee, J. Yao, Y. Zhang, *Conference Proceedings of the 2005 AIChE Spring National Meeting*, 1943–1958.
- [11] S. Buoncristiano, M. Camatti, P. Salvadori, A. Avidan, B. Martinez, *14th International Conference & Exhibition on LNG 2004*, 437–452.
- [12] J. J. Freide, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 61–66.
- [13] T. V. Choudhary, A. E. Aksoylu, D. W. Goodman, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2003**, 45, 151–203.
- [14] A. P. E. York, T. Xiao, M. L. H. Green, *Top. Catal.* **2003**, 22, 345–358.
- [15] W. Weirauch, *Hydrocarbon Process.* **2007**, 86, 21.
- [16] Y. L. Song, B. F. Burke, *Hydrocarbon Eng.* **2006**, 11, 12–16.
- [17] R. G. Gonzalez, *Pet. Technol. Q.* **2006**, 11, 61–62.
- [18] T. H. Fleisch, R. A. Sills, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 31–36.
- [19] D. L. Trimm, Z. I. Onsan, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2001**, 43, 31–84.
- [20] „Synthesis Gas by Partial Oxidation and the Role of Oxygen-Conducting Supports“: M. D. Salazar-Villalpando, D. A. Berry, D. Shekhawat, T. H. Gardner, I. Celik, *FuelCell2004* **2004**, 681–690.

- [21] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, D. W. Goodman, *Chem. Eng. J.* **2003**, 93, 69–80.
- [22] L. Pino, A. Vita, M. Cordaro, V. Recupero, M. S. Hegde, *Appl. Catal.* **2003**, 243, 135–146.
- [23] S. Specchia, G. Negro, G. Saracco, V. Specchia, *Appl. Catal. B* **2007**, 70, 525–531.
- [24] F. Bonzani, G. Pollarolo, *Proc. ASMR Turbo Expo* **2004**, 7, 69–77.
- [25] S. Eriksson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Jaras, *Catal. Today* **2005**, 100, 447–451.
- [26] N. R. Burke, D. L. Trimm, *Catal. Today* **2006**, 117, 248–252.
- [27] P. K. Bakkerud, J. N. Gol, K. Aasberg-Peterson, I. Dybjaer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 13–18.
- [28] J. R. Rostrup Nielsen, *Catal. Today* **1994**, 18, 305–324.
- [29] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Adv. Catal.* **2004**, 48, 297–345.
- [30] A. Hoek, L. B. J. M. Kersten, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 25–30.
- [31] J. R. Rostrup Nielsen, *Catal. Today* **2002**, 71, 243–247.
- [32] T. H. Tio, PCT Int. Appl. WO2004092061, **2004**.
- [33] K. Aasberg-Petersen, J.-H. B. Hansen, T. S. Christensen, I. Dybkjaer, P. S. Christensen, C. S. Nielsen, S. E. W. Madsen, J. R. R. Nielsen, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 379–387.
- [34] T. S. Christensen, P. S. Christensen, I. Dybkjaer, B. J. Henrik, I. I. Primdahl, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 119, 883–888.
- [35] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, S. D. Sansare, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1273–1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1189–1190.
- [36] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *Science* **1993**, 259, 343–346.
- [37] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, P. D. F. Vernon, *Nature* **1991**, 352, 225–226.
- [38] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2104–2106.
- [39] H. Liander, *Trans. Faraday Soc.* **1929**, 25, 462–472.
- [40] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *J. Catal.* **1993**, 139, 326–328.
- [41] B. Prabhakar, A. M. Rajput, V. R. Choudhary in *Catalysis—Present and Future* (Hrsg.: P. K. Rao, R. S. Beniwal), Publications and Information Directorate, New Delhi, **1995**, S. 298–303.
- [42] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Catal. Lett.* **1992**, 15, 363–370.
- [43] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, V. H. Rane, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8686–8688.
- [44] F. Basile, L. Basini, G. Fornasari, M. Gazzano, F. Trifiro, A. Vaccari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 118, 31–40.
- [45] V. R. Choudhary, B. Prabhakar, A. M. Rajput, A. S. Mamman, *Fuel* **1998**, 77, 1477–1481.
- [46] S. Yang, J. N. Kondo, K. Hayashi, M. Hirano, K. Domen, H. Hosono, *Appl. Catal. A* **2004**, 277, 239–246.
- [47] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, V. H. Rane, *Catal. Lett.* **1992**, 16, 269–272.
- [48] M. P. Makoa, N. J. Coville, V. D. Sokolovskii, *Catal. Today* **1999**, 49, 11–16.
- [49] H. Y. Yang, E. Ruckenstein, *J. Catal.* **2001**, 199, 309–317.
- [50] T.-c. Xiao, A. Hanif, A. P. E. York, Y. Nishizaka, M. L. H. Green, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4549–4554.
- [51] P. Viparelli, P. Villa, F. Basile, F. Trifiro, A. Vaccari, P. Nanni, M. Viviani, *Appl. Catal. A* **2005**, 280, 225–232.
- [52] P. Arpentiner, F. Basile, P. del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, A. Vaccari, *Catal. Today* **2006**, 117, 462–467.
- [53] M. Fleys, Y. Simon, D. Swierczynski, A. Kiennemann, P.-M. Marquaie, *Energy Fuels* **2006**, 20, 2321–2329.
- [54] J. Requies, M. A. Cabrero, V. L. Barrio, M. B. Guemez, J. F. Cambra, P. L. Arias, F. J. P. Alonso, M. Ojeda, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **2005**, 289, 214–223.
- [55] C. Guo, J. Zhang, W. Li, P. Zhang, Y. Wang, *Catal. Today* **2004**, 98, 583–587.
- [56] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1992**, 138, 267–282.
- [57] M. Bizzi, L. Basini, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. J.* **2002**, 90, 97–106.
- [58] R. S. Espinoza, K. Jothimurugesan, T. Niu, H. A. Wright, S. Xie, E. M. Wolf, US Pat. App. Publ. US2004192792, **2004**.
- [59] S. Ramani, Y. Jiang, H. A. Wright, US Pat. App. Publ. US2004142815, **2004**.
- [60] R. S. Espinoza, K. Jothimurugesan, G. I. Straguzzi, G. E. Welch, US Pat. App. Publ. US2004179999, **2004**.
- [61] T. Ostrowski, A. G. Fendler, C. Mirodatos, L. Mleczko, *Catal. Today* **1998**, 40, 181–190.
- [62] E. Iglesia, S. L. Soled, J. E. Baumgartner, S. C. Reyes, *J. Catal.* **1995**, 153, 108–122.
- [63] K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi, D. Shoro, M. Honda, K. Takaki, *J. Catal.* **2005**, 231, 92–104.
- [64] Y. Qui, J. Chen, J. Zhang, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 508–512.
- [65] M. Ikeguchi, T. Mimura, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A* **2005**, 290, 212–220.
- [66] M. Harada, K. Domen, M. Hara, T. Tatsumi, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 1326–1327.
- [67] H. Wang, C. Tablet, T. Schiestel, S. Werth, J. Caro, *Catal. Commun.* **2006**, 7, 907–912.
- [68] A. Loeffberg, H. Bodet, C. Pirovano, M. C. Steil, R. N. Vannier, E. B. Richard, *Catal. Today* **2006**, 117, 168–173.
- [69] M. Harada, K. Domen, M. Hara, T. Tatsumi, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 968–969.
- [70] J. Hu, T. Xing, Q. Jia, H. Hao, D. Yang, Y. Guo, X. Hu, *Appl. Catal. A* **2006**, 306, 29–33.
- [71] H. Lu, J. Tong, C. You, W. Yang, *Catal. Today* **2005**, 104, 154–159.
- [72] V. V. Kharton, A. L. Shaula, F. M. M. Snijders, J. F. C. Cooymans, J. J. Luyten, A. A. Yaremchenko, A. A. Valente, E. V. Tsipis, J. R. Frade, F. M. Marques, J. Rocha, *J. Membr. Sci.* **2005**, 252, 215–225.
- [73] J. M. Kim, G. J. Hwang, S. H. Lee, C. S. Park, J. W. Kim, Y. H. Kim, *J. Membr. Sci.* **2005**, 250, 11–16.
- [74] E. Gobina, S. Olson, PCT. Int. Appl. WO2004098750, **2004**.
- [75] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. V. Tsipis, A. A. Valente, M. V. Patrakee, A. L. Shaula, J. R. Frade, J. Rocha, *Appl. Catal. A* **2004**, 261, 25–35.
- [76] X. Zhu, H. Wang, Y. Cong, W. Yang, *Catal. Lett.* **2006**, 111, 179–185.
- [77] N. Perkas, Z. Zhong, L. Chen, M. Besson, A. Gedanken, *Catal. Lett.* **2005**, 103, 9–14.
- [78] H. Li, R. Wang, Q. Hong, L. Chen, Z. Zhong, Y. Koltypin, J. C. Aoreno, A. Gedanken, *Langmuir* **2004**, 20, 8352–8356.
- [79] S. N. Pavlova, N. N. Sazonova, A. Sadykov, O. I. Snegurenko, V. A. Rogov, E. M. Moroz, I. A. Zolotarskii, A. V. Simakov, *Kinet. Catal.* **2004**, 45, 589–597.
- [80] S. N. Pavlova, N. N. Sazonova, J. A. Ivanova, V. A. Sadykov, O. I. Snegurenko, V. A. Rogov, I. A. Zolotarskii, E. M. Moroz, *Catal. Today* **2004**, 91–92, 299–303.
- [81] J. H. Jun, K. S. Jeong, T.-J. Lee, S. J. Kong, T. H. Lim, S.-W. Nam, S.-A. Hong, K. J. Yoon, *Korean J. Chem. Eng.* **2004**, 21, 140–146.
- [82] S. Cimino, L. Lisi, G. Russo, *Catal. Today* **2005**, 105, 718–723.
- [83] H. Nishimoto, K. Nakagawa, N. Ikenaga, M. N. Gamo, T. Ando, T. Suzuki, *Appl. Catal. A* **2004**, 264, 65–72.
- [84] J. Zhu, J. G. van Ommen, A. Knoester, L. Lefferts, *J. Catal.* **2005**, 230, 291–300.
- [85] S. Eriksson, M. Wolf, A. Schneider, J. Mantzaras, F. Raimondi, M. Boutonnet, S. Jaras, *Catal. Today* **2006**, 117, 447–453.
- [86] V. Sadykov, T. G. Kuznetsova, G. M. Alikinia, Y. V. Frolova, A. I. Lukashevich, Y. V. Potapova, V. S. Muzykantov, V. A.

- Rogov, V. V. Kriventsov, D. I. Kochubei, E. Kemnitz, *Catal. Today* **2004**, 93–95, 45–53.
- [87] F. Basile, G. Fornasari, V. Rosetti, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* **2004**, 91–92, 293–297.
- [88] F. Basile, S. Albertazzi, P. Arpentini, P. D. Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, F. Trifiro, A. Vaccari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 211–216.
- [89] P. Arpentini, F. Basile, P. D. Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, A. Vaccari, *Catal. Today* **2005**, 99, 99–104.
- [90] P. Bert, M. Graziani, T. Montini, R. Psaro, V. D. Santo, A. Tampucci, F. Vizza, PCT Int. Appl. WO2006045673, **2006**.
- [91] W. Jiang, S. Park, S. S. Tamhankar, US Pat. Appl. Publ. US2006058184, **2006**.
- [92] W. Jiang, A. F. Ojo, S. R. Jale, S. S. Tamhankar, US Pat. Appl. Publ. US2005191233, **2006**.
- [93] A. Vaccari, F. Basile, G. Fornasari, V. Rosetti, D. Gary, P. D. Gallo, Eur. Pat. Appl. EP1484108, **2004**.
- [94] Y. Jin, T. Niu, H. A. Wright, US Pat. Appl. Publ. US2004221508, **2004**.
- [95] S. Xie, C. M. Ricketson, D. M. Minahan, Y. Jin, H. A. Wright, E. M. Wolf, C. Ercan, S. Dutta, US Pat. Appl. Publ. US2004043584, **2004**.
- [96] Y. Lu, L. Chen, J. Lin, F. M. Dautzenberg, US Pat. Appl. Publ. US2004054016, **2004**.
- [97] F. Basile, A. Vaccari, D. Gary, G. Fornasari, P. D. Gallo, Eur. Pat. Appl. EP1419814, **2004**.
- [98] A. S. Mamman, V. R. Choudhary in *Recent Trends in Catalysis* (Hrsg.: V. Murugesan, G. Arbindo), Narosa Publishing House, New Delhi, **1999**, S. 130–135.
- [99] V. R. Choudhary, B. Prabhakar, A. M. Rajput, *J. Catal.* **1995**, 157, 752–754.
- [100] P. Huo, X. Zhu, C.-J. Liu, *Prepr. Symp. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **2006**, 51, 466–467.
- [101] Y.-R. Zhu, Z.-H. Li, Y.-H. Zhou, J. Lv, H.-T. Wang, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2005**, 87, 33–41.
- [102] K. C. Mondal, PhD Thesis, Pune University, **2006**.
- [103] V. R. Choudhary, K. C. Mondal, T. V. Choudhary, *Chem. Eng. J.* **2006**, 121, 73–77.
- [104] M. Lyubovsky, S. Roychoudhary, R. LaPierre, *Catal. Lett.* **2005**, 99, 113–117.
- [105] L. Basini, *Catal. Today* **2005**, 106, 34–40.
- [106] D. Dissanayake, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3644–3646.
- [107] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 2333–2335.
- [108] D. Wolf, M. Hohenberger, M. Baerns, *Ind. Eng. Chem.* **1997**, 36, 3345–3353.
- [109] L.-Q. Gong, J.-X. Chen, Y. J. Qiu, J. Y. Zhang, *J. Fuel Chem. Technol.* **2005**, 33, 224–228.
- [110] Y. Lu, Y. Liu, S. Shen, *J. Catal.* **1998**, 177, 386–388.
- [111] M. Lyubovsky, H. Karim, P. Menacherry, S. Boorse, R. LaPierre, W. C. Pfefferle, S. Roychoudhury, *Catal. Today* **2003**, 83, 183–197.
- [112] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* **1993**, 107, 1–57.
- [113] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* **2001**, 212, 17–60.
- [114] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, A. S. Mamman, *J. Catal.* **1998**, 178, 576–585.
- [115] E. Ruckenstein, Y. H. Hu, *Appl. Catal. A* **1999**, 183, 85–92.
- [116] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, *Appl. Energy* **2000**, 66, 161–175.
- [117] E. Ruckenstein, H. Y. Wang, *Appl. Catal. A* **2000**, 198, 33–41.
- [118] V. R. Choudhary, S. D. Sansare, A. S. Mamman, *Appl. Catal. A* **1992**, 90, L1–L5.
- [119] E. Ruckenstein, H. Y. Wang, *J. Catal.* **2000**, 190, 32–38.
- [120] J. Barbero, M. A. Pena, J. M. C. Martin, J. L. G. Fierro, P. L. Arias, *Catal. Lett.* **2003**, 87, 211–218.
- [121] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* **1997**, 43, 71–77.
- [122] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, *Fuel Process. Technol.* **1999**, 60, 203–211.
- [123] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, A. S. Mamman, *J. Catal.* **1997**, 172, 281–293.
- [124] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, A. S. Mamman, *Catal. Lett.* **1995**, 32, 387–390.
- [125] V. R. Choudhary, K. Mondal, A. S. Mamman, US Pat. Appl. Publ. US2006093550, **2006**.
- [126] V. R. Choudhary, K. Mondal, A. S. Mamman, *J. Catal.* **2005**, 233, 36–40.
- [127] P. Leroi, B. Madani, C. P. Huu, M. J. Ledoux, S. S. Poncet, J. L. Bousquet, *Catal. Today* **2004**, 91–92, 53–58.
- [128] W. Z. Sun, G. Q. Jin, X. Y. Guo, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 135–139.
- [129] T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. A* **2002**, 234, 1–23.
- [130] H. Zhu, R. J. Kee, J. R. Engel, D. T. Wickham, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, 31, 1965–1972.
- [131] T. Utaka, S. A. Al-Drees, J. Ueda, Y. Iwasa, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **2003**, 247, 125–131.
- [132] R. Kikuchi, Y. Iwasa, T. Takeguchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **2005**, 281, 61–67.
- [133] C. R. Rapier, S. Xie, B. Hu, B. C. Ortega, D. E. Simon, D. M. Minahan, PCT Int. Appl. WO2004043852, **2004**.
- [134] C. Ercan, S. Xie, H. A. Wright, Y. Jin, D. Wang, K. A. Fjare, D. M. Minahan, B. C. Ortega, D. E. Simon, US Pat. Publ. US2005265920, **2005**.
- [135] S. Xie, M. E. Wolf, H. A. Wright, R. L. Espinoza, T. Niu, D. M. Minahan, K. L. Coy, PCT Int. Appl. WO2005049486, **2005**.
- [136] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tang, A. P. E. York, A. T. Ashcroft, P. D. Battle, *Catal. Lett.* **1993**, 22, 299–305.
- [137] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tang, *Catal. Today* **1994**, 21, 455–460.
- [138] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, A. S. Mamman, *Fuel* **1998**, 77, 1803–1807.
- [139] T. Zhu, M. F. Stephanopoulos, *Appl. Catal. A* **2001**, 208, 403–417.
- [140] P. Pantu, K. Kim, G. Gavalas, *Appl. Catal. A* **2000**, 193, 203–214.
- [141] J. R. R. Nielsen, J. H. B. Hansen, *J. Catal.* **1993**, 144, 38–49.
- [142] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Appl. Catal. A* **1996**, 142, 73–96.
- [143] Y. G. Shen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, *J. Catal.* **1999**, 184, 479–490.
- [144] R. Martinez, E. Romero, C. Guimon, R. Bilbao, *Appl. Catal. A* **2004**, 274, 139–149.
- [145] H. S. Bengaard, J. K. Norskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, J. R. R. Nielsen, *J. Catal.* **2002**, 209, 365–384.
- [146] S. Xu, R. Zhao, X. Wang, *Fuel Process. Technol.* **2004**, 86, 123–133.
- [147] S. Xu, X. Wang, *Fuel* **2005**, 84, 563–567.
- [148] P. Kim, Y. Kim, H. Kim, I. K. Song, J. Yi, *Appl. Catal. A* **2004**, 272, 157–166.
- [149] Y. Zhu, Z. Li, Y. Zhou, H. Wang, *J. Nat. Gas Chem.* **2005**, 14, 1–3.
- [150] V. R. Choudhary, V. H. Rane, A. M. Rajput, *Appl. Catal. A* **1997**, 162, 235–238.
- [151] F. Basile, G. Fornasari, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* **2002**, 77, 215–233.
- [152] L. Chen, Y. Lu, Q. Hong, J. Lin, F. M. Dautzenberg, *Appl. Catal. A* **2005**, 292, 295–304.
- [153] A. Shamsi, J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 7298–7305.
- [154] N. C. Triantafyllopoulos, S. G. Neophytides, *J. Catal.* **2006**, 239, 187–199.

- [155] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Nørskov, I. Stensgaard, *Science* **1998**, 279, 1913.
- [156] S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, *Catal. Today* **2004**, 93–95, 95–105.
- [157] S. Tang, J. Lin, K. L. Tan, *Catal. Lett.* **1998**, 51, 169–175.
- [158] V. R. Choudhary, V. H. Rane, A. M. Rajput, *Catal. Lett.* **1993**, 22, 289–297.
- [159] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer, D. W. Goodman, *J. Catal.* **2001**, 199, 9–18.
- [160] T. V. Choudhary, D. W. Goodman, *Catal. Today* **2002**, 77, 65–78.
- [161] H. T. Wang, Z. H. Li, S. X. Tian, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, 83, 245–252.
- [162] L. Cao, Y. Chen, W. Li, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 107, 467–471.
- [163] P. P. Silva, F. A. Silva, H. P. Souza, A. G. Lobo, L. V. Mattos, F. B. Noronha, C. E. Hori, *Catal. Today* **2005**, 101, 31–37.
- [164] A. C. S. F. Santos, S. Damyanova, G. N. R. Teixeira, L. V. Mattos, F. B. Noronha, F. B. Passos, J. M. C. Bueno, *Appl. Catal. A* **2005**, 290, 123–132.
- [165] M. M. V. M. Souza, M. Schmal, *Catal. Lett.* **2003**, 91, 11–17.
- [166] K. H. Kim, S. Y. Lee, L. S. Woo, H. Tae, S. A. Hong, K. J. Yoon, *Korean J. Chem. Eng.* **2006**, 23, 17–20.
- [167] H. J. Seo, E. Y. Yu, *J. Ind. Eng. Chem.* **2005**, 11, 681–687.
- [168] Y. Li, Y. Wang, X. Hong, Z. Zhang, Z. Fang, Y. Pan, Y. Lu, Z. Han, *AIChE J.* **2006**, 52, 4276–4279.
- [169] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9429–9438.
- [170] W. Shan, M. Fleys, F. Lapique, D. Swierczynski, A. Kienne-mann, Y. Simon, P. M. Marquaire, *Appl. Catal. A* **2006**, 311, 24–33.
- [171] T. G. Kuznetsova, V. A. Sadykov, S. A. Veniaminov, G. M. Alikinia, E. M. Moroz, V. A. Rogov, O. N. Martyanov, V. F. Yudanov, I. S. Abornev, S. Neophytides, *Catal. Today* **2004**, 91–92, 161–164.
- [172] B. Holger, B. Yulia, K. Vailiy, I. P. Prosvirin, G. M. Alikinia, A. I. Lukashevich, V. I. Zaikovskii, E. M. Moroz, E. A. Pauk-shtis, V. I. Bukhtiyarov, V. A. Sadykov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20077–20086.
- [173] V. A. Sadykov, T. G. Kuznetsova, Y. V. F. Borchert, G. M. Alikinia, A. I. Lukashevich, V. A. Rogov, V. N. Parmon, S. Neophytides, E. Kemnitz, K. Scheurell, C. Mirodatos, A. C. van Veen, *Catal. Today* **2006**, 117, 475–483.
- [174] M. Salazar, D. A. Berry, T. H. Gardner, D. Shekhawat, D. Floyd, *Appl. Catal. A* **2006**, 310, 54–60.
- [175] W. Wang, S. M. S. Williams, F. B. Noronha, L. V. Mattos, F. B. Passos, *Catal. Today* **2004**, 98, 553–563.
- [176] L. V. Mattos, E. R. de Oliveira, P. D. Resende, F. B. Noronha, F. B. Passos, *Catal. Today* **2002**, 77, 245–256.
- [177] F. B. Passos, E. R. de Oliveira, L. V. Mattos, F. B. Noronha, *Catal. Today* **2005**, 101, 23–30.
- [178] V. R. Choudhary, K. C. Mondal, T. V. Choudhary, *Appl. Catal. A* **2006**, 306, 45–50.
- [179] V. R. Choudhary, K. C. Mondal, T. V. Choudhary, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 561–564.
- [180] J. N. Armor, D. J. Martenak, *Appl. Catal. A* **2001**, 206, 231–236.
- [181] T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 97–100.
- [182] I. Tavazzi, A. Beretta, G. Groppi, P. Forzatti, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 163–168.
- [183] Q. G. Yan, T. H. Wu, W. Z. Weng, H. Toghiani, R. K. Toghiani, H. L. Wan, C. U. Pittman, *J. Catal.* **2004**, 226, 247–259.
- [184] T. Wu, Q. Yan, F. Mao, Z. Niu, Q. Zhang, Z. Li, H. Wan, *Catal. Today* **2004**, 93–95, 121–127.
- [185] T. Bruno, A. Beretta, G. Groppi, M. Roderi, P. Forzatti, *Catal. Today* **2005**, 99, 89–98.
- [186] S. Rabe, T. B. Truong, F. Vogel, *Appl. Catal. A* **2005**, 292, 177–188.
- [187] W. Z. Weng, X. Q. Pei, J. M. Li, C. R. Luo, Y. Liu, H. Q. Lin, C. J. Huang, H. L. Wan, *Catal. Today* **2006**, 117, 53–61.
- [188] W. Z. Weng, C. R. Luo, J. M. Li, H. Q. Lin, H. L. Wan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 145–150.
- [189] T. Wu, Q. Yan, H. Wan, *J. Mol. Catal. A* **2005**, 226, 41–48.
- [190] G. Araujo, S. Lima, M. Rangel, V. Parola, P. Valeria, A. Miguel, F. Garcia, *Catal. Today* **2005**, 107–108, 906–912.
- [191] Y. P. Tulenina, M. Y. Sinev, V. V. Savkin, V. N. Korchak, *Catal. Today* **2004**, 91–92, 155–159.
- [192] Z. W. Liu, K. W. Jun, H. S. Roh, S. C. Baek, S. E. Park, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 189, 283–293.
- [193] J. H. Jun, T. H. Lim, S. W. Nam, S. A. Hong, K. J. Yoon, *Appl. Catal. A* **2006**, 312, 27–34.
- [194] J. Zhu, J. G. van Ommen, L. Lefferts, *J. Catal.* **2004**, 225, 388–397.
- [195] S. H. Oh, P. J. Mitchell, R. M. Siewert, *J. Catal.* **1991**, 132, 287–301.
- [196] J. Zhu, J. G. van Ommen, H. J. Bouwmeester, L. Lefferts, *J. Catal.* **2005**, 233, 434–441.
- [197] J. D. Grunwaldt, A. Baiker, *Catal. Lett.* **2005**, 99, 5–12.
- [198] R. Horn, N. J. Degenstein, K. A. Williams, L. D. Schmidt, *Catal. Lett.* **2006**, 110, 169–178.
- [199] M. Bosco, F. Vogel, *Catal. Today* **2006**, 116, 348–353.
- [200] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, L. D. Schmidt, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 1298–1307.
- [201] O. Deutschmann, L. D. Schmidt, *AIChE J.* **1998**, 44, 2465–2477.
- [202] M. Bizzi, G. Saracco, R. Schwiedernoch, O. Deutschmann, *AIChE J.* **2004**, 50, 1289–1299.
- [203] R. Horn, K. A. Williams, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **2006**, 242, 92–102.
- [204] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Methane Alkane Conversion Chemistry* (Hrsg.: M. Bhasin, D. W. Slocum), Plenum, New York, **1994**, S. 305–313.
- [205] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, A. S. Mamman, *Appl. Catal. A* **1998**, 168, 33–46.
- [206] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, B. S. Uphade, *AIChE J.* **2001**, 47, 1632–1638.
- [207] B. Li, K. Maruyama, M. Nurrnabi, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* **2004**, 275, 157–172.
- [208] B. Li, S. Kado, Y. Mukainokano, M. Nurrnabi, T. Miyao, S. Naito, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* **2006**, 304, 62–71.
- [209] M. M. Souza, M. Schmal, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 133–138.
- [210] M. M. Souza, O. R. Neto, M. Schmal, *J. Nat. Gas Chem.* **2006**, 15, 21–27.
- [211] M. M. Souza, M. Schmal, *Appl. Catal. A* **2005**, 281, 19–24.
- [212] M. M. Souza, D. A. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.* **2001**, 204, 498–511.
- [213] K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, K. Takaki, *J. Catal.* **2004**, 221, 43–54.
- [214] X. Cai, X. Dong, W. Lin, *J. Nat. Gas Chem.* **2006**, 15, 122–126.
- [215] J. Requies, M. A. Cabrero, V. L. Barrio, J. F. Cambra, M. B. Guemez, P. L. Arias, V. la Parola, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Catal. Today* **2006**, 116, 304–312.
- [216] T. Takeguchi, S. N. Furukawa, M. Inoue, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **2003**, 240, 223–233.
- [217] K. Nagaoka, A. Jentys, J. A. Lercher, *DGMK Tagungsber.* **2003**, 171–178.
- [218] D. C. Cronauer, T. R. Krause, J. Salinas, A. Wagner, J. Wagner, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **2006**, 51, 297–299.
- [219] K. Nagaoka, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2005**, 229, 185–196.

- [220] M. Nurrnabi, S. Kado, K. Suzuki, K. Fujimoto, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Commun.* **2006**, 7, 488–493.
- [221] M. Nurrnabi, Y. Mukainokano, S. Kado, B. Li, K. Kunimori, K. Suzuki, K. Fujimoto, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* **2006**, 299, 145–156.
- [222] M. Nurrnabi, Y. Mukainokano, S. Kado, T. Miyazawa, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, K. Suzuki, K. Fujimoto, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* **2006**, 308, 1–12.
- [223] M. Nurrnabi, B. Li, K. Kunimori, K. Suzuki, K. Fujimoto, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* **2005**, 292, 272–280.
- [224] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Catal. Lett.* **1995**, 32, 391–396.
- [225] N. R. Burke, D. L. Trimm, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 229–234.
- [226] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, 73, 345–350.
- [227] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, A. S. Mamman, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 23, 61–66.
- [228] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, B. S. Uphade in *Environmental Challenges and Greenhouse Gas Control* (Hrsg.: M. M. Marotovaler, C. Song), Kluwer/Plenum, New York, **2002**, S. 249–312.
- [229] V. R. Choudhary, K. C. Mondal, T. V. Choudhary, *Fuel* **2006**, 85, 2484–2488.
- [230] V. R. Choudhary, K. C. Mondal, *Appl. Energy* **2006**, 83, 1024–1032.
- [231] V. R. Choudhary, K. C. Mondal, T. V. Choudhary, *Energy Fuels* **2006**, 20, 1753–1756.
- [232] B. Pant, S. M. Williams, *Catal. Commun.* **2004**, 5, 305–309.
- [233] S. Cimino, G. Landi, L. Lisi, G. Russo, *Catal. Today* **2005**, 105, 718–723.
- [234] K. C. Mondal, V. R. Choudhary, U. A. Joshi, *Appl. Catal. A* **2007**, 316, 47–52.
- [235] K. Tomishige, S. Kanazawa, K. Suzuki, M. Asadullah, M. Sato, K. Ikushima, K. Kunimori, *Appl. Catal. A* **2002**, 233, 35–44.
- [236] A. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, *Appl. Catal. A* **2004**, 275, 149–155.
- [237] M. M. Souza, M. Schmal, *Appl. Catal. A* **2003**, 255, 83–92.
- [238] Q. Jing, H. Lou, J. Fei, Z. Hou, X. Zheng, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, 29, 1245–1251.
- [239] Q. Jing, H. Lou, L. Mo, J. Fei, X. Zheng, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, 83, 291–298.
- [240] L. Mo, X. Zheng, Q. Jing, H. Lou, J. Fei, *Energy Fuels* **2005**, 19, 49–53.
- [241] W. Wang, S. M. Williams, F. B. Noronha, L. V. Mattos, F. B. Passos, *Catal. Today* **2004**, 98, 553–563.
- [242] M. R. Goldwasser, M. E. Rivas, M. L. Lugo, E. Pietri, J. P. Zurita, M. L. Cubeiro, A. G. Constant, G. Leclercq, *Catal. Today* **2005**, 107–108, 106–113.
- [243] K. Tomishige, S. Kanazawa, M. Sato, K. Ikushima, K. Kunimori, *Catal. Lett.* **2002**, 84, 69–74.
- [244] K. Tomishige, S. Kanazawa, S. Ito, K. Kunimori, *Appl. Catal. A* **2003**, 244, 71–82.
- [245] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, A. A. Belhekar, *J. Catal.* **1996**, 163, 312–318.
- [246] A. Schneider, J. Mantzaras, P. Jansohn, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 4634–4649.
- [247] V. R. Choudhary, A. S. Mamman, B. S. Uphade, R. E. Babcock, *ACS Symp. Ser.* **2002**, 809, 224–240.
- [248] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 3934–3939.
- [249] K. Tomishige, *Catal. Today* **2004**, 89, 405–418.
- [250] S. H. Lee, W. Cho, W. S. Ju, B. H. Cho, Y. C. Lee, Y. S. Baek, *Catal. Today* **2003**, 87, 133–137.
- [251] C. Song, W. Pei, S. T. Srimat, J. Zheng, Y. Li, Y. Wang, B. Q. Xu, Q. M. Zhu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 153, 315–322.
- [252] C. Song, W. Pan, *Catal. Today* **2004**, 98, 463–484.
- [253] J. Smit, M. V. S. Annaland, J. A. M. Kuipers, *Chem. Eng. Res. Des.* **2004**, 82, 245–251.
- [254] D. Neumann, M. Kirchoff, G. Vesper, *Catal. Today* **2004**, 98, 565–574.
- [255] T. V. Choudhary, V. R. Choudhary, US7022307, **2006**.
- [256] A. Mitri, D. Neumann, T. Liu, G. Vesper, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 5527–5534.
- [257] Y. Matsuo, Y. Yoshinaga, Y. Sekine, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Today* **2000**, 63, 439–445.
- [258] G. Kolios, J. Frauhammer, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 1505–1510.
- [259] R. Q. Long, A. L. Tonkovich, E. Daymo, B. L. Yang, Y. Yang, F. P. Daly, US Pat. Appl. Publ. 2004229752, **2004**.