

IBU-tec advanced materials AG

Erforschung der Wirkung des
Pulsationsreaktor-Verfahrens
auf die Katalysatoraktivität
einer Modellsubstanz

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 31479-21/2
von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Alexander Conrad

Oktober 2015

Projektkennblatt

der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	31479	Referat	Fördersumme	78.024,00 €
----	--------------	---------	-------------	--------------------

Antragstitel „Erforschung der Wirkung des Pulsationsreaktor-Verfahrens auf die Katalysatoraktivität einer Modellschubstanz“

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
24 Monate	10/2013	09/2015	

Zwischenberichte: alle 6 Monate Kurzbericht

Bewilligungsempfänger IBU-tec advanced materials AG Hainweg 9-11 99425 Weimar	Tel	03643-8649-0
	Fax	03643-905361
	Projektleitung	M. Sc. Alexander Conrad
	Bearbeiter	Dipl.-Ing. (FH) Käthe Buschtöns

Kooperationspartner

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im beantragten Forschungsprojekt sollen die Möglichkeiten zur Generation von nanoskaligem Kobaltoxid mit Dotierung untersucht werden. Zu klären gilt es, ob mit dem Pulsationsreaktor-Verfahren nanoskaliges Kobalt-Oxid erzeugt werden kann und ob eine Dotierung des Kobalt-Oxides mittels dieses Verfahrens möglich ist.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Rohstoffmischungen werden für Versuche am Pulsationsreaktor eingesetzt. Durch Variation der Prozessparameter sollen unterschiedliche Pulver generiert werden. Durch die anschließende analytische Untersuchung der Pulvereigenschaften (Partikelgröße, spezifische Oberfläche, Phasenzusammensetzung usw.) und insbesondere der katalytischen Wirksamkeit sind Abhängigkeiten dieser Stoffeigenschaften von den Rohstoff- und Prozessparametern sowie von der Art und Konzentration der Dotierung zu ermitteln. Ziel ist eine Parametermatrix mit der die Stoffeigenschaften gezielt eingestellt werden können.

Die hergestellten Proben wurden auf Ihre katalytische Wirksamkeit durch Bestimmung der Light-Off-Temperatur und des Umsatzes untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Die angestrebten Zielparameter von $LOT < 200 \text{ °C}$ und $T_{Umax} < 300 \text{ °C}$ konnten durch die im Projekt durchgeführten Variationen von Rohstofflösungen und Anlagenparametern nicht erreicht werden. Jedoch konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Pulver eine verbesserte katalytische Wirkung gegenüber dem Referenzmaterial aufweisen. Dies ist auf die Materialbehandlung im Pulsationsreaktor zurückzuführen.

Zum Zeitpunkt der Antragsstellung im Jahr 2013 gab es eine große Nachfrage für den, im Projekt zu erforschenden, Katalysator auf Kobaltoxid-Basis zur Oxidation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Temperaturen. Im Laufe des Jahres 2014 reduzierte sich der Bedarf des Marktes gegenüber der IBU-tec an einem solchen Katalysator jedoch deutlich, weshalb eine Weiterentwicklung des Kobaltoxids bis zur Marktreife seitens IBU-tec nicht weiter angedacht ist. Dementsprechend bestand für den Aufbau eines Katalysatorreststandes, wie er im Projekt geplant war, kein Bedarf.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Fazit

Die gegenüber dem Referenzmaterial erreichte Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Modellsubstanz Kobaltoxid ist somit auf die Rohstoffauswahl und die Materialbehandlung in der pulsierenden Flamme zurückzuführen.

Inhalt

Inhalt	3
Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen	4
Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen	5
Zusammenfassung	6
Einleitung	7
Hauptteil.....	11
1. Arbeitspaket 1: Herstellung und Charakterisierung von Modellschubstanzen auf Basis von Co-Oxid mit Dotierung von Zink	11
1.1. Testen der grundlegenden Versuchsparmeter.....	11
1.2. Variation der Prozessparameter im Pulsationsreaktor	14
1.3. Dotierung des Kobaltoxids mit Zinkoxid.....	15
1.4. Testen der katalytischen Wirkung.....	16
2. Arbeitspaket 2: Herstellung und Charakterisierung von Modellschubstanzen auf Basis von Kobaltoxid mit Dotierung von Cer	24
2.1. Dotierung des Kobaltoxids mit Ceroxid.....	24
2.2. Analyse der katalytischen Wirkung	27
2.3. Vergleich zwischen Zink- und Cer-Dotierung.....	28
3. Arbeitspaket 3: Aufbau einer Messvorrichtung zur Messung der katalytischen Aktivität von Pulvern	29
Fazit.....	30
Literaturverzeichnis.....	31

Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

Abbildung 1 Zugesetzter Reaktionsraum bei zu hoch gewählter Rohstoffkonzentration.	12
Abbildung 2 Schematischer Aufbau der Testapparatur am Institut für technische Chemie in Leipzig.	16
Abbildung 3 Temperaturprofil bei der Ermittlung der katalytischen Wirkung.	17
Abbildung 4 LOT und T_{Umax} der Zink-dotierten Kobaltoxidproben.	18
Abbildung 5 Röntgendiffraktogramm der undotierten Kobaltoxidprobe VP14.	19
Abbildung 6 Röntgendiffraktogramm der Kobaltoxidprobe VP17 mit 0,8 at.% Zn.	20
Abbildung 7 REM - Aufnahme von VP14 (0,00 at.% Zn).	20
Abbildung 8 REM - Aufnahme von VP17 (0,80 at.% Zn).	21
Abbildung 9 REM - Übersichtsaufnahme von VP10.	22
Abbildung 10 REM - Aufnahme von VP10 bei 7.000-facher Vergrößerung.	23
Abbildung 11 REM - Aufnahme von VP10 bei 80.000-facher Vergrößerung.	23
Abbildung 12 BET und Restnitrat in Abhängigkeit des Cer-Gehalts in der Ausgangslösung.	25
Abbildung 13 Röntgendiffraktogramm der Cer-dotierten Kobaltoxidprobe VP23.	25
Abbildung 14 REM - Aufnahme von VP23 (0,80 at.% Ce).	26
Tabelle 1 Zielparameter des Forschungsprojektes.	9
Tabelle 2 Variation der Rohstofflösung.	11
Tabelle 3 Variation der Aufgabemenge.	13
Tabelle 4 Produktdaten von undotiertem Material bei 500°C/lang und 600°C/kurz.	14
Tabelle 5 Produkteigenschaften mit Zinkdotierung bei unterschiedlichen Temperaturen/Verweilzeiten.	15
Tabelle 6 Katalytische Wirkung der Kobaltoxidproben.	18
Tabelle 7 Spezifische Oberfläche und Nitrat-Restgehalt bei unterschiedlichen Cer- Dotierungsmengen.	24
Tabelle 8 Katalytische Wirksamkeit der Cer-dotierten Kobaltoxidproben.	27
Tabelle 9 Vergleich von Zink- und Cer-Dotierung bezüglich spezifischer Oberfläche und Restnitratmenge.	28
Tabelle 10 Vergleich von Zink- und Cer-Dotierung bezüglich LOT und T_{Umax}	28

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

AP	Arbeitspaket
DeNOx	Rauchgasentstickung
GHSV.....	gas hourly space velocity
IBU-tec.....	IBU-tec advanced materials AG
IR	infrarot
LOT	Light-Off-Temperatur
PR.....	Pulsationsreaktor
REM.....	Rasterelektronenmikroskop
T _{Umax}	Temperatur des maximalen Umsatzes
VP	Versuchspunkt
VWZ.....	Verweilzeit
XRD	Röntgendiffraktometrie

Zusammenfassung

Das Projekt sollte den Einfluss des Pulsationsreaktor-Verfahrens auf die katalytische Modellspezies Kobaltoxid zeigen. Zu diesem Zweck wurden in zwei Arbeitspaketen unterschiedliche Parameter verändert und anschließend die katalytische Wirkung der hergestellten Pulver durch die Universität Leipzig bestimmt.

Im ersten Teil des Projekts wurden zunächst Pulver ohne Dotierung hergestellt, dabei ging es darum, die Verarbeitbarkeit des Materials zu testen und verschiedene Rohstoffkonzentrationen des Ausgangsmaterials zu verwenden.

Nachdem die grundlegenden Prozessparameter abgesteckt waren, wurde das Kobaltoxid durch die Zugabe von Zinknitrat in die Ausgangslösung mit Zinkoxid dotiert. Durch den Einsatz von Zink sollten LOT und $T_{U_{max}}$ verringert werden, was in einer ersten Testreihe gelang, aber in einem Reproduktionsversuch nicht bestätigt werden konnte. Allerdings kam es bei der ersten Produktion neben der Verringerung von LOT und $T_{U_{max}}$ gleichzeitig auch zum Herabsetzen des maximalen Umsatzes von ursprünglich 100 % auf ca. 90 %, womit im industriellen Einsatz die positiven Effekte durch einen höheren Materialeinsatz ausgeglichen werden müssten.

In einem zweiten Arbeitspaket sollten die besten Versuchsparameter aus AP 1 mit Cer-dotiertem Material durchlaufen werden. Die anschließende Messung der katalytischen Eigenschaften durch die Universität Leipzig zeigte keine Verbesserung von LOT und $T_{U_{max}}$ durch die Zugabe von Ceroxid. Im Gegenteil, es lässt sich ein leicht negativer Trend mit steigendem Ceroxid-Gehalt feststellen.

Aufgrund von wirtschaftlichen Veränderungen während der Projektlaufzeit wurde vom Aufbau eines Katalysatorteststandes, wie er in einem dritten Arbeitspaket vorgesehen war, Abstand genommen, da eine Weiterentwicklung des Kobaltoxids bis zur Marktreife seitens der IBU-tec advanced materials AG nicht mehr angedacht ist.

Einleitung

Katalysatoren spielen bei der Abluftreinigung eine zunehmende Rolle, insbesondere bei der selektiven Gasreinigung und wenn relativ geringe Schadstoffkonzentrationen in großen Volumenströmen vorhanden sind. Hier gibt es kaum Alternativen zur katalytischen Reinigung.

Viele Forschungsaktivitäten beschäftigen sich entsprechend mit der Entwicklung und Erforschung von Katalysatoren zur Abgasreinigung, zumeist mit dem Fokus auf eine höhere Effizienz und geringeren Herstellungskosten. Jedoch besteht noch immer erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf in diesem Bereich, da die Anwendungen sehr vielfältig und entsprechend unterschiedliche Katalysatortypen erforderlich sind.

Ziel des Forschungsprojektes war die Erforschung eines Katalysatortyps zur Abgasreinigung, welcher eine bessere Performance als bisher vorhandene Katalysatoren in diesem Bereich aufweist. Durch die angestrebte Performanceverbesserung sollte eine Umweltentlastung, wie folgt, resultieren:

- Arbeitet der Katalysator effektiv bei einer niedrigeren Arbeitstemperatur, muss das Abgas mit geringerem Energieeinsatz aufgeheizt werden. Der dadurch eingesparte energetische Aufwand leistet einen aktiven Beitrag zur Umwelt- und Ressourcenschonung.

Beispielhaft ergibt sich eine Energieeinsparung bei Abgasreinigungsanlagen in der kunststoffverarbeitenden Industrie beim Laserschneiden oder Laserperforieren (dabei entstehen gasförmige organische Substanzen, die dann durch den Katalysator abgebaut werden) gegenüber dem Stand der Technik wie folgt:

Muss der Volumenstrom von 2000 m³/h (1 bar) lediglich auf 250 °C statt bisher auf 400 °C erwärmt werden, reduziert sich die benötigte Energiemenge um 60 kW/h. In diesem Bereich existieren unzählige Anlagen mit entsprechendem Einsparungspotential. Zudem ist der Einsatz bei zahlreichen weiteren ähnlichen Anwendungen möglich.

- Durch einen höheren Reaktionsumsatz kann ein besserer Reinigungseffekt, also eine niedrigere Restkonzentration im Abgas erreicht werden. Ziel des Projektes ist es, zukünftig ein katalytisches Material bereitzustellen, welches nicht nur die bisherigen (gesetzlichen) Reinigungsanforderungen erfüllt, sondern diese deutlich übertrifft. Ist ein solches Material technisch verfügbar, können gesetzliche Vorschriften angepasst werden, um diese Möglichkeit verbindlich vorzuschreiben. Daraus ergibt sich ein möglicher Multiplikationseffekt.

- Bei gleichbleibender Reinigungsanforderung bedeutet eine höhere Effizienz des Katalysators eine geringere erforderliche Einsatzmenge. Dadurch werden nicht nur wertvolle Rohstoffressourcen geschont, sondern die apparativen Reinigungsanlagen können im Vergleich zum Stand der Technik kleiner dimensioniert werden. Damit reduzieren sich die Kosten für die Abgasreinigung und es wird weniger Material verwendet.

Katalytische Materialien zur Reinigung von Abgasen, wie hier für Kobaltoxid vorgesehen, sind am Markt verfügbar. Derartige katalytische Materialien basieren typischerweise auf Edelmetallen oder Kobaltoxid. Edelmetall-Katalysatoren weisen niedrige LOT im Bereich von 240 – 350 °C auf, sind jedoch relativ teuer und werden beispielsweise durch Schwefel vergiftet. Die aktuell am Markt verfügbaren Kobaltoxid-Katalysatoren sind kostengünstiger und werden nicht vergiftet, zeigen jedoch eine deutlich höhere LOT im Bereich 400 – 450 °C. Eine höhere Umsatz- und damit gleichbedeutend höhere Arbeitstemperatur erfordert das kostenintensive Aufheizen des Abgasstromes und damit erheblich höhere Betriebskosten, neben der damit verbundenen Umweltbelastung durch höheren Energieverbrauch.

Bekannt ist, dass durch die Reduzierung der Partikelgröße des Kobaltoxides (also der Erhöhung der spezifischen Oberfläche) eine *Maximale Umsatztemperatur* von 200 °C und eine verbesserte katalytische Aktivität erreicht werden kann, wobei die durch diese Temperaturreduzierung erreichbare Energieeinsparung beträchtlich ist. Die Herstellung von nanokristallinem Kobaltoxid für katalytische Anwendungen ist dabei ebenfalls schon seit mehreren Jahren im Labormaßstab möglich und erforscht [Sol07] [Liu09] [Ing11].

Eine weitere Verbesserung der Aktivität von Kobalt-basierten Katalysatoren kann durch eine Dotierung mit verschiedenen Dotierungselementen erreicht werden. Neben vielen anderen Dotierungselementen wurde bei Zinkoxid und Ceroxid eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität festgestellt und beschrieben [Mok02] [Lio08].

Die Reaktionsmechanismen bei der Abluftreinigung entsprechen der heterogenen Katalyse und sind damit im Stand der Technik allgemein bekannt. Hierbei liegt der Katalysator in einer anderen Form als die Reaktanten (z.B. Gas, Flüssigkeit) vor. Bei der heterogenen Katalyse wird die Aktivität des Katalysators maßgeblich durch die Größe der aktiven Oberfläche beeinflusst.

Die in diesem Projekt vorgesehene Modellsubstanz Kobaltoxid eignet sich zunächst primär zur Reinigung von Abgasen wie dargestellt. Durch das Projekt sollte insbesondere ein erheblicher

Know-how-Zuwachs für die IBU-tec durch die gewählte Modellsubstanz resultieren, der es ermöglicht, die gewonnenen Erkenntnisse auch auf andere katalytische Materialien zu übertragen. Mit den Erkenntnissen sollten im Anschluss an das Projekt neben Kobaltoxid weitere katalytische Materialien entwickelt werden, wobei IBU-tec besonders im Bereich der katalytischen Materialien für die chemische Synthese, also zum Einsatz von Stoffwandlungsprozessen einen außerordentlich interessanten Zielmarkt für sich eruiert hatte. IBU-tec versprach sich aus dem Projekt ein Multiplikationseffekt in einen weiteren katalytischen Zielmarkt, den der chemischen Synthese.

Im Rahmen des Projektes sollte die Performance des Kobaltoxids maßgeblich gesteigert werden. Wesentliche Zielrichtung waren das Absenken der Arbeitstemperatur und die Steigerung der katalytischen Aktivität. Die Zielparameter sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1 Zielparameter des Forschungsprojektes

	Materialbasis	Light-off Temperature	Maximale Umsatz- temperatur	Maximaler Umsatz
		[°C]	[°C]	[%]
Versuchsmuster IBU-tec (Vorversuch)	Kobaltoxid	250	360	100
Zielparameter	Kobaltoxid mit/ohne Dotierung	< 200	< 300	100

Im 1. Arbeitspaket (AP) sollte erste Einflussparameter der Modellsubstanz Co-Oxid mit Dotierungselement Zink untersucht werden.

- Dazu sollten in einer ersten Serie Kobaltoxid-Versuchsmaterialien (mit fester Dotierungskonzentration von ZnO) mit unterschiedlicher Partikelgröße erzeugt werden.
 - Die unterschiedlichen Muster waren zum einen durch Variation in der Rohstoffmischung (z.B. Art der Rohstoffkomponenten) zu erzeugen. Die Art der Rohstoffe beeinflusst dabei erfahrungsgemäß signifikant die resultierenden Partikeleigenschaften.

- Zum anderen sollten die unterschiedlichen Muster durch Variation der Prozessparameter (z.B. Verweilzeit, Prozesstemperatur) generiert werden. Erfahrungsgemäß beeinflusst die Prozesstemperatur die resultierende spezifische Oberfläche stark.
 - Ziel war eine Bandbreite von Pulvern mit gleicher Dotierung vom nanoskaligen Bereich bis in den Submikrobereich. Die spezifische Oberfläche sollte von 2 m²/g bis 100 m²/g variiert werden.
 - Darauf aufbauend wurde die Konzentration des Dotierungsmittels variiert, um Abhängigkeiten dieses Einflussparameters zu ermitteln.
- Anhand von analytischen Untersuchungen und Aktivitätsmessungen sind Abhängigkeiten zwischen den eingesetzten Rohstoffkomponenten, den verwendeten Prozessparametern, der Dotierungskonzentration und den resultierenden Stoffeigenschaften, insbesondere den katalytischen Eigenschaften ermittelt worden.

Auf der Basis der Versuchsergebnisse sollte im 2. Arbeitspaket (AP) beispielhaft die Wirkung von Cer als eine zweite Dotierungssubstanz auf die katalytische Wirksamkeit untersucht werden.

- Durch eine laborative Entwicklung wurden der Rohstoffmischung entsprechend unterschiedliche Dotierungskonzentrationen von Cer zugegeben und daraus eine Rohstoffmischung hergestellt.
- Das Versuchsfeld der möglichen Prozessparameter wurde dabei durch Ergebnisse aus dem 1. AP eingeschränkt.
- An den erzeugten Mustern erfolgt erneut die Bestimmung der Eigenschaftsparameter und der katalytischen Aktivität.

Im 3. Arbeitspaket (AP) wollte IBU-tec die Messmethodik zur Bestimmung der katalytischen Aktivität im Haus implementieren. Aufgrund von deutlich verringerter Marktnachfrage gegenüber der IBU-tec wurde die Entwicklung eines Kobaltoxid-Katalysators bis zur Marktreife nicht mehr angedacht. Deshalb gibt es für den Aufbau eines Katalysator-Teststandes, wie er im Projekt ursprünglich geplant war, keinen Bedarf.

Hauptteil

1. Arbeitspaket 1: Herstellung und Charakterisierung von Modellsubstanzen auf Basis von Co-Oxid mit Dotierung von Zink

1.1. Testen der grundlegenden Versuchsparameter

Die katalytische Aktivität von Materialien ist typischerweise von einer Vielzahl von Parametern abhängig. Signifikante Einflussgrößen sind die Art und Größe der Oberfläche sowie der strukturelle Aufbau (Grad der Kristallinität, Fehlorderungen, Amorphizität etc.) des Materials. Folglich sollten im ersten Arbeitspaket diese Einflussparameter intensiv an der Modellsubstanz Kobaltoxid mit dem Dotierungselement Zink untersucht werden.

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Pulvern im PR können Rohstofflösungen, Suspensionen oder Feuchtpulver eingesetzt werden, wobei die Zusammensetzung der Rohstoffe einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der erzeugten Pulver hat. Da im weiteren Projektverlauf das Kobaltoxid noch mit Zinkoxid bzw. Ceroxid dotiert werden sollte, wurde eine Lösung als Ausgangsmaterial für die Materialherstellung ausgewählt. Der Vorteil von Lösungen ist deren homogene Verteilung der gelösten Elemente, welche die Grundlage für die gleichmäßige Verteilung der Dotierungselemente im Produkt darstellt. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit in Wasser wurde Kobaltnitrat als Rohstoff eingesetzt.

Aus diesem Grund wurde im ersten Schritt die Konzentration des Kobaltnitrats in der Rohstofflösung entsprechend Tabelle 2 variiert. Die Temperatur wurde bei 500 °C bei einer Aufgabemenge von 7,2 l/h konstant gehalten.

Tabelle 2 Variation der Rohstofflösung.

Versuchspunkt	C1	C11	C15
c [kg _{Kobaltnitrat} /kg _{Wasser}]	0,4	0,8	1,2
BET [m ² /g]	42	41	35
Restnitrat [%]	1,2	1,4	n.b.

Es ist zu erkennen, dass bei der geringsten Kobalt-Konzentration in der Ausgangslösung die größte spezifische Oberfläche generiert werden konnte. Aus diesem Grund wurden die weiteren Versuche mit einer Konzentration von 0,4 kg_{Kobaltnitrat} / kg_{Wasser} durchgeführt.

Eine weitere Verringerung des Kobalts wurde nicht vorgenommen, da die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ansonsten leiden würde und dies von Anfang an betrachtet werden muss. Denn eine geringe Kobalt-Konzentration hätte zwei Folgen auf den Prozess. Erstens entsteht bei

gleichem Durchsatz eine geringere Produktmenge, da weniger Kobaltnitrat in Kobaltoxid umgesetzt werden kann, und zweitens muss mehr Wasser verdampft werden. Das Verdampfen des zusätzlichen Wassers würde die Energiemenge erhöhen, welche für den gesamten Prozess benötigt wird und dadurch müsste die Brennerleistung im PR erhöht werden, um das gleiche Ergebnis zu erzielen.

Das Erhöhen der Kobalt-Konzentration auf $1,2 \text{ kg} / \text{kg}_{\text{Wasser}}$ führte zu einer hohen Ausbeute, allerdings war diese so hoch, dass das Produkt nicht schnell genug aus dem Reaktionsraum abtransportiert werden konnte und es zu einem Zusetzen des Rohres kam, wie es in Abbildung 1 dargestellt ist. In diesem Fall musste der Prozess abgebrochen und die Anlage gereinigt werden, was aufgrund der Toxizität des Kobaltoxids nur im Vollschutz möglich und entsprechend aufwendig ist.



Abbildung 1 Zugesehter Reaktionsraum bei zu hoch gewählter Rohstoffkonzentration.

Ähnliches Verhalten zeigte sich erwartungsgemäß auch bei einer Erhöhung der Aufgabemenge auf $10 \text{ l} / \text{h}$. Auch hier bildete sich zu viel Produkt für das schmale Reaktionsrohr, woraufhin ein Rohr mit einem größeren Querschnitt verwendet wurde, um bei den nachfolgenden Versuchen ein „Verstopfen“ des Reaktionsraumes zu verhindern. Gleichzeitig konnte man sich dem Maßstab der Produktionsanlagen der IBU-tec annähern und

die Versuche näher an möglichen Produktionsbedingungen im industriellen Maßstab durchführen.

Durch die Umbaumaßnahme konnten problemlos Durchsatzmenge von bis zu 30 l/h, bei sonst gleich bleibenden Produktionsbedingungen, im Pulsationsreaktor realisiert werden. Dabei kam es auch nicht mehr zum Absetzen des Materials an den Wänden des Reaktionsraums. Die Vergrößerung des Rohrquerschnitts hatte allerdings auch zur Folge, dass sich die Gasgeschwindigkeit innerhalb der Anlage verringerte. Diese führte zu einer höheren Verweilzeit des Materials in der heißen Zone (dem Reaktionsraum) und somit zu niedrigeren Restnitratwerten im Produkt (siehe *Tabelle 3*).

Tabelle 3 Variation der Aufgabemenge.

Versuchspunkt	VP6	VP1	VP3	VP7
Aufgabemenge [l/h]	5	10	20	30
BET [m ² /g]	25	25	28	25
Restnitrat [%]	0,55	0,53	0,66	0,56

Der geringere Wert an Restnitrat gegenüber den Werten aus *Tabelle 2* lässt sich auf die verlängerte Materialverweilzeit im PR zurückführen. Der größere Reaktionsraum ermöglicht mehr Zeit für die Zersetzung der Nitrate. Die entstehenden Stickoxide müssen anschließend in DeNOx-Anlagen abgebaut werden. Für die spätere Anwendung ist ein niedriger Wert an Restnitraten von Vorteil, da diese sonst im Einsatz möglicherweise als Stickoxide freigesetzt werden würden.

Des Weiteren fällt in *Tabelle 3* auf, dass weder die Restnitrat-Konzentration im Produkt noch die erzeugte spezifische Oberfläche durch die Aufgabemenge beeinflusst werden, was in Hinblick auf die Prozessstabilität im späteren Produktionsmaßstab von Vorteil ist. Für die weiteren Versuche im Rahmen des Projektes wurde eine Aufgabemenge von 10 l/h festgelegt.

Die spezifische Oberfläche des Kobaltoxids verringerte sich deutlich von ca. 40 m²/g im schmalen Reaktionsrohr auf 25 m²/g im umgebauten PR. Dies kann durch Sintererscheinungen erklärt werden, welche auftreten, wenn das Produkt für längere Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Triebkraft für das Sintern ist das Bestreben des Materials seine Oberfläche zu verringern. Aus der Theorie ist bekannt, dass sich die geringere Oberfläche negativ auf die katalytische Wirkung des Kobaltoxids auswirken muss, allerdings wurde auch hier wieder die Wirtschaftlichkeit betrachtet. Aus diesem Grund wurden, auf Basis der besseren Verarbeitbarkeit, weitere Versuche mit dem großen Reaktionsraum-Querschnitt durchgeführt.

1.2. Variation der Prozessparameter im Pulsationsreaktor

Während im ersten Teil von AP 1 die Herstellbarkeit bzw. Verarbeitbarkeit des Materials im Vordergrund stand, sollten im zweiten Teil des ersten Arbeitspaktes die Prozessbedingungen Temperatur und Verweilzeit variiert werden, um eine Verbesserung der Eigenschaften realisieren zu können.

Bei der kurzen Verweilzeit wurde lediglich die Temperatur von 600 °C getestet, da hier die erwartete Verbesserung der Eigenschaften am größten erschien. Durch die gegenüber der langen Verweilzeit um 100 °C erhöhte Temperatur, kommt es zu einem beschleunigten Umsatz der Ausgangsstoffe, wodurch die kürzere Verweilzeit ausgeglichen werden sollte. Geringere Temperaturen führen zu einer unvollständigen Zersetzung der Nitrats, während eine Erhöhung der Temperatur zu einer Vergrößerung der Partikel durch Versintern und somit zur Herabsetzung der spezifischen Oberfläche führen würde. Durch die Versuche bei erhöhter Temperatur und geringerer Verweilzeit sollte geklärt werden, welcher Effekt sich stärker auf die spezifische Oberfläche auswirkt, entweder die schnellere Vergrößerung durch das Sintern (→ kleine Oberfläche) oder die kürzere Zeit zum Versintern (→ größere Oberfläche). Die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 Produktdaten von undotiertem Material bei 500°C/lang und 600°C/kurz.

Konzentration an Zn [at.%]	500 °C / lange Verweilzeit		600 °C / kurze Verweilzeit	
	BET [m ² /g]	Restnitrat [%]	BET [m ² /g]	Restnitrat [%]
0,0	31	0,72	22	0,38

Bei der höheren Temperatur/ niedrigeren Verweilzeit konnte Material mit einer geringeren spezifischen Oberfläche hergestellt werden. Gleichzeitig lag der Restnitratgehalt des feineren Pulvers um ca. 0,4 % niedriger.

1.3. Dotierung des Kobaltoxids mit Zinkoxid

Im letzten Teil des ersten Arbeitspaketes sollte eine Dotierung des Kobaltoxids mit Zinkoxid erfolgen, um damit die katalytische Wirkung des Produkts zu erhöhen.

Da man zu Beginn der Untersuchungen auf Kobaltnitrat als Rohstoff zurückgegriffen hatte, wurde in Form von Zinknitrat zugesetzt. Aufgrund der guten Löslichkeit der Rohstoffe konnten Lösungen mit 0,15 at.%, 0,35 at.%, 0,50 at.% und 0,80 at.% ohne Probleme hergestellt werden. Alle Lösungen wurden sowohl bei 500 °C und langer Verweilzeit sowie 600 °C und kurzer Verweilzeit im PR verarbeitet, ohne dass es bei der Produktion zu Komplikationen kam. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 Produkteigenschaften mit Zinkdotierung bei unterschiedlichen Temperaturen/Verweilzeiten.

Konzentration an Zn [at.%]	500 °C / lange Verweilzeit		600 °C / kurze Verweilzeit	
	BET [m ² /g]	Restnitrat [%]	BET [m ² /g]	Restnitrat [%]
0,0	31	0,72	22	0,38
0,15	32	0,76	-	-
0,35	31	0,84	-	-
0,50	33	0,92	27	0,52
0,80	38	1,05	29	0,58

Der Trend, der sich in Tabelle 4 angedeutet hatte, wird in Tabelle 5 bestätigt. Auch nach der Dotierung mit Zinkoxid verringert sich die spezifische Oberfläche bei einer Temperatursteigerung von 100 °C trotz einer Verringerung der Verweilzeit im PR. Es konnte damit gezeigt werden, dass die Temperaturerhöhung um 100 °C einen größeren Einfluss hat, als der Umbau der Anlage von der langen auf die kurze Verweilzeit.

Der steigende Anteil von Nitratresten im Produkt bei steigender Dotierungsmenge lässt sich durch die Rohstoffauswahl begründen. Durch die Zugabe von Zinknitrat befinden sich mehr Nitrat-Ionen in der Ausgangslösung als bei dem undotiertem Material.

Des Weiteren kann man zumindest bei höheren Zink-Konzentrationen einen Anstieg der spezifischen Oberfläche beobachten. Bei Konzentrationen < 0,50 at.% liegen die Unterschiede in der Größenordnung des Messfehlers von +/- 2 m²/g.

1.4. Testen der katalytischen Wirkung

Die im Pulsationsreaktor hergestellten Kobaltoxid-Pulver wurden am Institut für Technische Chemie an der Universität in Leipzig auf ihre katalytische Wirkung analysiert. Die Analyse erfolgte nach folgendem Schema:

Jeweils 400 mg des katalytischen Materials werden in einem Ofenraum (Reaktor) mit einer Mischung aus synthetischer Luft und 2000 ppm C_3H_8 bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV; gas hourly space velocity; Quotient aus Gasvolumenstrom und Katalysatorvolumen) von 24.000 h^{-1} in einer Messapparatur überströmt. Die Konzentration des Propan wird mit 2000 ppm so gewählt, dass der Konzentrationsverlauf während des Versuchs mit IR überwacht werden kann. Der Gasstrom hinter dem Reaktionsraum (Abgas) wird analysiert. Siehe dazu *Abbildung 2*. Schrittweise wird die Ofentemperatur von Raumtemperatur auf maximal 500 °C aufgeheizt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt (siehe Temperaturkurve in *Abbildung 3*). Die Analyse des Abgases erfolgt dabei kontinuierlich.

Anmerkungen:

Zur Bestimmung der katalytischen Parameter existieren unterschiedliche Messmethoden und entsprechende Versuchsaufbauten. So werden beispielsweise verschiedene Versuchsgase mit unterschiedlichen Volumenströmen (GHSV) eingesetzt. Der verwendete Volumenstrom ist im Vergleich zu anderen Meßmethoden sehr hoch. Durch den höheren Volumenstrom (GHSV) resultieren ein geringerer Reaktionsumsatz und eine höhere *Maximale Umsatztemperatur*.

Eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus unterschiedlichen Messmethoden ist schwierig und im Einzelfall genau zu prüfen. Sicher vergleichbar sind Ergebnisse aus einer Testapparatur.

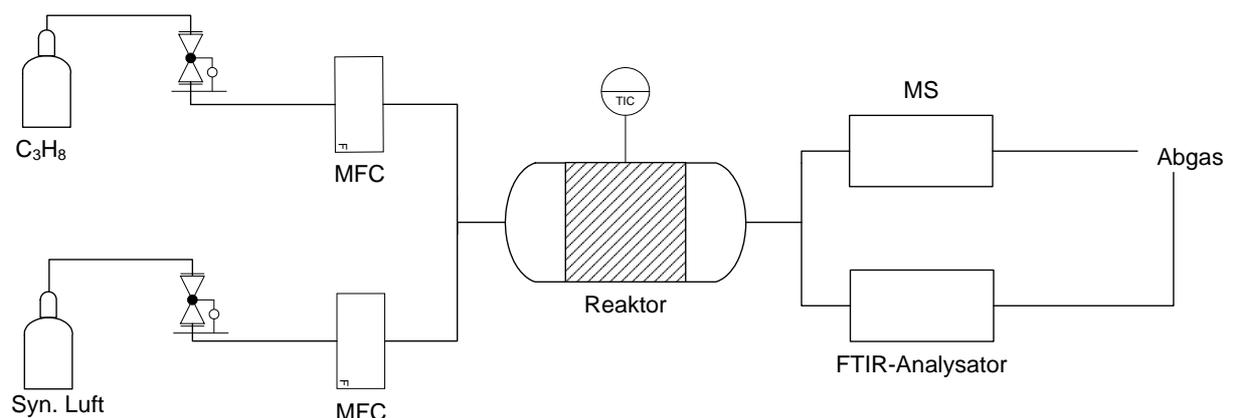


Abbildung 2 Schematischer Aufbau der Testapparatur am Institut für technische Chemie in Leipzig.

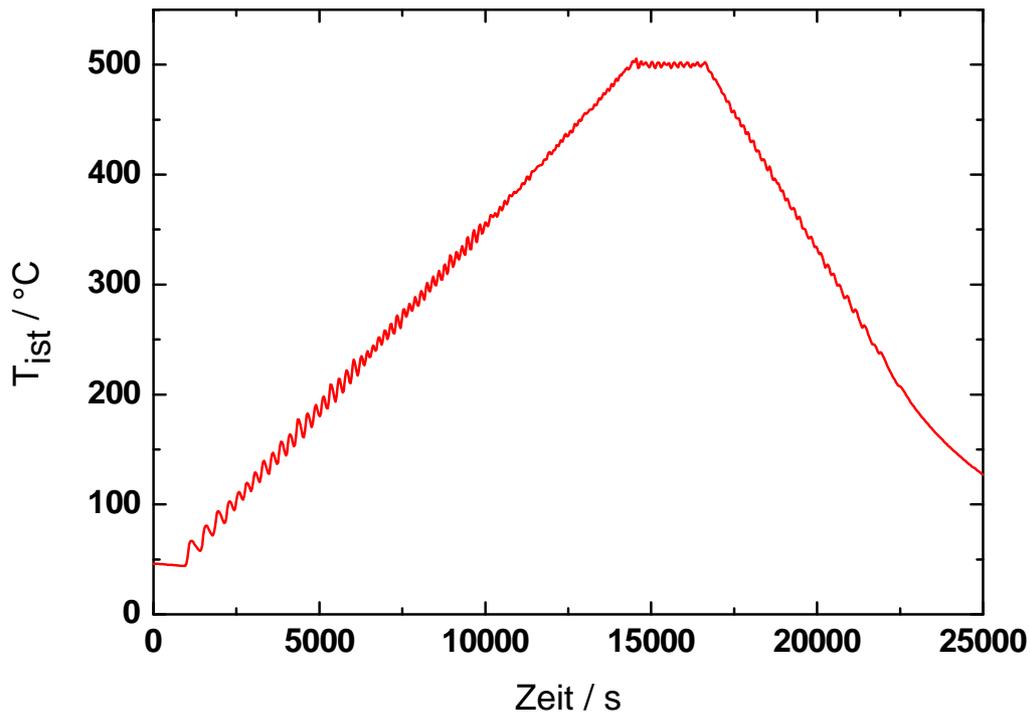


Abbildung 3 Temperaturprofil bei der Ermittlung der katalytischen Wirkung.

LOT und die $T_{U_{max}}$ wurden sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen bestimmt. In den nachfolgenden Tabellen sind jedoch, falls nicht gesondert bezeichnet, nur die Werte aus der Abkühlkurve angegeben, da der Temperaturwert beim Abkühlen weniger als beim Aufheizen schwankt.

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen zur katalytischen Wirkung der Kobaltoxidproben. Bei den Versuchen VP18 und VP19 handelt es sich um Reproduktionsversuchen der Versuche VP 10 und VP 13, die im Rahmen von AP 2 durchgeführt wurden, aber bereits hier Erwähnung finden sollen.

Allgemein lässt sich festhalten, dass die Proben welche bei 600 °C hergestellt wurden eine erhöhte Light-Off-Temperatur aufweisen und auch die Temperatur des maximalen Umsatzes höher liegt als bei den Proben gleicher Zusammensetzung, die bei lediglich 500 °C produziert wurden. Besonders auffällig sind die hohen Werte bei 0,80 at.% Zink-Dotierung bei 600 °C und kurzer Verweilzeit die mit einer LOT = 299 °C und einer maximalen Umsatztemperatur $T_{U_{max}} = 498$ °C deutlich über den anderen Werten liegt.

Tabelle 6 Katalytische Wirkung der Kobaltoxidproben.

Versuchspunkt	Temperatur [°C]	Zn-Dotierung [at.%]	LOT [°C]	Max. Umsatz	T _{Umax} [°C]
VP10	500 / lang	0,00	250	100 %	361
VP11	500 / lang	0,15	242	100 %	320
VP12	500 / lang	0,35	240	89 %	313
VP13	500 / lang	0,50	229	85 %	313
VP14	500 / lang	0,80	262	100 %	347
VP15	600 / kurz	0,00	266	100 %	392
VP16	600 / kurz	0,50	263	100 %	385
VP17	600 / kurz	0,80	299	100 %	498
VP18	500 / lang	0,00	263	100 %	328
VP19	500 / lang	0,50	262	100 %	344

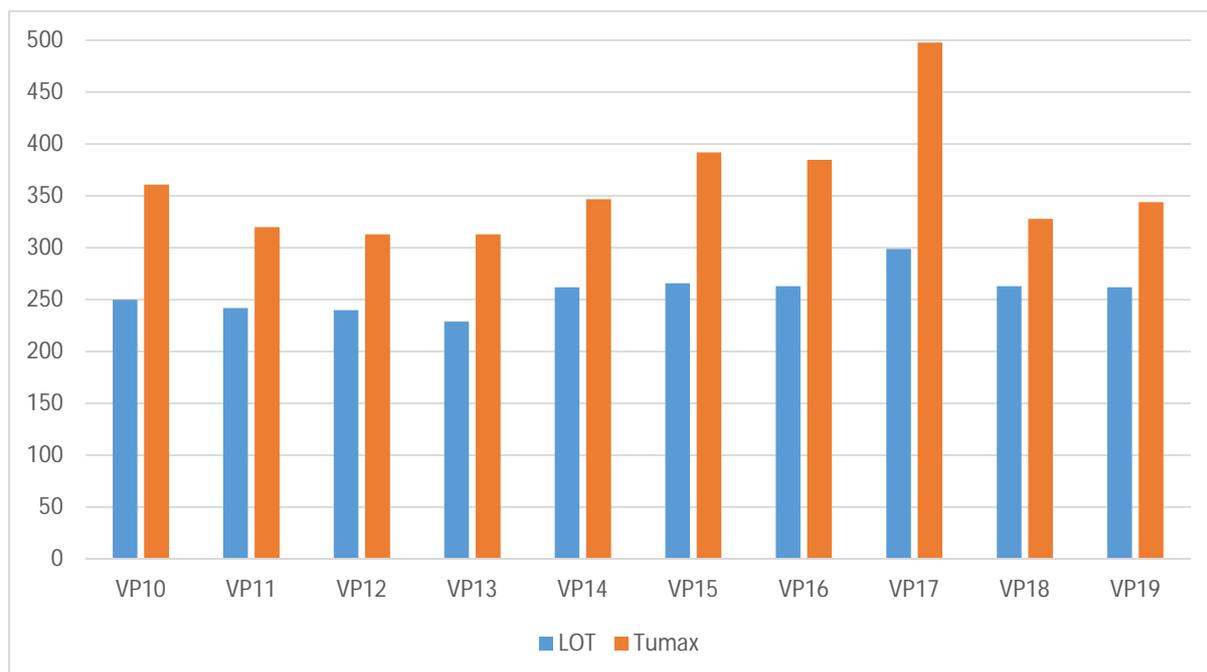


Abbildung 4 LOT und T_{Umax} der Zink-dotierten Kobaltoxidproben.

Da auch die Werte bei 500 °C und langer Verweilzeit über den Werten geringerer Dotierungsmengen liegen, lässt sich vermuten, dass hier die Dotierungsmenge zu hoch gewählt wurde und sich dadurch zum Teil eine Fremdphase aus Zinkoxid gebildet haben könnte, was zu keiner Dotierung des Kobaltoxids führt. Entsprechend wurde die Kristallstruktur

mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5 und Abbildung 6 zu sehen. Entgegen den Erwartungen ist keine Fremdphase trotz hoher Dotiermenge zu erkennen, denn es kommt nicht zur Ausbildung neuer Peaklagen im untersuchten Winkelbereich.

Daraufhin wurden die Proben VP 14 und VP 17 mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht, um eventuell aufgrund der Morphologie der erzeugten Pulver Rückschlüsse auf die unterschiedlichen katalytischen Wirkungen ziehen zu können. In Abbildung 7 und Abbildung 8 sind neben den weitestgehend sphärischen Agglomeraten von Kobaltoxidpartikeln auch Hohlkugeln zu beobachten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Kugeln und Hohlkugeln unregelmäßig geformt ist, was die hohe spezifische Oberfläche erklärt. Allerdings sind auch hier keine Unterschiede in den Proben VP14 und VP 17 zu erkennen, welche die sehr unterschiedliche katalytische Wirkung erklären würde.

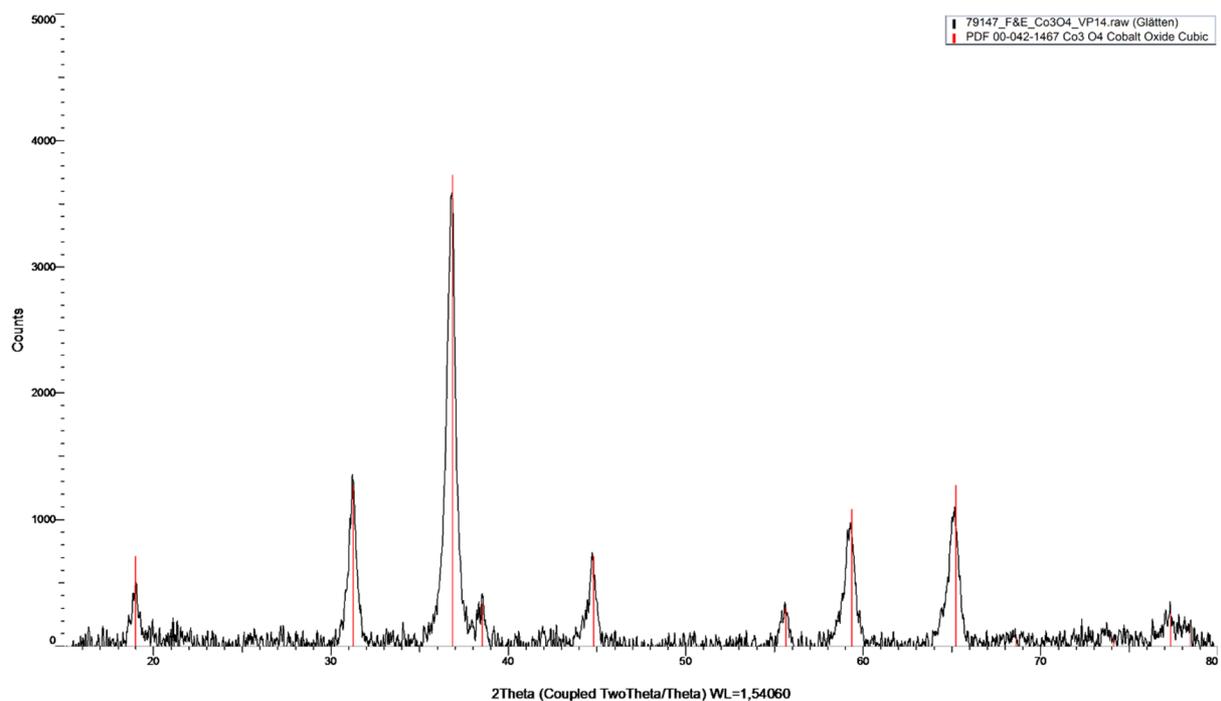


Abbildung 5 Röntgendiffraktogramm der undotierten Kobaltoxidprobe VP14.

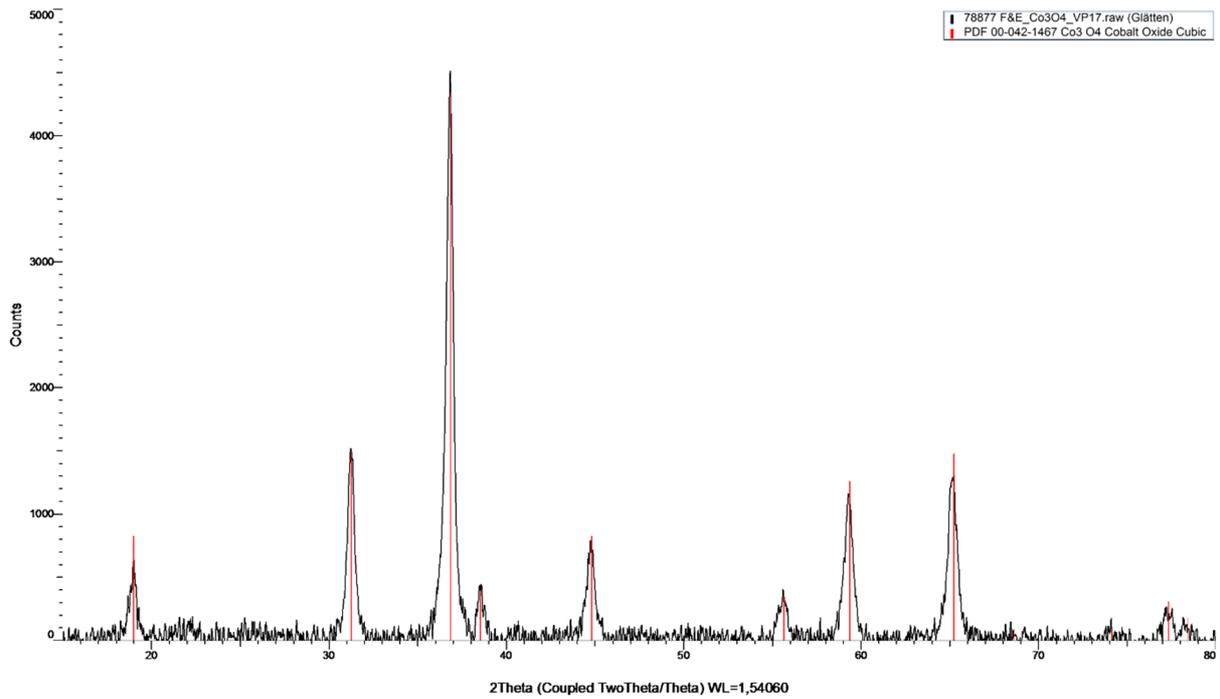


Abbildung 6 Röntgendiffraktogramm der Kobaltoxidprobe VP17 mit 0,8 at.% Zn.

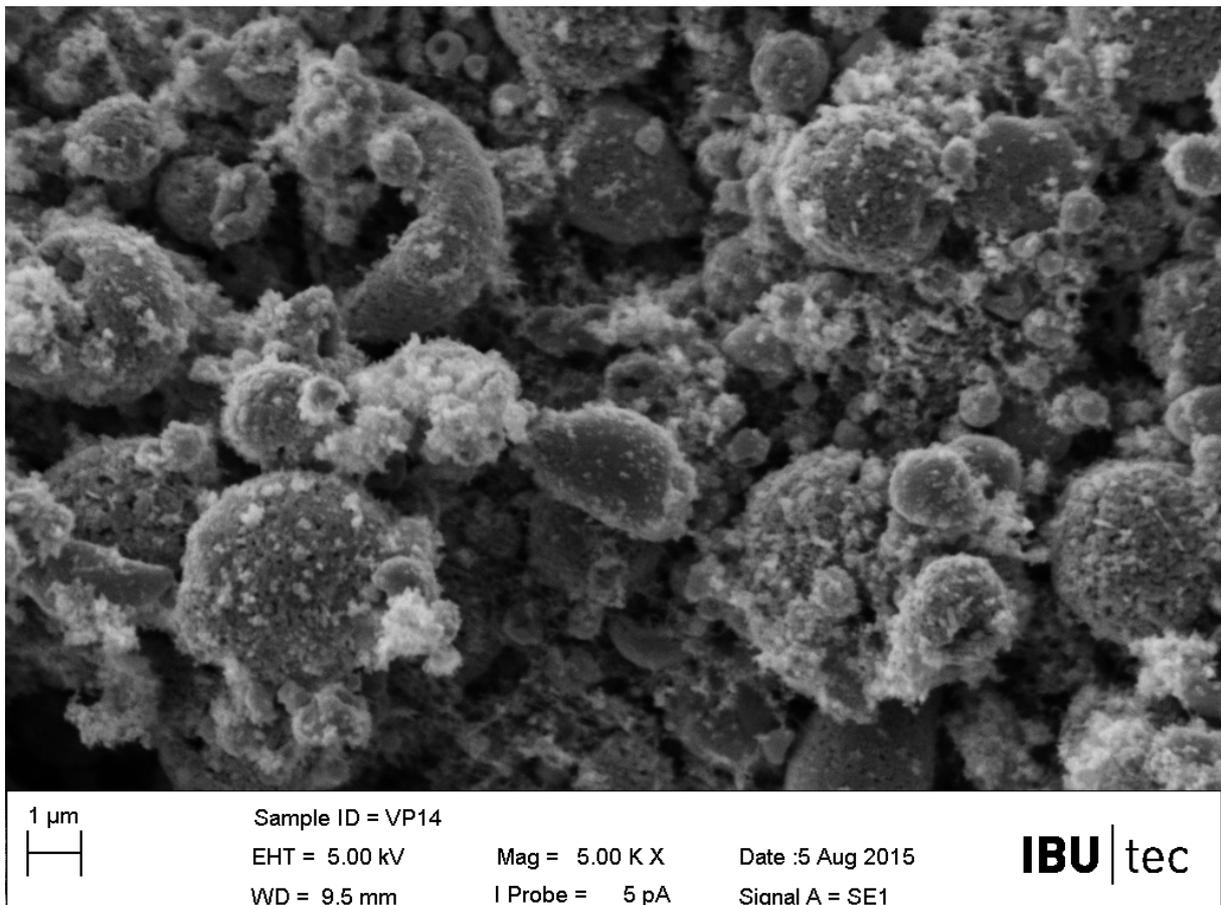


Abbildung 7 REM - Aufnahme von VP14 (0,00 at.% Zn).

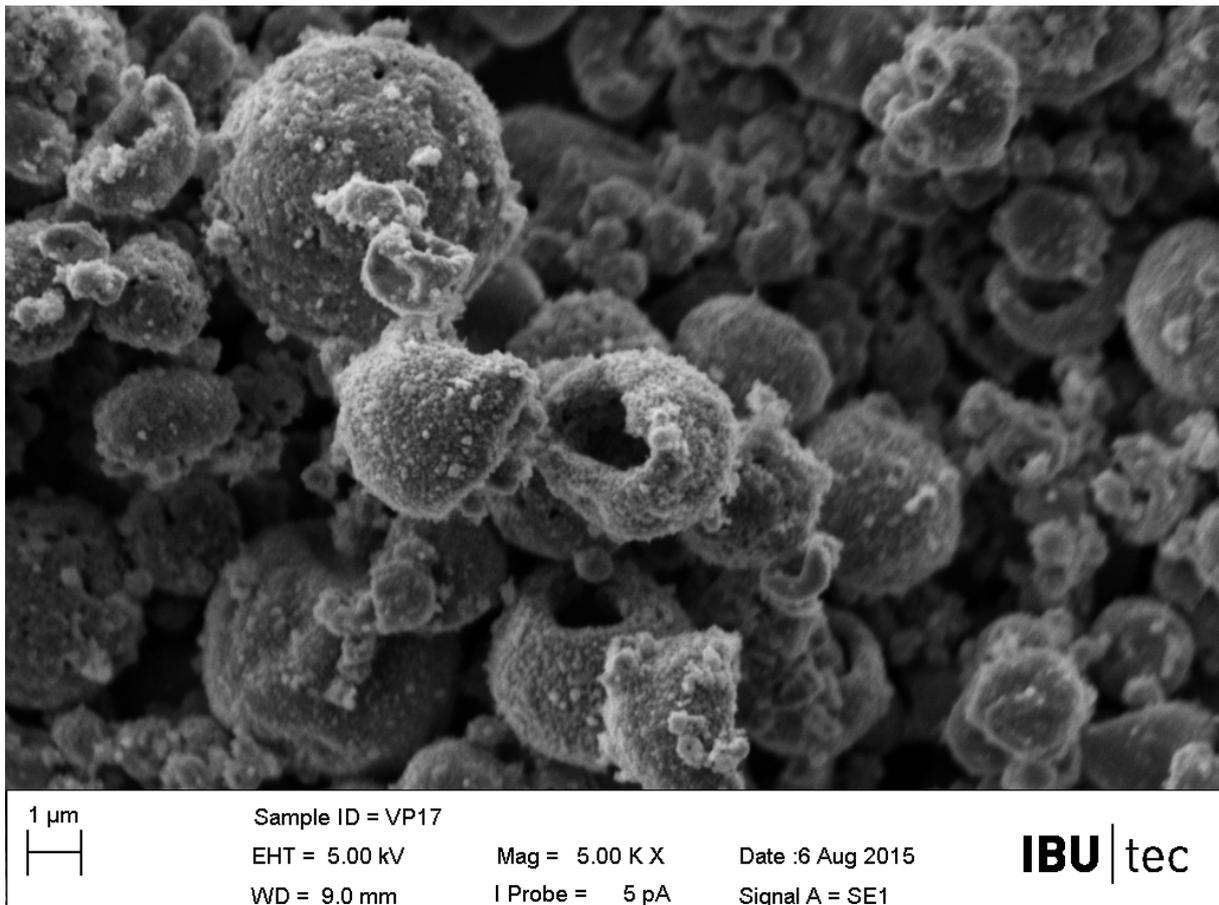


Abbildung 8 REM - Aufnahme von VP17 (0,80 at.% Zn).

Bei einer Dotierungsmenge $< 0,80$ at.% Zink ergibt sich jedoch zunächst eine Verringerung von LOT und T_{Umax} für steigende Zinkgehalte im Produkt. Allerdings sinkt dabei auch der maximale Umsatz von 100 % auf knapp unter 90 % ab. Die positiven Ergebnisse aus dem ersten Zink-Versuch konnte in einem späteren Reproduktionsversuch unter gleichen Versuchsbedingungen leider nicht bestätigt werden, auch wenn der Umsatz der reproduzierten Probe diesmal bei 100 % lag.

Bei den näheren Untersuchungen mittels XRD und REM ließen sich keine Unterschiede ausmachen. Stellvertretend für alle Proben zeigt Abbildung 9 ein Übersichtsbild bei 100-facher Vergrößerung. Das Bild zeigt ein weitestgehend homogenes Pulver, in dem lediglich ein größeres Aggregat zu sehen ist. Diese Aggregate zeigen sich vereinzelt in den REM-Aufnahmen, dabei handelt es sich vermutlich um Material, welche für eine längere Zeitspanne an der heißen Wandung des Reaktionsraums anhaftete, dort wachsen konnte und sich später löste.

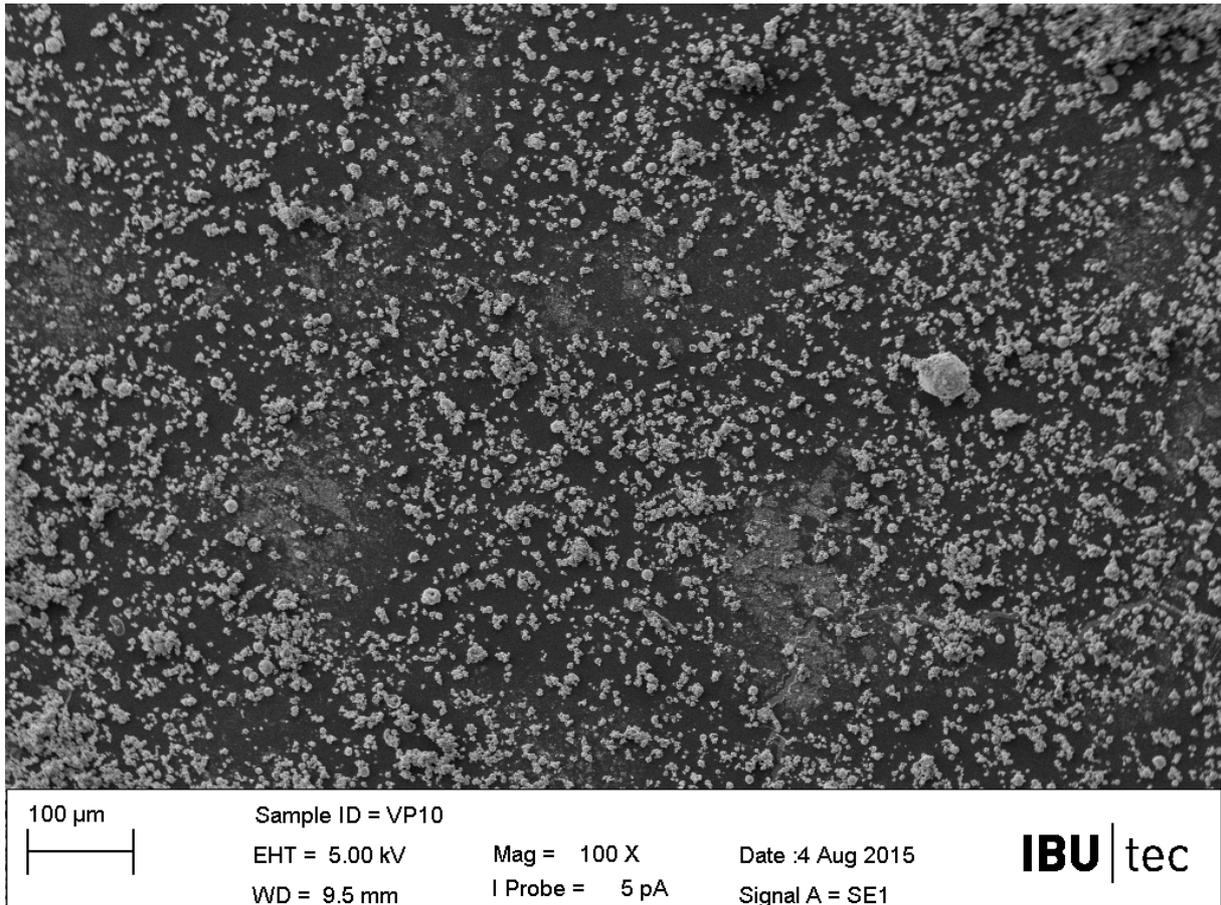


Abbildung 9 REM - Übersichtsaufnahme von VP10.

Bei 7.000- bzw. 80.000-facher Vergrößerung, wie in den Abbildung 10 und Abbildung 11, kann man die agglomerierten Kobaltoxidpartikel erkennen, welche eine unregelmäßige Struktur ausbilden und damit eine größere Oberfläche für die heterogene Katalyse erzeugen.

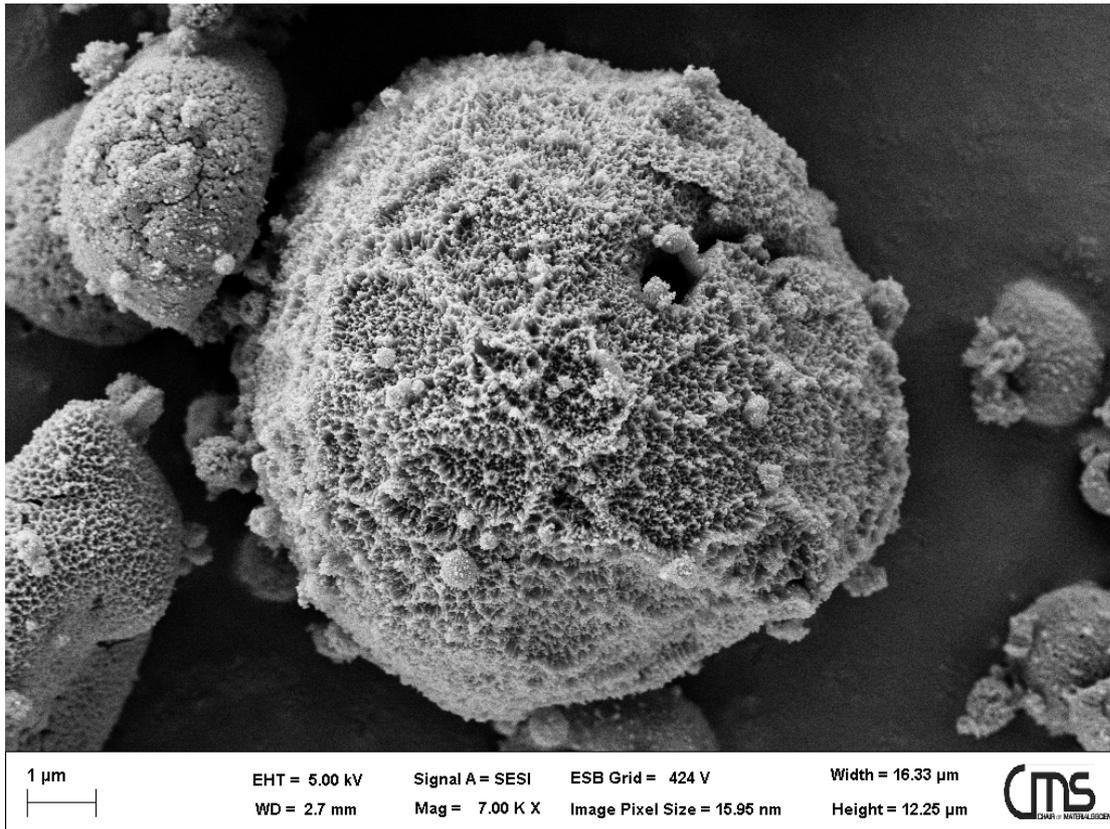


Abbildung 10 REM - Aufnahme von VP10 bei 7.000-facher Vergrößerung.

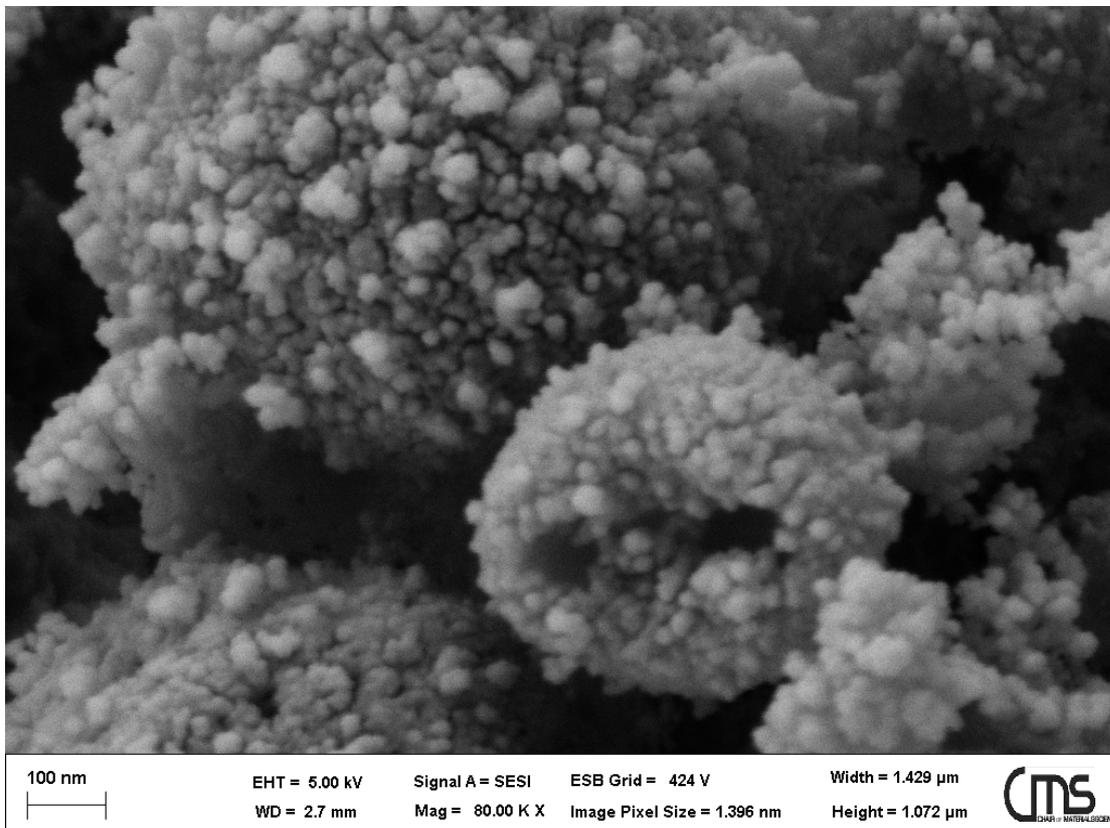


Abbildung 11 REM - Aufnahme von VP10 bei 80.000-facher Vergrößerung.

2. Arbeitspaket 2: Herstellung und Charakterisierung von Modellsubstanzen auf Basis von Kobaltoxid mit Dotierung von Cer

2.1. Dotierung des Kobaltoxids mit Ceroxid

Ausgehend von den Versuchsergebnissen aus dem ersten Arbeitspaket wurden in AP 2 Versuche zur Herstellung von Cer-dotierten Kobaltoxiden durchgeführt. Wie bereits bei den Versuchen mit Zink wurde auch im zweiten Arbeitspaket auf eine Lösung als Ausgangsmaterial für die Partikelherstellung im PR gesetzt. Als Cer-haltiger Rohstoff wurde eine ca. 10 %ige Cernitrat-Lösung ausgewählt, die der Kobaltnitrat-Lösung zugesetzt wurde. Daraus ergaben sich Cer-Konzentrationen im Produkt von 0,15 at.%; 0,35 at.%; 0,50 at.% bis hin zu 0,80 at.%.

Die Prozessparameter im Pulsationsreaktor wurden analog den Zink-Versuchen wie folgt eingestellt:

- Aufgabemenge: 10 l/h
- Temperatur: 500 °C
- Verweilzeit: lang

Die erzielten Ergebnisse sind folgend in Tabelle 7 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 7 Spezifische Oberfläche und Nitrat-Restgehalt bei unterschiedlichen Cer-Dotierungsmengen.

Konzentration an Ce [at.%]		500 °C / lange Verweilzeit	
		BET [m ² /g]	Restnitrat [%]
0,0	VP10	31	0,72
0,15	VP20	43	1,27
0,35	VP21	48	1,63
0,50	VP22	52	2,00
0,80	VP23	57	2,62

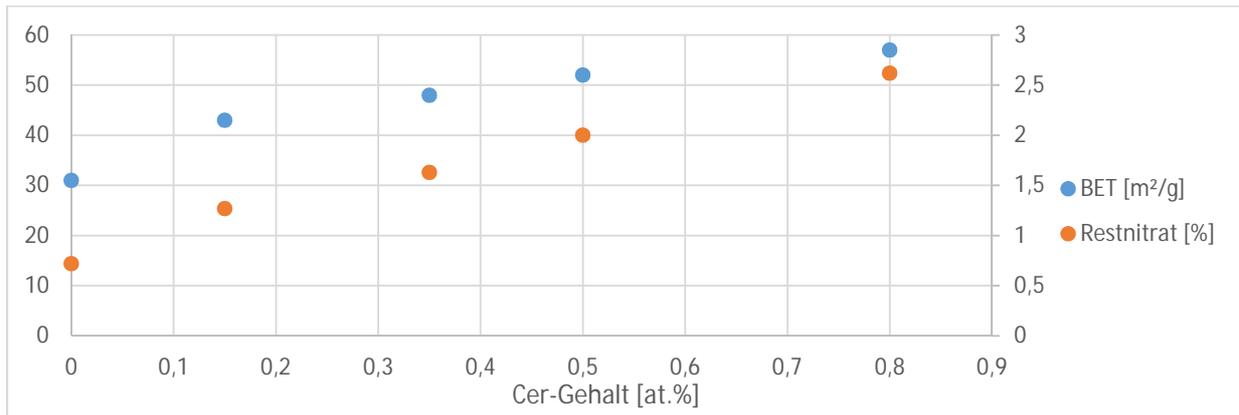


Abbildung 12 BET und Restnitrat in Abhängigkeit des Cer-Gehalts in der Ausgangslösung.

Anhand von Abbildung 12 ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem Cer-Gehalt eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Kobaltoxids erfolgt. So steigt der mittels Stickstoffphysiosorption gemessene Wert von 31 m²/g bei undotiertem Material auf 43 m²/g bei 0,15 at.% Cer bis hin zu 57 m²/g bei 0,80 at.% Cer. Durch die Zugabe von Cernitrat-Lösung zur Kobaltnitrat-Lösung erhöht sich der Nitratgehalt im Ausgangsmaterial mit steigendem Cer-Gehalt, was sich in der gemessenen Menge an Nitratresten im Produkt zeigt.

Die Untersuchung der Cer-dotierten Kobaltoxidproben mittels XRD zeigen für die Proben VP20 bis VP22 keine Auffälligkeiten, auch hier bildete sich vorrangig das kubische Kobaltoxid aus. Das Röntgendiffraktogramm der Probe VP23 weist einen zusätzlichen, breiten Reflex bei einem 2 Theta-Wert von 29° auf (siehe Abbildung 13). Bei diesem Peak könnte es sich um Cer(IV)-oxid handeln.

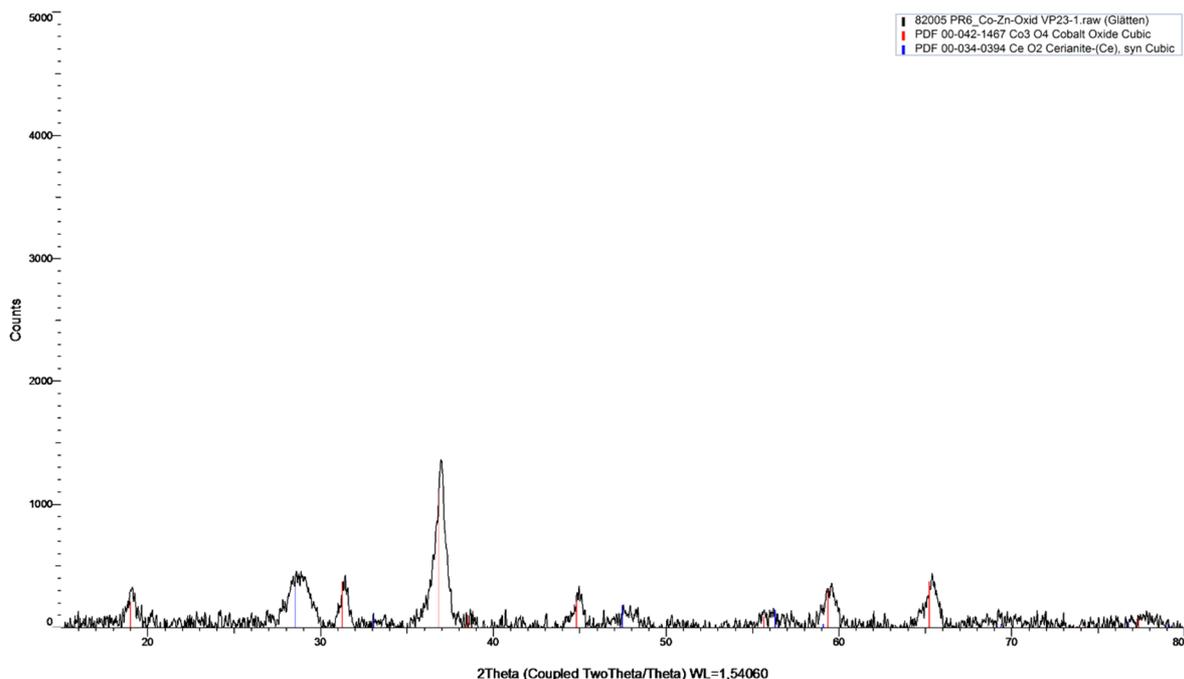


Abbildung 13 Röntgendiffraktogramm der Cer-dotierten Kobaltoxidprobe VP23.

Bei der Betrachtung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen, wie in Abbildung 14, sind keine Auffälligkeiten in der Morphologie der entstandenen Partikel bzw. Agglomerate zu beobachten.

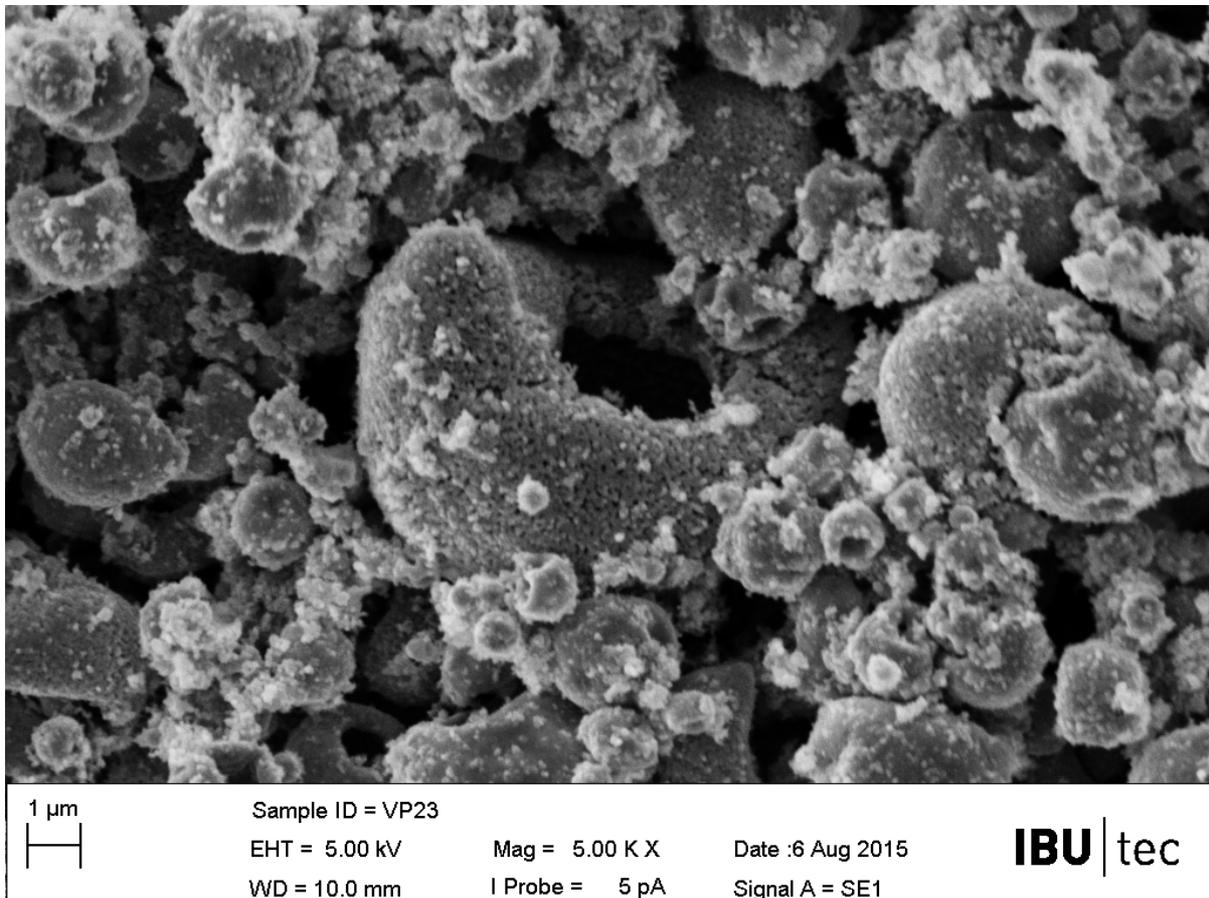


Abbildung 14 REM - Aufnahme von VP23 (0,80 at.% Ce).

2.2. Analyse der katalytischen Wirkung

Auch die Cer-dotierten Proben wurden am Institut für Technische Chemie an der Universität Leipzig auf ihre katalytische Wirksamkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8 Katalytische Wirksamkeit der Cer-dotierten Kobaltoxidproben.

Versuchspunkt	Ce-Dotierung [at.%]	LOT [°C]	Max. Umsatz	T _{Umax} [°C]
VP10	0,00	250	100 %	361
VP18	0,00	263	100 %	328
VP20	0,15	262	100 %	409
VP21	0,35	259	100 %	360
VP22	0,50	261	100 %	385
VP23	0,80	261	100 %	378

Anders als die steigende spezifische Oberfläche aus Tabelle 7 vermuten lässt, sinkt die LOT mit steigendem Cer-Gehalt nicht ab und die Temperatur des maximalen Umsatzes scheint durch den Einsatz von Cer sogar noch zu steigen. Das heißt, die Ergebnisse aus Tabelle 8 zeigen keinen positiven, sondern eher einen negativen Einfluss von Cer-Dotierungen auf die katalytische Wirkung von Kobaltoxid.

2.3. Vergleich zwischen Zink- und Cer-Dotierung

In dieser Zusammenfassung sollen die Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Dotierungselementen erreicht werden konnten, miteinander verglichen werden. Zunächst sind in Tabelle 9 die Werte der spezifischen Oberfläche und der Menge an Restnitrat gegenübergestellt.

Tabelle 9 Vergleich von Zink- und Cer-Dotierung bezüglich spezifischer Oberfläche und Restnitratmenge.

Dotierungsanteil [at.%]	Zink		Cer	
	BET [m ² /g]	Restnitrat [%]	BET [m ² /g]	Restnitrat [%]
0,15	32	0,76	43	1,27
0,35	31	0,84	48	1,63
0,50	33	0,92	52	2,00
0,80	38	1,05	57	2,62

Die Werte in Tabelle 9 zeigen, dass durch den Zusatz von Cer eine 100 %ige Erhöhung der Nitratrückstände im Cer-dotierten Kobaltoxid im Vergleich zu der Zugabe der gleichen Dotierungsmenge Zinks erfolgt. Zudem ist die erzeugte spezifische Oberfläche beim Einsatz von Cernitrat deutlich höher. Durch fehlende signifikante Unterschiede in den REM-Bildern der unterschiedlichen Proben drängt sich die Vermutung auf, dass die höhere Oberfläche durch das Vorhandensein der Nitratrete zustande kommt.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der katalytischen Wirksamkeit miteinander verglichen.

Tabelle 10 Vergleich von Zink- und Cer-Dotierung bezüglich LOT und T_{Umax}.

Dotierungsanteil [at.%]	Zink		Cer	
	LOT [°C]	T _{Umax} [°C]	LOT [°C]	T _{Umax} [°C]
0,15	242	320	262	409
0,35	240	313	259	360
0,50	229	313	261	385
0,80	262	347	261	378

Anhand der Werte ist zu sehen, dass die höhere spezifische Oberfläche der Cer-Proben keinen positiven Einfluss auf die LOT oder die T_{Umax} hat. Dies bestätigt die Vermutung, dass es sich bei der hohen Oberfläche um Rückstände nicht umgesetzter Ausgangsstoffe handelt. Diese Nitratrückstände vergrößern zwar die gemessene Oberfläche, sind aber katalytisch unwirksam. Dies zeigt sich vor allem in der Temperatur des maximalen Umsatzes, die bei den Cer-dotierten Proben deutlich höher liegt, als bei Zink-dotierten Proben.

3. Arbeitspaket 3: Aufbau einer Messvorrichtung zur Messung der katalytischen Aktivität von Pulvern

Zum Zeitpunkt der Antragsstellung im Jahr 2013 gab es eine große Nachfrage für den, im Projekt zu erforschenden, Katalysator auf Kobaltoxid-Basis zur Oxidation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Temperaturen. Im Laufe des Jahres 2014 reduzierte sich der Bedarf des Marktes gegenüber der IBU-tec an einem solchen Katalysator jedoch deutlich, weshalb eine Weiterentwicklung des Kobaltoxids bis zur Marktreife seitens IBU-tec nicht weiter angedacht ist. Dementsprechend bestand für den Aufbau eines Katalysatorteststandes, wie er im Projekt geplant war, kein Bedarf. Aus diesem Grund wurde im Jahr 2014 von der IBU-tec ein Antrag auf Änderung des Projektes gestellt, welchem seitens der DBU mit dem Schreiben von Dr. Schwake vom 21.11.2014 stattgegeben wurde.

Bis zu diesem Zeitpunkt war die Planung der IBU-tec soweit fortgeschritten, dass man sich dazu entschied einen Teststand nach Vorbild des Instituts für Technische Chemie in Leipzig aufzubauen, um die Messwerte später auch entsprechend vergleichen zu können. Es wurden bereits Angebote für die entsprechenden Anlagenteile eingeholt und mit der Standortplanung für den Teststand begonnen.

Fazit

Ziel des Projekts war es, den Einfluss der Pulsationsreaktor-Technologie auf die katalytischen Eigenschaften von Kobaltoxid mit unterschiedlichen Dotierungen zu ermitteln. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich aufgrund des Einsatzes dieser Technologie die Light-Off-Temperatur und die Temperatur des maximalen Umsatzes gegenüber eines Referenzmaterials deutlich verringern lassen. Aufgrund dessen kann im industriellen Einsatz viel Energie gespart werden.

Durch Variation der Prozessparameter konnten die Eigenschaften jedoch nicht im gewünschten Ausmaß verbessert werden. Auch der Einsatz der Dotierungselemente Zink und Cer brachte nicht die erdachte Verbesserung. Die Zielparameter von $LOT < 200 \text{ °C}$ und $T_{Umax} < 300 \text{ °C}$ wurden verfehlt.

Die gegenüber dem Referenzmaterial erreichte Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Modellschubstanz Kobaltoxid ist somit auf die Rohstoffauswahl und die Verarbeitung in der pulsierenden Flamme zurückzuführen.

Da sich im Laufe des Jahres 2014 der Bedarf des Marktes gegenüber der IBU-tec an einem solchen Katalysator jedoch deutlich reduzierte, ist eine Weiterentwicklung des Kobaltoxids bis zur Marktreife seitens IBU-tec nicht weiter angedacht.

Auch wenn die angestrebte Entwicklung des Kobaltoxids als Katalysator für die Zersetzung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe nicht erreicht werden konnte, so konnte die IBU-tec im Rahmen dieses Forschungsprojektes ihren Wissensstand bezüglich des PR-Verfahrens weiter verbessern. Das tiefere Verständnis für dieses Verfahren wird sich positiv auf das Dienstleistungsgeschäft der IBU-tec auswirken, welches hauptsächlich auf die Herstellung katalytischer Pulver für verschiedene Anwendungen abzielt.

Durch die im Projekt erworbenen Kenntnisse können somit Arbeitsplätze nicht nur gesichert, sondern langfristig ausgebaut werden. Durch die Verbesserung von bestehenden Katalysator-Systemen und die Herstellung von neuartigen Katalysatoren für bisher ungenutzte Anwendungsfelder im Rahmen des Dienstleistungsgeschäfts der IBU-tec können außerdem Umwelt und Ressourcen geschont werden.

Literaturverzeichnis

- [Sol07] SOLSONA, BENJAMIN, et al.: Complete oxidation of short chain alkanes using a nanocrystalline cobalt oxide catalyst. *Catalysis Letters*. 2007, 116, S. 116-121.
- [Liu09] LIU, QIAN, et al.: Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane. *Journal of Catalysis*. 2009, 263, S. 104-113.
- [Ing11] INGERA, MAREK, et al.: Laboratory and pilot scale synthesis, characterization and eactivity of multicomponent cobalt spinel catalyst for low temperature removal of N₂O from nitric acid plant tail gases. *Catalysis Today*. 2011, 176, S. 365-368.
- [Mok02] MOKHTAR , M., EL-SHOBAKY, H. G. und AHMED, A. S.: Surface and catalytic properties of Co₃O₄/Al₂O₃ as influenced by ZnO. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002, 203, S. 87-95.
- [Lio08] LIOTTA, L. F., et al.: Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄–CeO₂ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*. 2008, 347, S. 81-88.