



Abschlussbericht zum Forschungsaufenthalt an der Universität Utrecht

3D Transmissionselektronenmikroskopie zur Untersuchung von nanostrukturierten Kern-Schale Katalysatoren für die Fischer-Tropsch Synthese

Angela Straß-Eifert

Institut für Chemieingenieurwesen, Universität Ulm

angela.strass@uni-ulm.de

Aufgrund der Förderung durch ein jährlich vergebenes Stipendium der ProcessNet-Fachgruppe Reaktionstechnik zur Unterstützung des internationalen Austauschs junger WissenschaftlerInnen war es mir möglich, drei Monate an der Universität Utrecht in der Arbeitsgruppe von Prof. Krijn de Jong zu forschen. Ziel war die Untersuchung der Einhüllung der aktiven Cobaltzentren und deren Zugänglichkeit innerhalb der zeolitischen Matrix mittels Elektronentomographie.

Im Zuge der Energiewende ist die Fischer-Tropsch (FT) Synthese eine attraktive Route hochreine und qualitativ hochwertige Treibstoffe aus Kohlenstoffquellen wie Erdgas, Kohle oder Biomasse zu generieren [1]. Bei der sogenannten Tieftemperatursynthese (200-250°C) wird die Reaktion von Cobalt-basierten Materialien katalysiert. Der Kettenwachstumsmechanismus ähnelt einer Polymerisationsreaktion und die erhaltene Produktverteilung folgt der sogenannten Anderson-Schulz-Flory Verteilung, welche die Selektivität für die als Treibstoff geeignete Mitteldestillatfraktion auf einen maximalen Wert von 45% begrenzt [2]. Aufgrund dessen ist für die Produktion von Treibstoffen eine zusätzliche Behandlung des FT Produkts im Steam Cracker notwendig [3,4]. Zur Steigerung der Effizienz und Reduktion der Prozesskosten ermöglicht die Kombination von Zeolithmaterialien und FT-Katalysatoren Reaktionen wie katalytisches Cracken und Isomerisieren von primären FT Produkten. Damit ist eine Verschiebung des Produktspektrums hin zu den erwünschten flüssigen Produkten erzielbar. Neben den in der Literatur bekannten Techniken wie beispielsweise die physikalische Mischung von FT Katalysatoren und Zeolithmaterialien sowie dem Imprägnieren von Zeolith als Träger, fokussiert sich meine Arbeit auf die Herstellung nanostrukturierter, bifunktionaler Kern-Schale Katalysatoren. Diese Materialien bestehen aus in eine zeolitische Matrix (ZSM-5) eingebettete Cobalt Nanopartikel und werden über einen sogenannten Bottom-up-Ansatz synthetisiert. Diese Katalysatoren erlauben die Kombination beider katalytischer Funktionen in einem einzelnen Nanopartikel und bieten auch weitere Vorteile wie eine verbesserte Stabilität der aktiven Partikel gegen Sintern [1]. Erste katalytische Ergebnisse zeigen eine verbesserte Katalysatorstabilität und eine Verschiebung des Produktspektrums hin zu flüssigen Produkten [5]. Das Ziel der Arbeit ist nun die Kontrolle der Materialeigenschaften, um das katalytische Verhalten in der FT Synthese hinsichtlich Reaktionsrate und Produktzusammensetzung gezielt zu beeinflussen. Dazu wurde der schon existierende Bottom-up Ansatz (siehe Abbildung 1) weiterentwickelt, um die Anzahl der aktiven Stellen im Zeolithmaterial sowie die Porenstruktur zu kontrollieren.

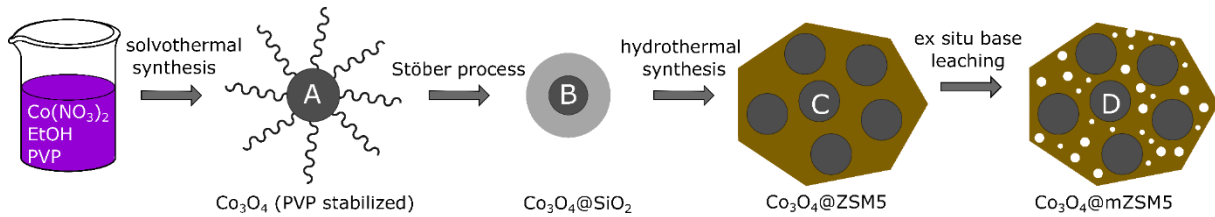


Abbildung 1: Bottom-up Syntheseroute zur Herstellung von Co@HZSM5 Katalysatoren.

Nach Herstellung der Cobaltoxid Partikel über eine Solvothermal Synthese werden diese mittels eines Stöber-Prozesses mit einer mesoporösen Silikaschicht eingehüllt. Im nächsten Schritt wird dieses so hergestellte $\text{Co}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ -Material als Precursor in einer hydrothermalen Synthese eingesetzt und die Silikaschale in einen Zeolithen (ZSM-5) transformiert. Anschließend können zusätzliche Mesoporen durch das Ätzen mit einer Base ins Material eingebracht werden. Die beschriebene Materialsynthese wurde bereits in Ulm durchgeführt und die erhaltenen Katalysatoren mit gängigen Methoden charakterisiert (Vergleiche Abbildung 2), welche dann in Utrecht weiterführend untersucht werden konnten.

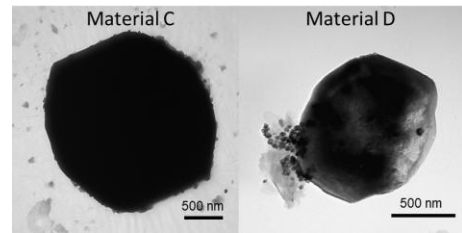


Abbildung 2: TEM Bilder Material C und D

So konnten an einem Transmissionselektronenmikroskop (Talus FEI, siehe Abbildung 3) mit einem speziellen, kippbaren Probenhalter (Abbildung 4) 3D-Aufnahmen der Katalysatormaterialien erstellt werden. Dazu wurde im Bereich von -75° bis $+75^\circ$ alle 2° ein Bild aufgenommen und die so erhaltene Bilderserie anschließend mit der Software IMOD rekonstruiert, welche eine Durchsicht durch den Zeolithkristall entlang der z-Achse liefert. Diese Ergebnisse liefern außergewöhnliche Einblicke in den Einhüllungsgrad und die Zugänglichkeit der Cobalt Partikel sowie die Verknüpfung eines eingeführten Porennetzwerks. Die Einhüllung der Cobalt Nanopartikel in der Zeolithmatrix konnte erstmals bewiesen werden, wobei der Anteil eingehüllter Partikel für größere Kristalle höher ist als für kleinere Kristalle. Weiterhin sind die Cobalt Partikel sehr inhomogen im Kristall verteilt und auch auf der Oberfläche des Zeolithkristalls und in dessen Umgebung zu finden.



Abbildung 3: Talus FEI

Außerdem konnten schichtartige Strukturen in der Umgebung der Kristalle identifiziert werden, die ebenfalls Cobalt Nanopartikel beherbergen. Hier wird vermutet, dass es sich um Schichtsilikate handelt, was mit Hilfe von TEM-EDX Analysen bestätigt werden konnte. Ferner zeigen Materialien, welche einer Basenbehandlung unterzogen wurden, dass einen einzelnen Hohlraum (Durchmesser ca. 200-300 nm) im Inneren des Zeolithkristalls (Abbildung 5), im Gegensatz zu den erwarteten Mesoporen in der Größenordnung < 50 nm. Zudem sind Öffnungen zur Zeolithoberfläche erkennbar, die zu einer verbesserten Zugänglichkeit der Zeolithmatrix beitragen. Es konnte zusätzlich gezeigt werden, dass auch nach der Basenbehandlung Co-Partikel innerhalb des Hohlräum zu finden sind (siehe orange Markierungen Abbildung 5).



Abbildung 4: Probenhalter mit Cu-Grid

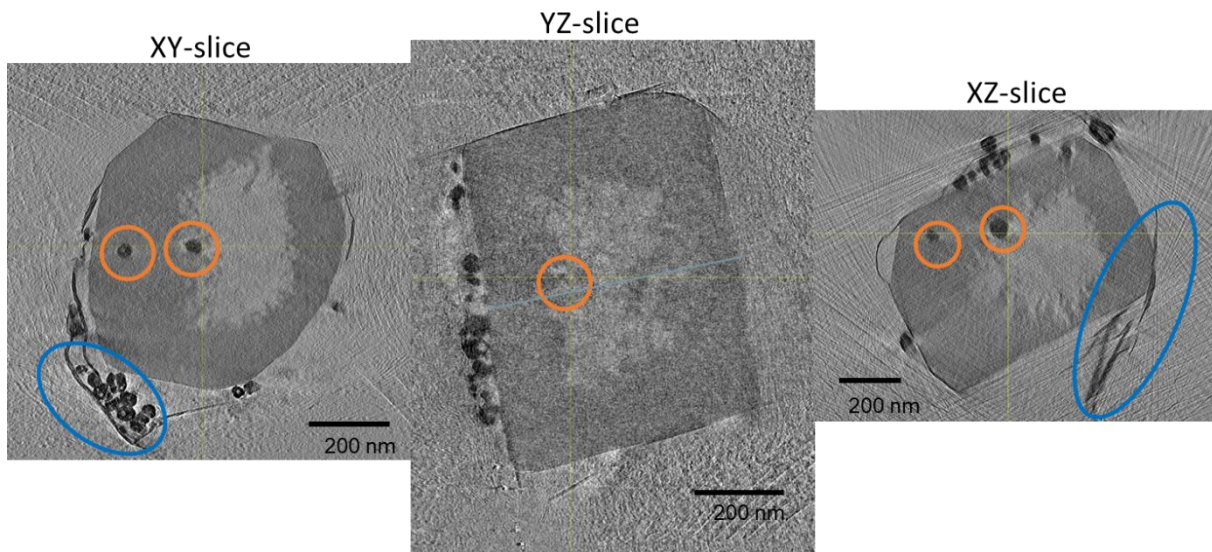


Abbildung 5: Schnitte durch die Mitte eines Zeolithkristalls in unterschiedlichen Ebenen von Material D; Orange: Cobaltpartikel; blau: Schichtartige Strukturen

Außerdem war es mir möglich an einem dort vorhandenen Flowrence System mit 16 Reaktoren ein Fischer-Tropsch Experiment für eine große Anzahl der Katalysatoren durchzuführen und erste Erkenntnisse zu deren katalytischen Aktivität sowie deren Selektivitäten zu gewinnen. Diese ersten Ergebnisse dienen nun als Ausgangspunkt für die Inbetriebnahme der in Ulm gebauten Fischer-Tropsch Anlage und liefern auch wichtige Hinweise für die Verbesserung der Materialsynthese.

Dank der breiten Expertise der Arbeitsgruppe im Bereich Katalysatorsynthese und Charakterisierung sowie heterogenkatalysierter Synthesegasreaktionen und im Speziellen der Fischer-Tropsch-Synthese, konnte ich einen weiteren, wichtigen Pfeiler für meine Dissertation schaffen. Durch die Diskussion mit den verschiedensten Mitgliedern der Gruppe habe eine große Anzahl an neuen Ideen und Anregungen zu meinem Forschungsthema bekommen. Zusätzlich ist eine gemeinsame Publikation mit der Gruppe von Prof. de Jong zu den dort erzielten Forschungsergebnissen in Vorbereitung. Dies bringt einerseits mein Vorhaben einer kumulativen Promotion voran, auf der anderen Seite verknüpft diese die Arbeitsgruppen der Universität Ulm und der Universität Utrecht, was eine solide Grundlage für die zukünftige Zusammenarbeit darstellt. Der Einblick in die Arbeitsgruppe und die dort gesammelten Erfahrung haben meine persönliche Entwicklung weiter vorangetrieben. So konnte ich dort meine Ergebnisse auf Augenhöhe mit exzellenten Wissenschaftlern diskutieren und einen Einblick in die Struktur und Organisation der Gruppe bekommen. Die wöchentlichen Arbeitsgruppentreffen haben mir gezeigt, welche akuten Forschungsthemen im Bereich der heterogenen Katalyse untersucht werden. Außerdem habe ich erfahren, dass ich mich ohne Probleme in eine große und internationale Forschungsgruppe einbringen kann. Dieser Aufenthalt hat mir persönlich eine Vielzahl an wertvollen Einblicken und Erfahrungen gebracht, weshalb ich mich bei der ProcessNet-Fachgruppe für Reaktionstechnik für diese Chance ausdrücklich bedanken wollte.

Literatur

- [1] R. Güttel, T. Turek, Energy Technology 2016, 4, 44. DOI: 10.1002/ente.201500257.
- [2] R. Yang, L. Zhou, J. Gao, X. Hao, B. Wu, Y. Yang and Y. Li, Catal. Today 2017, 298, 77-88. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.05.056.
- [3] X. Sun, S. Sartipi, F. Kapteijn and J. Gascon, New J. Chem., 2016, 40, 4167. DOI: 10.1039/C5NJ02462E.



[4] V. Subramanian, K. Cheng, C. Lancelot, S. Heyte, S. Paul, S. Moldovan, O. Ersen, M. Marinova, V. V. Ordonsky and A. Y. Khodakov, ACS Catal. 2016, 6, 1785–1792. DOI: 10.1021/acscatal.5b01596.

[5] N. Kruse, A. G. Machoke, W. Schwieger and R. Güttel, ChemCatChem 2015, 7, 1018-1022. DOI: 10.1002/cctc.201403004.