

# Katalyse im AK Bensch: Hydrodesulfurierung (HDS) und Wasserstoffentwicklung

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Institut für Anorganische Chemie

F. Niefind, J. Djamil, W. Bensch

## Entwicklung von Katalysatoren zur Entschwefelung von Erdölprodukten (HDS-Katalyse)

- Bestandteile von Erdöl:
  - Metalle wie Nickel und Vanadium
  - Heteroatome wie Stickstoff und Sauerstoff
  - Schwefel in Form von Thiolen, Sulfiden, Disulfiden und Thiophenen
- Probleme bei Verbrennung von Schwefel:
  - Saurer Regen
  - Platinhaltige Fahrzeugkatalysatoren werden vergiftet

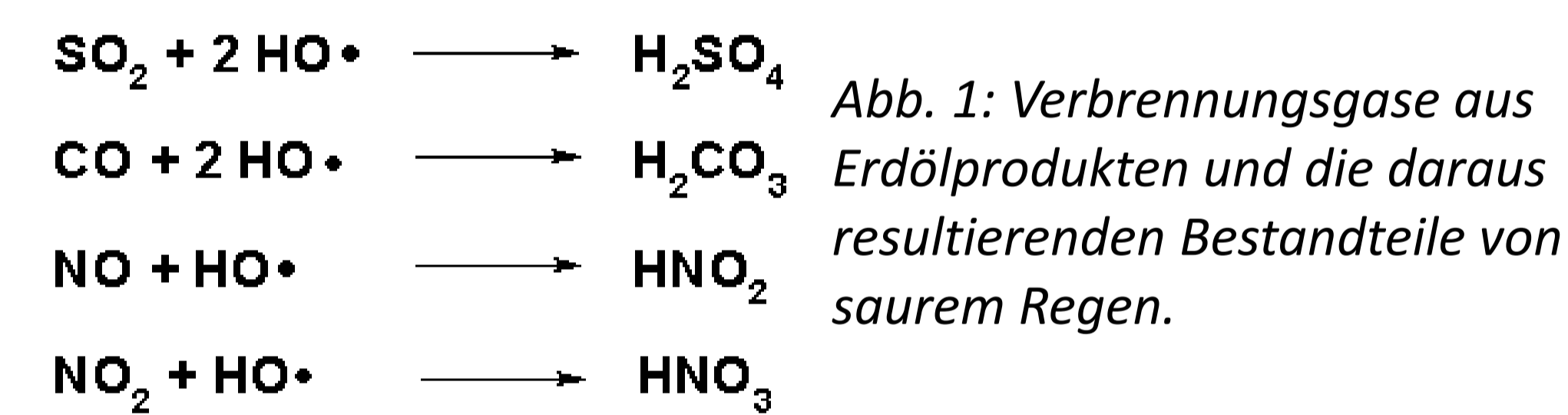
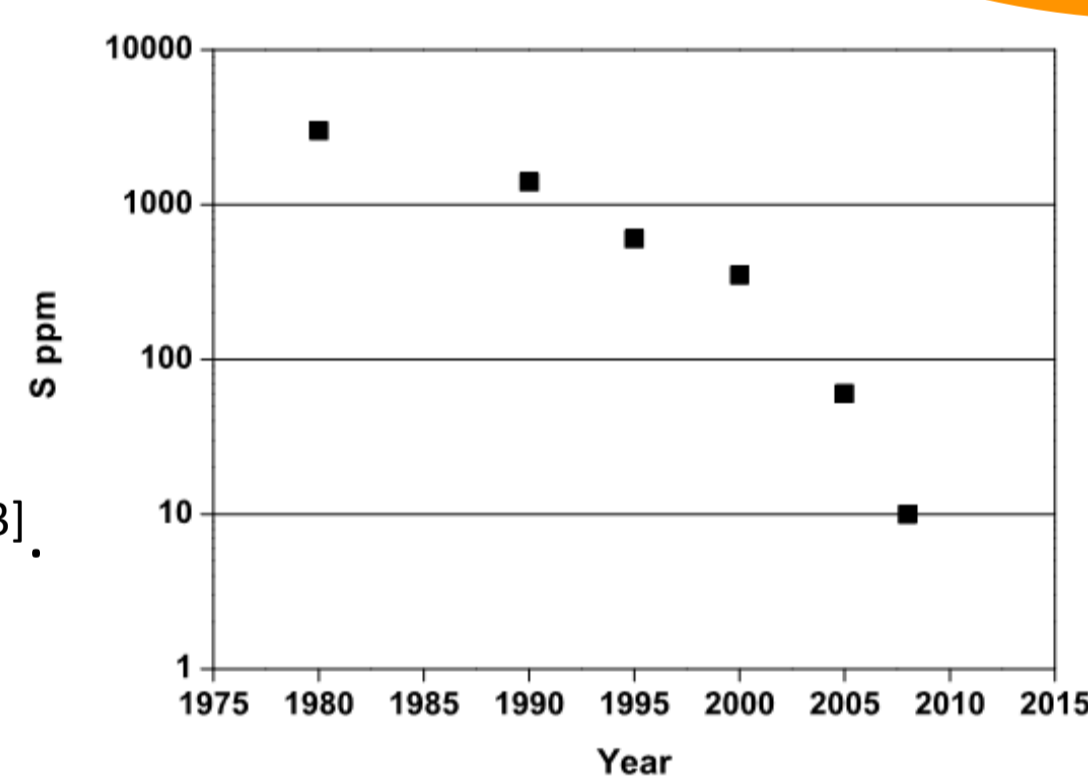


Abb. 1: Verbrennungsgase aus Erdölprodukten und die daraus resultierenden Bestandteile von saurem Regen.

- Gesetzliche Vorschriften bezüglich Dieselkraftstoff:
    - Seit 2007: max. 10 – 15 ppm S im Kraftstoff
    - Seit 2009: max. 10 ppm S im Kraftstoff
- „Ultra low sulfur diesel“



Abb. 2: Links: Erdöl<sup>[2]</sup>. Rechts: Gesetzlich erlaubter Schwefelgehalt in Diesel (EU) <sup>[3]</sup>.



- Forschung bezüglich HDS-Katalysatoren im Arbeitskreis Bensch (Katalysatoren zur Hydrodesulfurierung (HDS)):
  - MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> werden durch thermischen Abbau von ATM und ATT im Rahmen der „All-Sulfide-Route“ synthetisiert
  - Zusatz von Nickel- und Kobaltthiocarbamaten zur Synthese von ternären Katalysatoren wie Ni(Co)MoS<sub>2</sub> und Ni(Co)WS<sub>2</sub>
  - Die zugesetzten Übergangsmetalle verbessern durch ihren Promotoreffekt die katalytische Aktivität der Katalysatoren erheblich

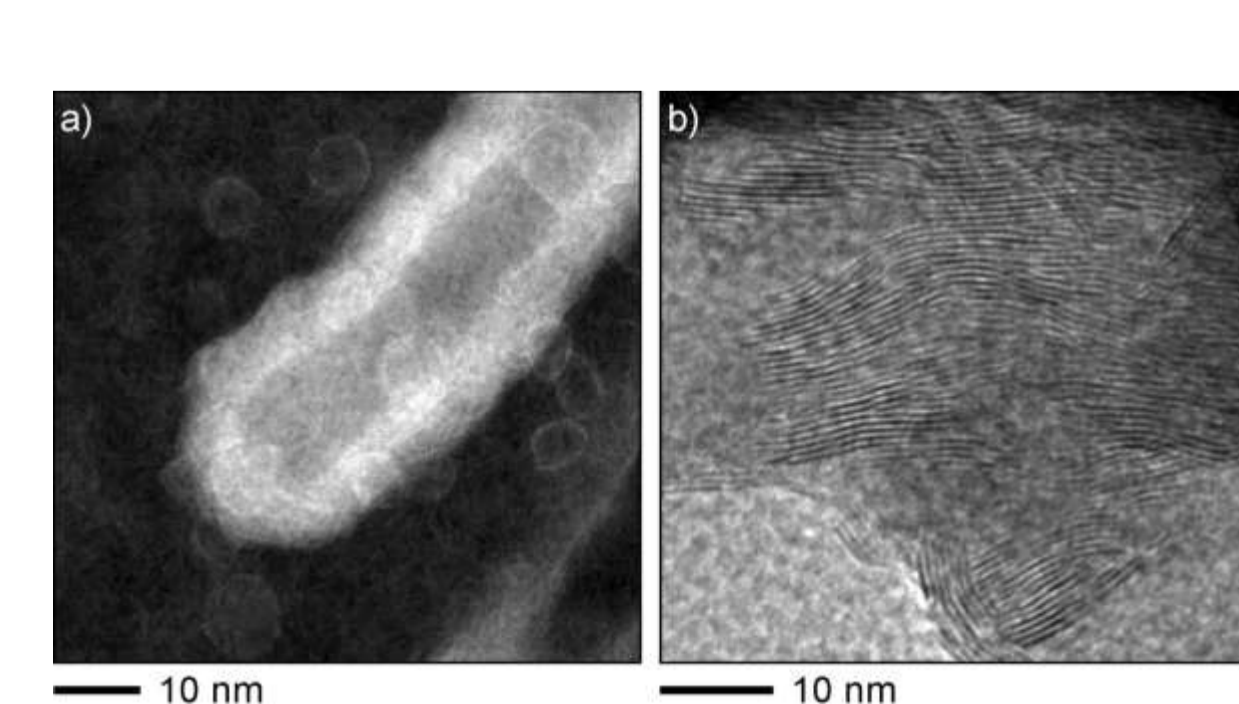
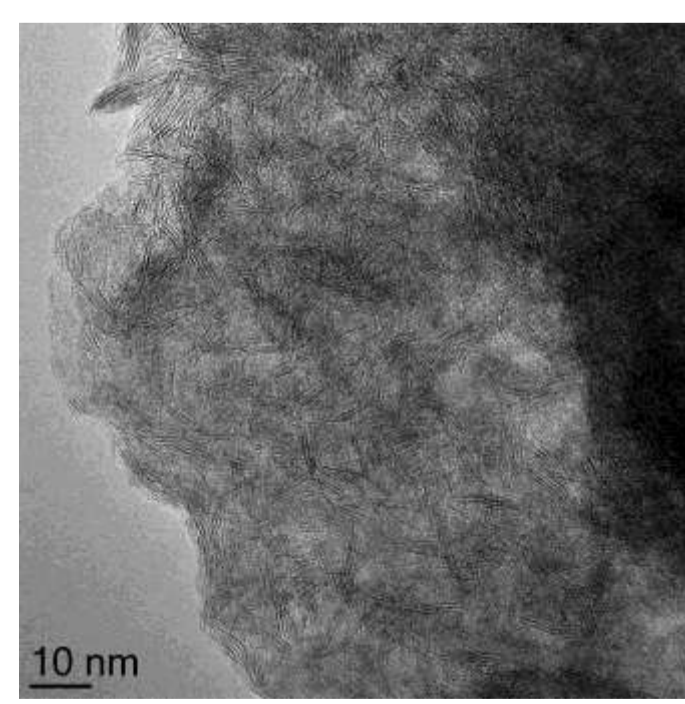
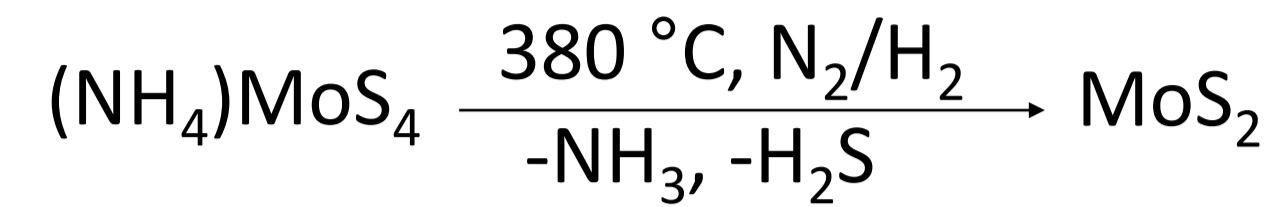


Abb. 3: TEM-Bilder von MoS<sub>2</sub>. Links: TEM-Bilder von unmodifiziertem MoS<sub>2</sub>. Rechts: TEM-Bild von CoMoS<sub>2</sub>.



## Molybdändisulfid und Wolframdisulfid: „All-Sulfide-Route“

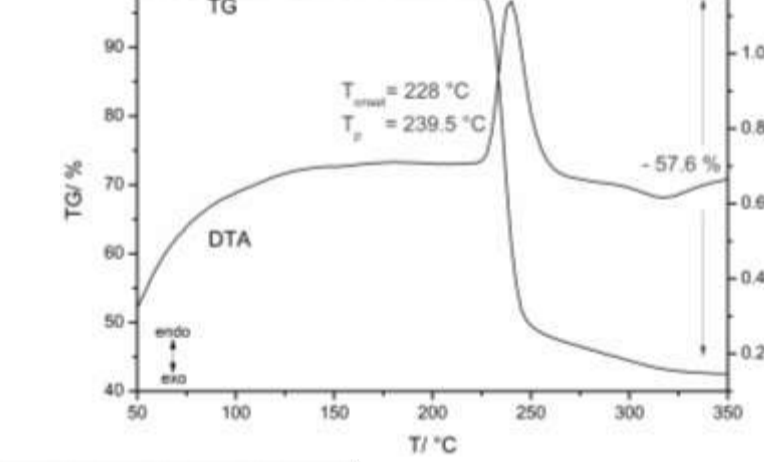
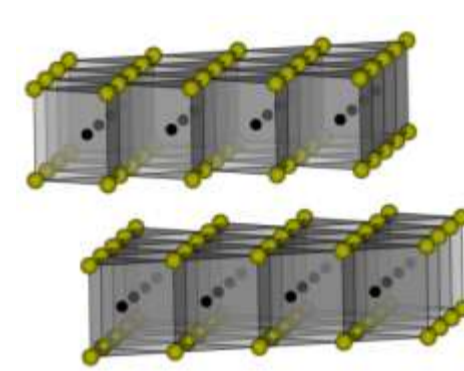
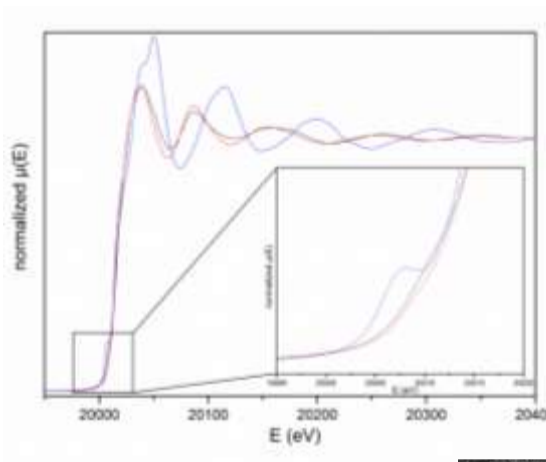
Synthese von MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> erfolgt über thermischen Abbau von Ammoniumthiomolybdat(wolframmat)



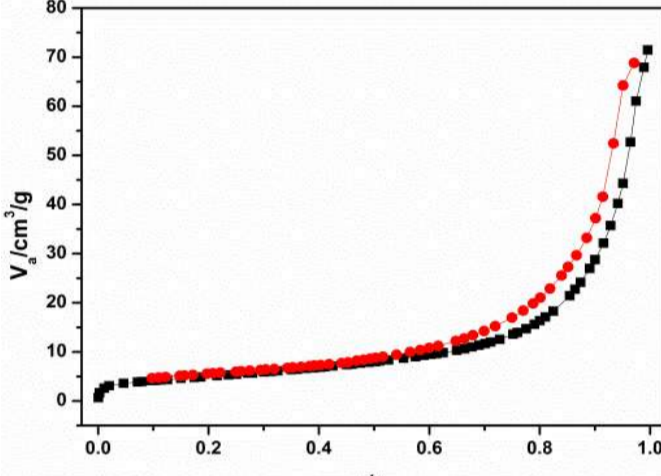
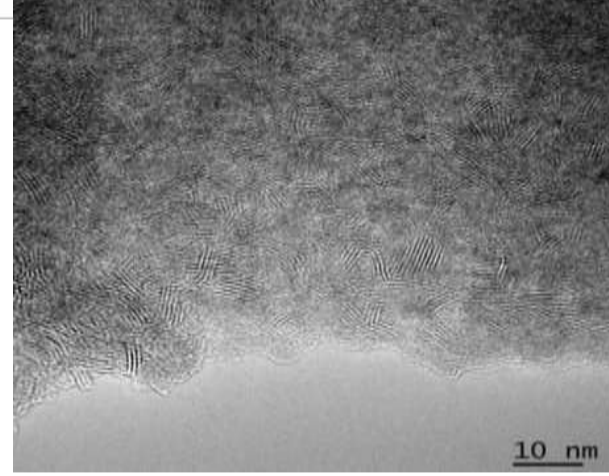
Diese als „All-Sulfide-Route“ im AK Bensch entwickelte Technik umgeht bewusst den synthetischen Einsatz der Übergangsmetall-oxide<sup>[1]</sup>

Die Syntheseprodukte werden direkt vor Ort oder mit Kooperationspartnern mit unter Zuhilfenahme modernster analytischer Methoden untersucht bzw. auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet

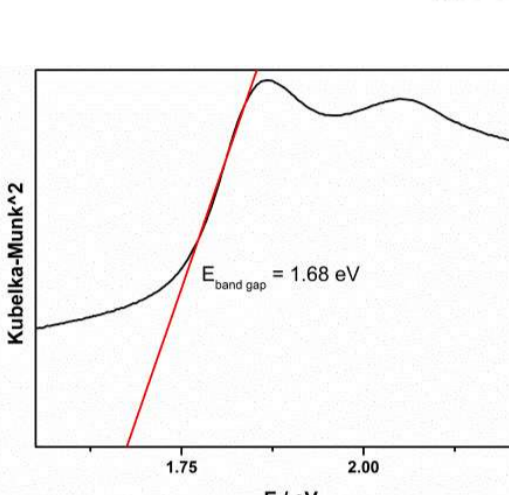
EXAFS



TEM



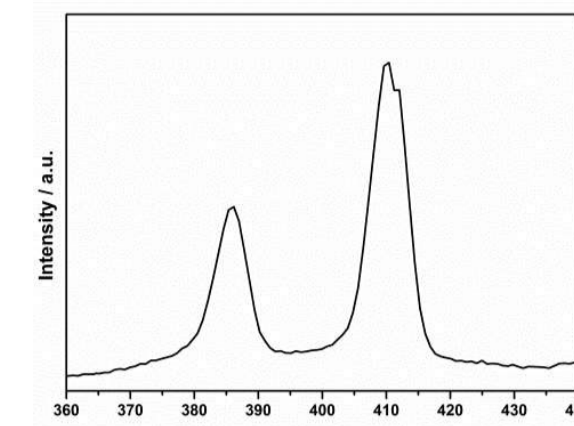
Sorption



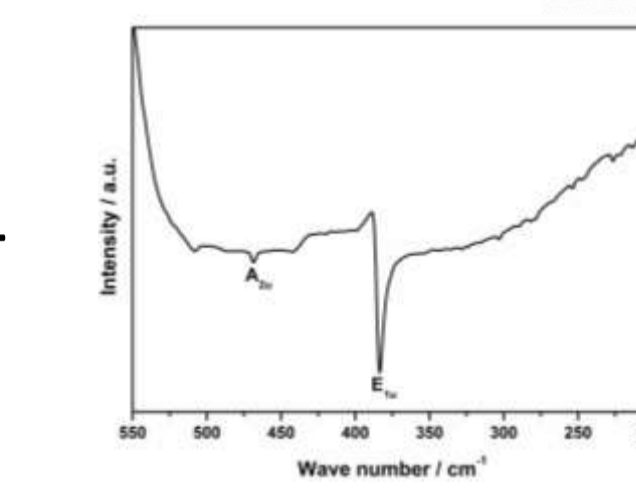
UV/Vis



DTA/TG



Raman



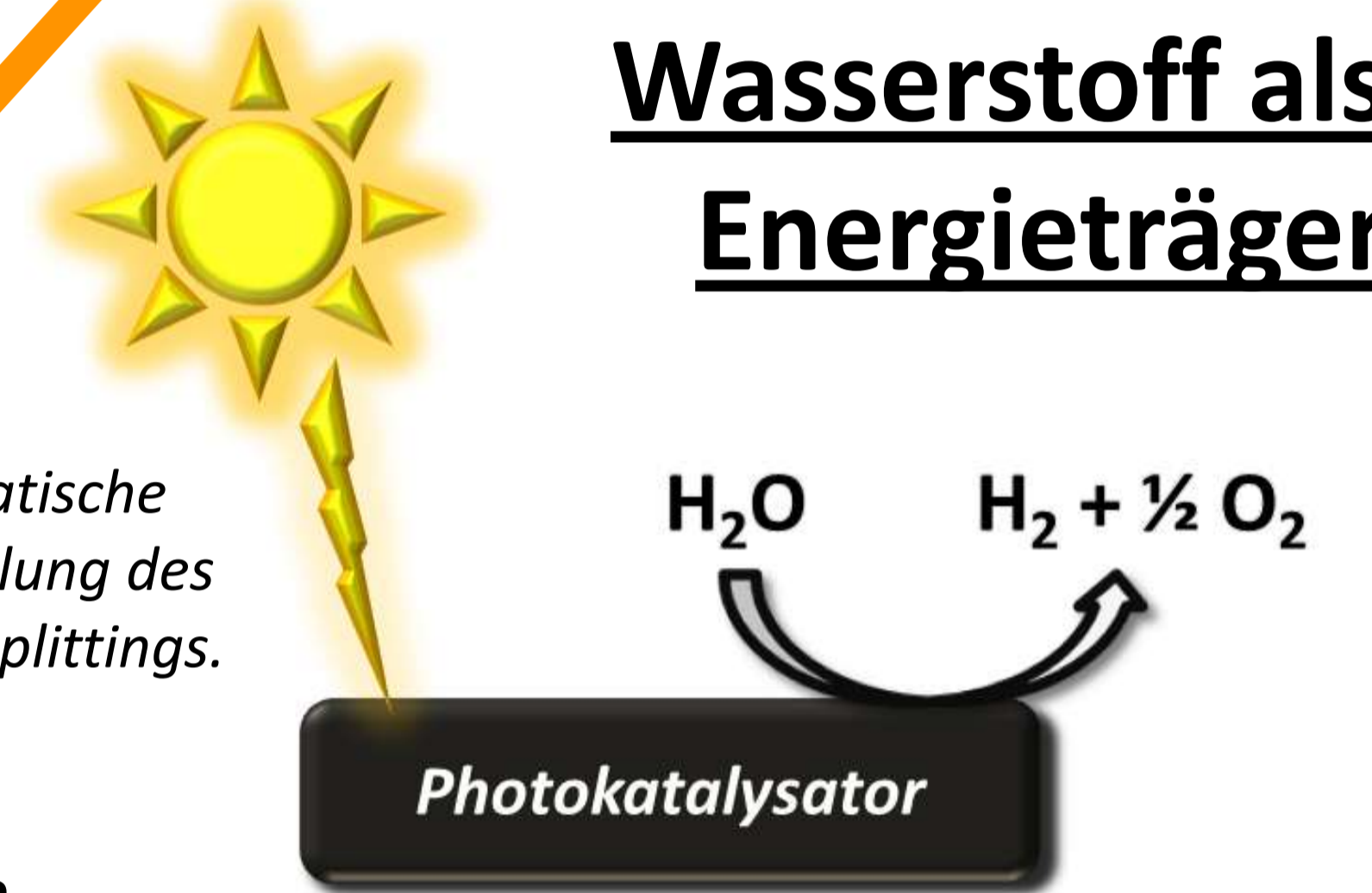
Infrarot Spektr.

Abb. 4: Illustration zu erneuerbaren Energien.<sup>[4]</sup>



## Photokatalysatoren zur Erzeugung von Wasserstoff als Energieträger

Abb. 5: Schematische Darstellung des Wassersplittings.



### Motivation

- Nachhaltige Energiewirtschaft
- CO<sub>2</sub>-freie Chemie
- Saubere Erzeugung von Wasserstoff
- Wasserstoff als sauberer Energieträger
- Wasser und Sonne als unerschöpfliche Quelle für die Bildung von Wasserstoff
- MoS<sub>2</sub>
  - Als HDS-Katalysator bereits bekannt<sup>[5]</sup>
  - Mo-Baustein als aktives Zentrum in der Stickstofffixierung (Biokompatibilität)<sup>[6]</sup>

### Projekte

- Synthese und Charakterisierung von Photokatalysatoren auf Basis von MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub>
    - Einlagerung von Fremdatomen (C, Co, Ni, Mn, Fe u.ä.) durch thermische Abbaureaktionen oder mechanisches Mischen
    - Einlagerung der Photokatalysatoren in poröse Netzwerke (SBA-15, Carbon Nanotubes u.ä.)
  - Das photokatalytische System
    - Lösungsmittelleffekte
    - pH-Wert-Abhängigkeiten
    - Alternative Hilfsreagenzien (Sensitizer, Protonen- und Elektronenquellen) oder deren Vermeidung
- aus einer Vielzahl von Variablen sollen Trends, Einflüsse und mögliche synergistische Effekte aufgedeckt werden

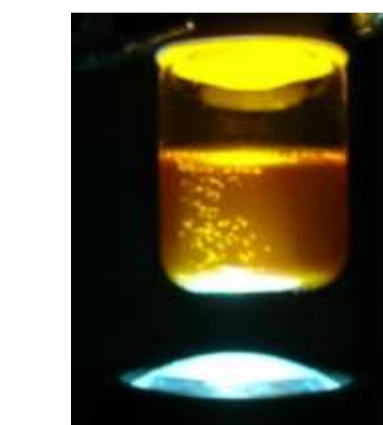


Abb. 6: Photokatalytisches Experiment.

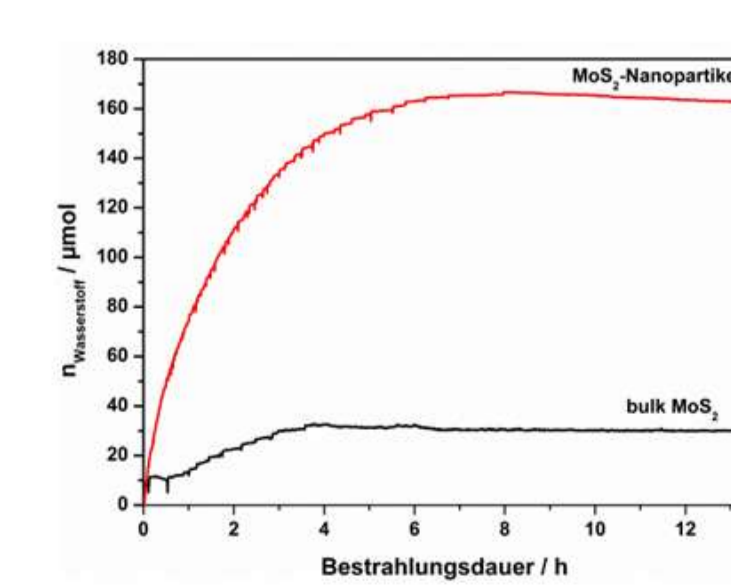
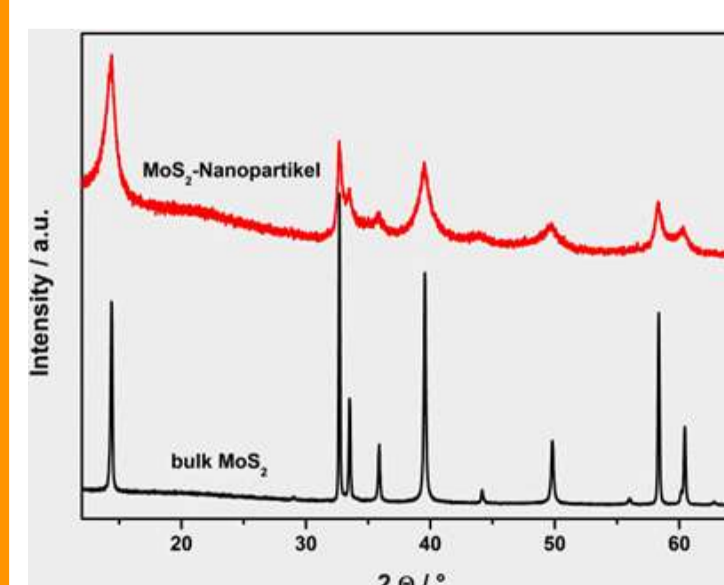


Abb. 7: Pulverdiffraktogramme (links) und photokatalytische Aktivität (rechts) von bulk und nanopartikulärem MoS<sub>2</sub>.

**Kontakt:**  
Prof. Dr. Wolfgang Bensch  
Institut für Anorganische Chemie  
Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel  
Tel.: +49 (0)431 880-2419  
wbensch@ac.uni-kiel.de

### Reference:

- Z.-D. Huang, W. Bensch, L. Kienle, S. Fuentes, Q. Alonso, C. Ornelas, *Catal. Lett.* **2009**, 127, 132-142.
- [http://www.welt.de/multimedia/archive/00880/erdoel\\_BM\\_Bayern\\_Du\\_880686p.jpg](http://www.welt.de/multimedia/archive/00880/erdoel_BM_Bayern_Du_880686p.jpg) (Stand 2012)
- F. L. Platenga, R. G. Leliveld, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 248, 1-7.
- A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253-278.
- W. Bensch, Z. D. Huang, A. Lotnyk, L. Kienle, S. Fuentes, J. Bocarando, G. Alonso, C. Ornelas, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, 323, 45-51.
- D. C. Rees, J. B. Howard, *Science* **2003**, 300, 929-931.

